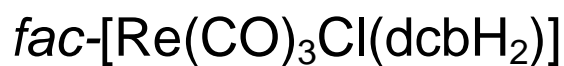


Síntese, caracterização e investigação fotofísica  
dos complexos de rênio(I):



dcbH<sub>2</sub>= ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina



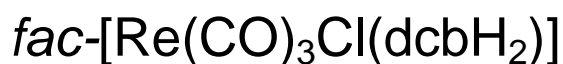
bpy = 2,2'-bipiridina

MICHELE CRISTINA NUNES

Santo André

2013

Síntese, caracterização e investigação fotofísica  
dos complexos de rênio(I):



dcbH<sub>2</sub>= ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina



bpy = 2,2'-bipiridina

MICHELE CRISTINA NUNES

Orientadora: Prof.(a) Dr.(a). Karina Passalacqua Morelli Frin

Monografia apresentada como  
requisito para obtenção do grau  
de bacharel em Química pela  
Universidade Federal do ABC.

Santo André

2013

## Resumo

Complexos de rênio(I) com ligantes polipiridínicos,  $fac-[Re(CO)_3(NN)L]^{0/n+}$ , em que NN = ligantes polipiridínicos e L = Cl, piridinas e derivados, entre outros, podem ser sintetizados em laboratório, devido sua facilidade de síntese, estabilidade e características de emissão e absorção. Devido à suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas estes compostos podem ser aplicados como sondas moleculares para células, íons, pequenas moléculas e biomoléculas, como DNA. A grande limitação da aplicação deste tipo de complexo como sondas moleculares é a baixa solubilidade dos mesmos em meio aquoso, fato este que contribuiu para o desenvolvimento da área.

O objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização e investigação fotofísica dos complexos  $fac-[ReCl(CO)_3(dcbH_2)]$  e  $fac-[ReCl(CO)_3(bpy)]$ , em que  $dcbH_2$  = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e  $bpy$  = 2,2'-bipiridina.

A síntese foi realizada por meio de refluxo em xileno a partir do sal comercial de rênio(I)  $[ReCl(CO)_5]$ , ao qual serão adicionados os ligantes  $dcbH_2$  = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e  $bpy$  = 2,2'-bipiridina, até a formação de um precipitado e mudança da coloração do meio para alaranjado, posteriormente foi efetuada a purificação dos mesmos através de recristalização em diferentes solventes. A caracterização dos complexos escolhidos foi efetuada por meio de técnicas de espectroscopia na região do UV-VIS e a investigação fotofísica com estudos de emissão em meio líquido utilizando etanol como solvente.

Os dois complexos apresentaram bandas de absorção na região 300 nm atribuídas às transições intraligante (IL) características das polipiridinas e bandas na região 350 - 400 nm atribuídas à transferência de carga metal para o ligante (MLCT). Os espectros de emissão mostraram bandas largas não estruturadas associadas à desativação do estado excitado  $^3MLCT$ , característico dos complexos polipiridínicos de rênio(I). Comparando os máximos de emissão dos compostos foi observado um deslocamento batocrômico que pode estar associado à estabilização do estado MLCT pelos grupos ácidos carboxílico do composto  $fac-[ReCl(CO)_3(dcbH_2)]$ . O rendimento quântico obtido para os compostos foi baixo, evidenciando que a desativação do estado excitado é preferencialmente realizada pelo decaimento não radiativo.

# Sumário

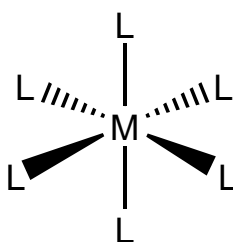
1. Introdução .....	3
2. Objetivos .....	6
3. Metodologia.....	7
3.1. Aparelhagens experimentais .....	7
3.1.1. Espectros na região do UV-Visível (200-800nm) .....	7
3.1.2. Espectros de emissão .....	7
3.2. Preparação e purificação dos complexos .....	8
3.2.1. Síntese do complexo <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(dcbH <sub>2</sub> )] .....	8
3.2.2. Purificação do complexo <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(dcbH <sub>2</sub> )].....	8
3.2.3. Síntese do complexo <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(bpy)] .....	8
3.2.4. Purificação do complexo <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(bpy)].....	9
3.3. Caracterização dos complexos.....	9
3.3.1. Determinação do rendimento quântico de emissão dos compostos <i>fac</i> - [Re(CO) <sub>3</sub> Cl(dcbH <sub>2</sub> )] e <i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(bpy)] .....	9
4. Resultados e discussão .....	11
4.1. Caracterização por UV-vis.....	11
4.2. Propriedades Fotofísicas .....	12
4.3. Rendimento quântico de emissão .....	14
5. Conclusões .....	17
6. Referências Bibliográficas.....	18
7. Assinaturas .....	19

# 1. Introdução

Compostos de coordenação são estruturas químicas constituídas por um átomo ou íon central de metal de transição que por meio de ligações coordenadas ligam-se outras estruturas ao seu redor [1], podendo ser outros íons (metálicos ou não) ou até mesmo estruturas mais complexas (orgânicas ou inorgânicas).

As estruturas que se ligam aos metais são chamadas de ligantes. As propriedades de um composto de coordenação estão intrinsecamente relacionadas aos ligantes e ao metal que o compõe. Cada ligante em um complexo tem pelo menos um par de elétrons disponíveis com o qual ele se liga ao átomo central interagindo organizadamente, este processo de ligação é conhecido como coordenação. [1]

Os orbitais moleculares de um composto de coordenação são formados pela interação entre os orbitais do ligante e os orbitais do átomo central, segundo a teoria do orbital molecular. Os elétrons são distribuídos no orbital molecular de acordo com as mesmas regras utilizadas para orbitais atômicos, princípio de exclusão de Pauling e regra de Hund. [2]



**Figura 1:** Esquema de composto coordenado, onde M = metal e L= ligante.

Dentre os metais passíveis de coordenação estão o rênio e o rutênio, que vêm sendo utilizados como centro metálico para muitos complexos tendo como ligantes polipiridinas, outros derivados piridínicos ou outras funções orgânicas.

Os complexos de polipiridínicos de rênio(I) têm sido estudados devido suas propriedades fotoluminescentes, propriedades fotocatalíticas, reatividade do estado excitado e facilidade de síntese. [3, 4] Suas propriedades fotoluminescentes estão associadas às transições de carga que ocorrem nos orbitais moleculares.

Para os compostos polipiridínicos de rênio(I) e tema desta monografia, se faz mais importante a transferência de carga conhecida como MLCT (Metal Ligand Charge Transfer) onde ocorre a migração do elétron entre os orbitais que são predominantes do metal para orbitais predominantes do ligante. [5] A transição MLCT é afetada por diversos fatores como o tipo do ligante e número de oxidação do centro metálico.

Os orbitais tipo  $\pi$  proveniente das bipyridinas interagem com os orbitais  $d$  do rênio, formando novos orbitais (um orbital ligante com caráter majoritariamente do metal e um antiligante com caráter majoritariamente do ligante) que devido sua diferença energética possibilitam ao elétron sofrer excitação MLCT quando expostos à comprimentos de onda na região do visível. [6]

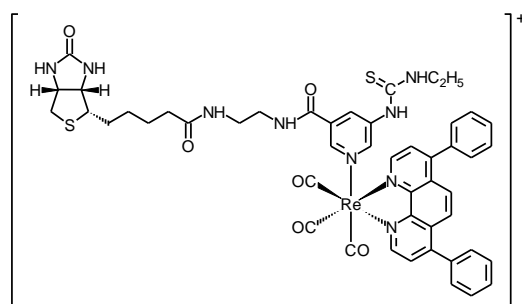
A absorção de fótons efetua a transição do elétron de um nível menos energético para um nível mais energético, conforme a energia correspondente ao mesmo. Já o processo de emissão ocorre da maneira inversa, onde o elétron parte de um estado excitado de mais baixa energia para o fundamental, conforme a regra de Kasha, sofrendo um processo de luminescência.



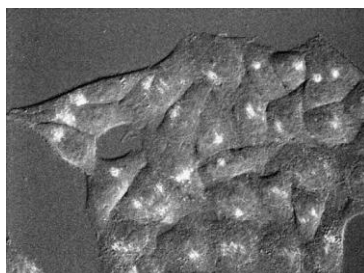
**Figura 2:** Representação esquemática simplificada do processo de emissão e absorção.

Devido às suas propriedades fotoquímicas estes compostos podem ser aplicados como sondas moleculares em meios biológicos, por exemplo. [6,7] Sondas moleculares são moléculas que quando anexadas a outras moléculas ou estruturas celulares, desenvolvem alguma característica mensurável, permitindo assim o estudo das propriedades destas moléculas ou estruturas.

Compostos polipiridínicos de rênio(I) que apresentaram resultados satisfatórios de emissão em aplicação como sondas moleculares já foram citados na literatura. [3] Por exemplo, o complexo de rênio(I) *fac*-[Re(Ph<sub>2</sub>-phen)(CO)<sub>3</sub>(py-biotin-TU-Et)], em que py-biotin-TU-Et = 3-etilenotioureia-5-((2-biotinamido)etil)aminocarbonil)piridina, mostrado na Figura 3, foi sintetizado por Lo et al. Este complexo foi incubado juntamente com células HeLa a 37°C por 24 horas e forneceu excelentes resultados de emissão quando investigado com microscópio de fluorescência (Figura 4).



**Figura 3:** Estrutura molecular do composto *fac*-[Re(Ph<sub>2</sub>-phen)(CO)<sub>3</sub>(py-biotin-TU-Et)]. [3]

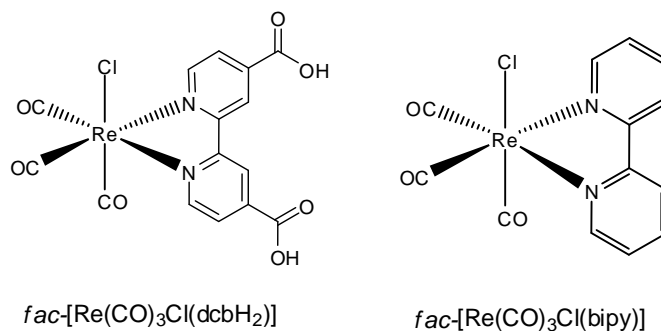


**Figura 4:** Micrografia de células HeLa incubadas por 24h a 37°C com o complexo *fac*-[Re(Ph<sub>2</sub>-phen)(CO)<sub>3</sub>(py-biotin-TU-Et)] onde os pontos mais claros apresentam a emissão devido ao composto de rênio dentro de células. [3]

## 2. Objetivos

Sintetizar os complexos  $fac$ -[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] e  $fac$ -[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)], em que dcbH<sub>2</sub> = ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina e bpy = 2,2'-bipiridina, Figura 5, a partir de sais comerciais e ligantes sintetizados em laboratório devidamente purificados. Efetuar a purificação dos compostos sintetizados através de recristalização em diferentes solventes.

Efetuar a caracterização dos complexos escolhidos, por meio de técnicas de espectroscopia na região do UV-VIS, investigação fotofísica com estudos de emissão em meio líquido utilizando etanol como solvente e determinação do rendimento quântico de emissão dos compostos, efetuando posterior comparação dos dados obtidos com a literatura existente.



**Figura 5:** Estrutura molecular dos compostos estudados.



## 3. Metodologia

### 3.1. Aparelhagens experimentais

#### 3.1.1. Espectros na região do UV-Visível (200-800nm)

Os espectros de absorvância foram obtidos em espectrofotômetro Agilent 8453 UV-Vis *diode-array*. O equipamento realiza leituras de absorvância e transmitância na região de 190 a 1100 nm. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo fundido sempre precedidos por medidas de um branco utilizando a mesma cubeta e solvente de trabalho.

Para realizar a caracterização dos compostos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)], pesou-se 5mg de cada composto e efetuou-se a solubilização das massas em balão volumétrico de 25mL utilizando etanol (Quimex) como solvente, que foram denominadas como solução-estoque. Foram efetuadas diluições subsequentes em balões de 10mL utilizando etanol como solvente, para cada um dos complexos, seguido de espectros eletrônicos até que a medição da absorvância do complexo apresentasse valores entre 0,4 e 1,5 UA.

#### 3.1.2. Espectros de emissão

Os espectros de emissão foram obtidos em espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian que utiliza uma lâmpada de Xenônio como fonte de radiação e realiza varreduras de 190 a 1100 nm para a excitação e a velocidade de varredura podem ser ajustadas. As fendas desse equipamento podem ser variadas entre 1,5 a 20 nm e foi utilizada cubeta retangular de quartzo com quatro faces lapidadas de caminho óptico igual a 1,000 cm.

As concentrações adotadas para a determinação do rendimento quântico foram ajustadas para que apresentassem absorvância entre 0,05 e 0,1 nos comprimentos de onda de excitação. Todas as soluções foram previamente desaeradas com borbulhamento de argônio por 5 minutos e os espectros eletrônicos de absorvância foram registrados antes e depois de cada série de experimentos para garantir a identidade da espécie.

## 3.2. Preparação e purificação dos complexos

### 3.2.1. Síntese do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)]

O complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] foi sintetizado, seguindo procedimento descrito na literatura para o complexo similar *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(ph<sub>2</sub>phen)].[8]

Adicionou-se 0,74g (2,05mmol) de [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (Aldrich) à 0,75g (3,07mmol) de ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (dcbH<sub>2</sub>), composto previamente sintetizado e purificado, sob regime de refluxo por 7 horas, utilizando 30mL xileno como solvente. O fim da reação foi observado quando o meio em refluxo adquiriu coloração alaranjada e houve a formação de precipitado. Após o fim da reação, o precipitado foi separado por filtração à vácuo, seguida de lavagens com pequenas alíquotas de xileno (Quimex).

### 3.2.2. Purificação do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)]

O precipitado amarelo obtido foi solubilizado em 40 mL de etanol (Quimex) e centrifugado para a sedimentação do ligante remanescente por 5 minutos a 2000rpm. A fase líquida foi retirada com o auxílio de uma pipeta e transferida para um balão de fundo chato e o solvente foi rotaevaporado até a secura.

Ao óleo formado no balão foi adicionado cerca de 20 mL de diclorometano (Quimex) e o precipitado formado foi retirado através de filtração à vácuo, seguida de lavagens com pequenas alíquotas de diclorometano.

### 3.2.3. Síntese do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)]

O complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)] foi sintetizado, seguindo procedimento descrito na literatura para o complexo similar *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(ph<sub>2</sub>phen)].[8]

Adicionou-se 0,75 g (2,07 mmol) de [ReCl(CO)<sub>5</sub>] (Aldrich) à 1,44 g (3,11 mmol) de 2,2'-bipiridina (bpy) (Aldrich), sob regime de refluxo por 6 horas, utilizando 30mL xileno como solvente. O fim da reação foi observado quando o meio em refluxo adquiriu coloração alaranjada e houve a formação de precipitado. Após o fim da reação, a mistura foi resfriada e o precipitado foi separado por filtração à vácuo, seguida de lavagens com pequenas alíquotas de xileno(Quimex).

### 3.2.4. Purificação do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)]

O precipitado amarelo obtido foi solubilizado em 40 mL de diclorometano (Quimex) e recristalizado com a adição de pequenas alíquotas de pentano (Quimex). O precipitado formado foi retirado através de filtração à vácuo, seguidas de lavagens com pequenas alíquotas de pentano.

## 3.3. Caracterização dos complexos

### 3.3.1. Determinação do rendimento quântico de emissão dos compostos

#### *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)]

Para a determinação do rendimento quântico dos complexos estudados foram utilizados os espectros obtidos nos itens 3.1.2e a Equação 1.

**Equação 1:** Fórmula matemática do rendimento quântico.

$$\phi_{em} = \frac{\int I_a \cdot A_p}{\int I_p \cdot A_a} \cdot \phi_{em}^p$$

Em que:

$\phi_{em}$  = rendimento quântico de emissão do complexo a ser descoberto;

$\int I_a$  = área da banda de emissão da amostra;

$A_p$  = absorvância da solução do composto de referência;

$\int I_p$  = área da banda de emissão do composto de referência;

$A_a$  = absorvância da solução da amostra;

$\phi_{em}^p$  = rendimento quântico de emissão do composto de referência.

Utilizou-se como referência para a determinação do rendimento quântico do composto *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)] o complexo [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (dados:  $\phi_{em}^{[Ru(bpy)_3]^{2+}} = 0,0609$ ) [9]. Os espectros de emissão utilizados para a determinação do rendimento quântico foram obtidos

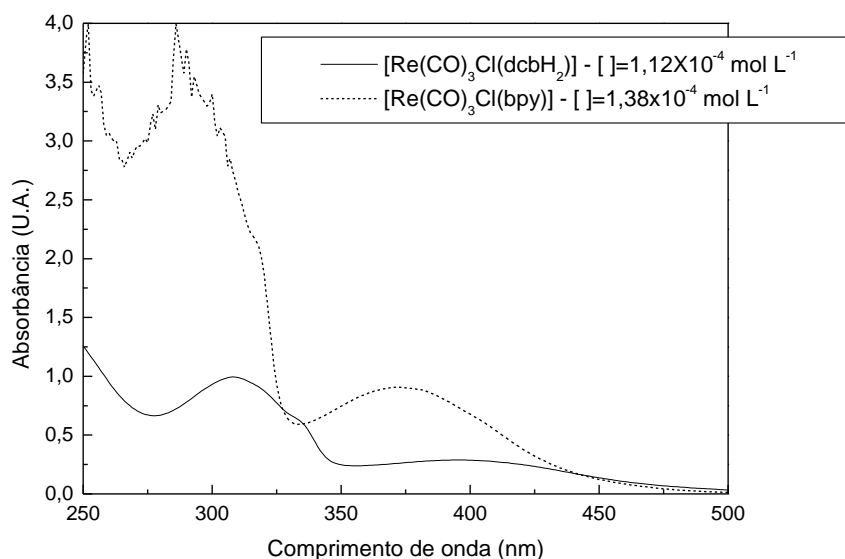
sempre nas mesmas condições para as amostras e para o padrão, ajustando-se as concentrações para que  $A_{\text{amostra}} \approx A_{\text{padrão}}$  no comprimento de onda de excitação.

E para a determinação do rendimento quântico do composto *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)], utilizou-se como referência o *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)] em que os dados foram obtidos a partir do cálculo anterior.

## 4. Resultados e discussão

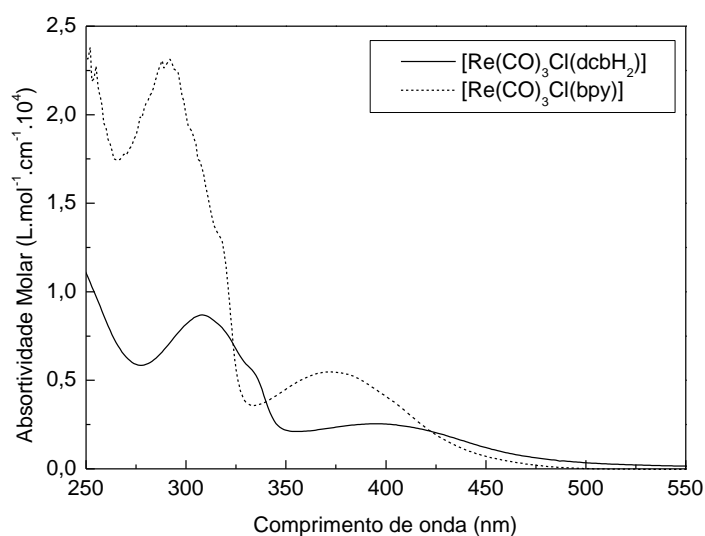
### 4.1. Caracterização por UV-vis

Os espectros de eletrônicos dos complexos foram obtidos utilizando como solvente etanol e estão apresentados na Figura 6.



**Figura 6:** Espectros de absorvância obtidos dos complexos  $fac-[Re(CO)_3Cl(dcbH_2)]$  e  $fac-[Re(CO)_3Cl(bpy)]$  em etanol.

A Figura 6 nos fornece uma interpretação qualitativa da absorção do complexo, pois se sabe que absorvância é função da concentração do composto, segundo a lei de Beer. Para a obtenção do gráfico quantitativamente comparável, devemos utilizar a absorvância molar das espécies mostradas na figura 7 e na Tabela 1, são indicados os parâmetros espectrais para os compostos  $fac-[Re(CO)_3Cl(bpy)]$  e  $fac-[Re(CO)_3Cl(dcbH_2)]$ .



**Figura 7:** Absorvidade molar dos compostos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)] e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] em etanol.

As bandas observadas na região de mais alta energia (~ 300nm) podem ser atribuídas às transições intra-ligante (IL) características das polipiridinas e as bandas de absorção na região de mais baixa energia (350-400nm) correspondem à transferência de carga do metal para o ligante polipiridínico (MLCT – Metal to Ligand Charge Transfer). [4]

**Tabela 1:** Parâmetros espectrais para os compostos *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)] e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)].

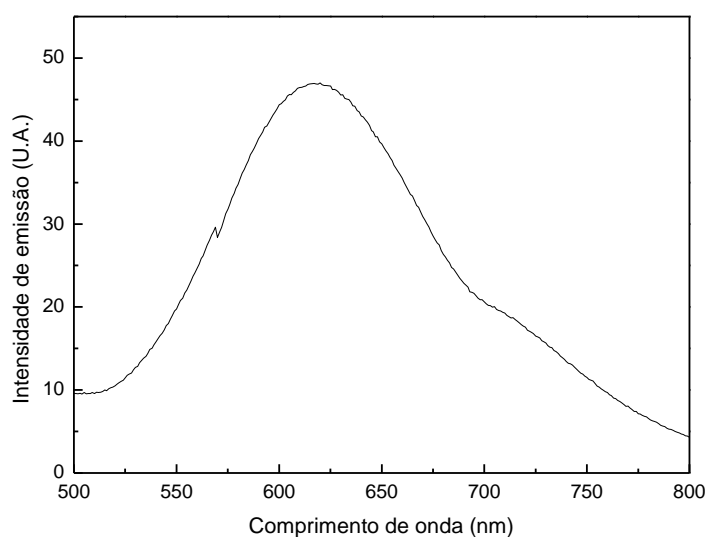
<b>Complexo</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> nm (<math>\epsilon</math>, L.10<sup>4</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solvente</b>
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(bpy)]	290(1,4), 372(0,4) [10]	Acetonitrila
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(bpy)]	292 (2,3); 307* (2,9); 317* (1,3); 377 (0,54);	Etanol
<i>fac</i> -[Re(CO) <sub>3</sub> Cl(dcbH <sub>2</sub> )]	308 (0,87); 334* (0,55); 391 (0,25);	Etanol

\*Ombros.

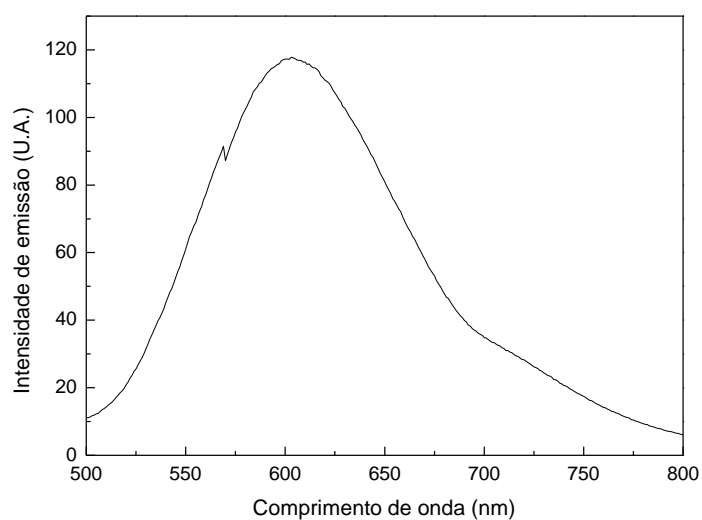
Comparando os dados obtidos com os dados da literatura [10], observa-se uma similaridade entre as bandas obtidas em etanol com as obtidas em acetonitrila, a diferença dos valores está associada à diferença dos solventes.

## 4.2. Propriedades Fotofísicas

Os espectros de emissão dos compostos foram obtidos em meio alcoólico (etanol). Conforme ilustrado nas Figura 8 e Figura 9.



**Figura 8:** Espectro de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] ( $\lambda_{exc} = 391$  nm, Fenda emissão: 20, Fenda excitação: 20, Velocidade Lenta).

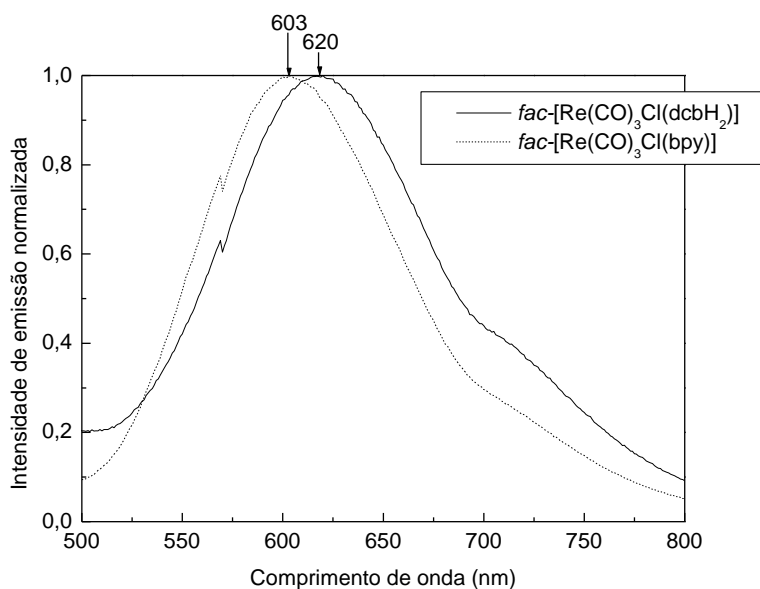


**Figura 9:** Espectro de emissão do complexo *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)] ( $\lambda_{exc} = 391$  nm, Fenda emissão: 20, Fenda excitação: 20, Velocidade Lenta).

Os espectros de emissão destes compostos estão associados à desativação do estado excitado MLCT via decaimento do estado excitado (triplete) de mais baixa energia para o estado fundamental (singleto), característico dos compostos de coordenação de rênio(I) com ligantes polipiridínicos.

Pode-se observar no espectro de emissão do composto *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] ( $\lambda = 620$  nm) um deslocamento batocrômico no comprimento de onda associado ao máximo da

banda de emissão, Figura 10, ao se comparar com o composto  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(bpy)]}$  ( $\lambda = 603$  nm). Esse comportamento pode ser atribuído ao estado excitado  $^3\text{MLCT}$  de mais baixa energia do  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(dcbH}_2\text{)]}$  ser menos energético que o estado excitado do  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(bpy)]}$ . A substituição dos hidrogênios pelos grupos ácido carboxílico nos carbonos 4-4' da bipyridina provoca uma alteração na energia do estado excitado  $^3\text{MLCT}$ . Esta função orgânica apresenta características de retiradora de elétrons nos anéis piridínicos que resulta em uma maior estabilização do estado excitado MLCT tripleto.

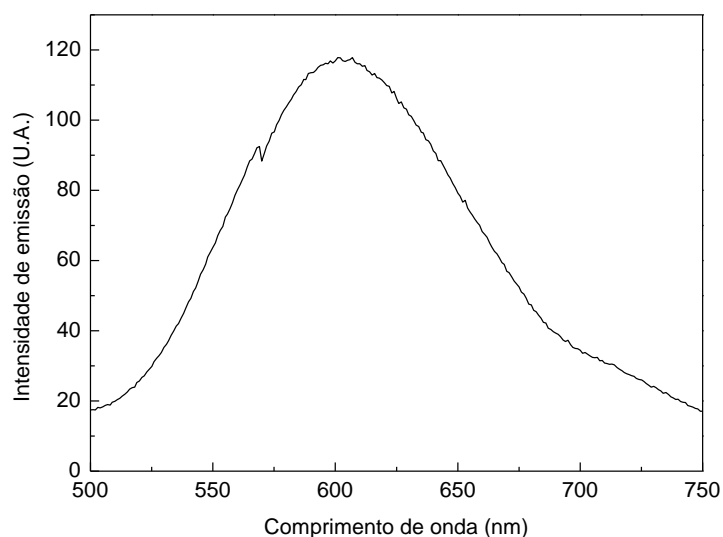


**Figura 10:** Emissão normalizada dos compostos  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(dcbH}_2\text{)]}$  e  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(bpy)]}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 391$  nm).

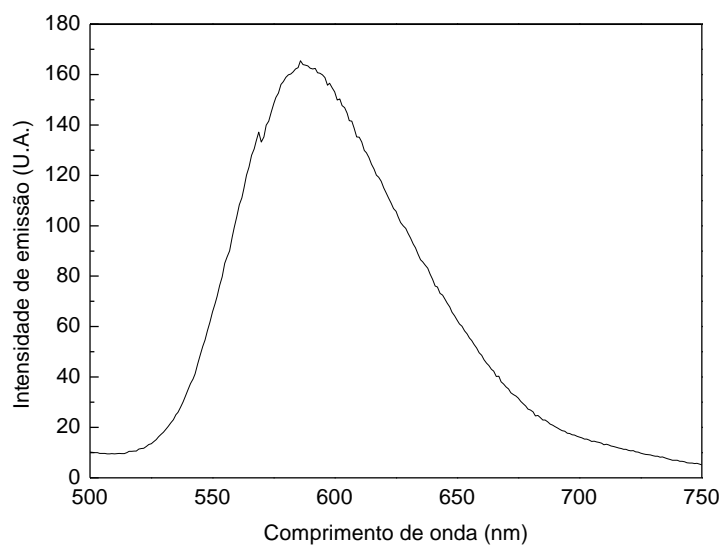
### 4.3. Rendimento quântico de emissão

O rendimento quântico do composto  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(bpy)]}$  foi determinado utilizando como padrão o complexo  $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ , os dados foram obtidos dos espectros das figuras 11, 12 e 13, utilizando Equação 1 descrita no item 3.3.1. O rendimento quântico obtido para o composto  $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{Cl(bpy)]}$  foi  $\phi_{\text{em}} = 0,028$ , o que mostra que o decaimento não radiativo deve ser o principal canal de desativação.





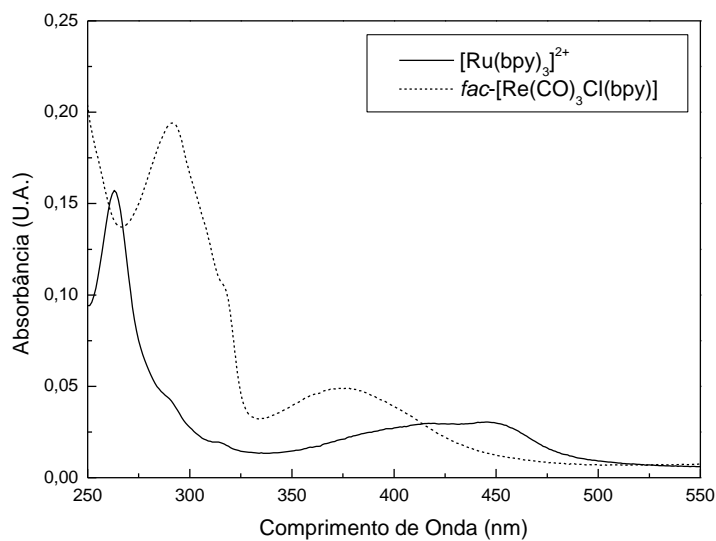
**Figura 11:** Espectro de emissão do composto  $fac-[Re(CO)_3Cl(bpy)]$  ( $\lambda_{exc} = 376$  nm, Fenda emissão: 20, Fenda excitação: 20, Velocidade Média ).



**Figura 12:** Espectro de emissão do composto  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  ( $\lambda_{exc} = 376$  nm, Fenda emissão: 20, Fenda excitação: 20, Velocidade Média ).

O rendimento quântico do composto  $fac-[Re(CO)_3Cl(dcbH_2)]$  foi determinado utilizando como padrão  $fac-[Re(CO)_3Cl(bpy)]$ , os dados foram obtidos dos espectros nas figura 6, 8 e 9, utilizando Equação 1 descrita no item 3.3.1. O rendimento quântico obtido para o composto  $fac-$

[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] foi  $\phi_{em} = 0,015$ . Assim como para o composto análogo com a bpy não substituída, o decaimento não radiativo deve ser o principal canal de desativação.



**Figura 13:** Espectros de absorvância dos complexos [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e fac-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] em etanol para determinação do rendimento quântico.

Podemos observar que ao compararmos os dois rendimentos quânticos, o composto fac-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] possui um rendimento quântico menor que o composto fac-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)], o que mostra a influência dos grupos carboxílicos no processo de desativação do estado excitado. Este fato pode estar relacionado à maior estabilização do estado MLCT pelo ligante dcbH<sub>2</sub>, o que ocasiona um maior decaimento não radiativo.

## 5. Conclusões

Os compostos estudados *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(dcbH<sub>2</sub>)] e *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>Cl(bpy)], foram obtidos e purificados, demonstrando a facilidade de manipulação e obtenção dos mesmos.

Por meio da caracterização dos mesmos, pode-se identificar as bandas de absorbância correspondentes a transições de carga e suas respectivas absorvidades molares, tendo sido atribuídas as bandas na região 350 a 400nm à transição MLCT, que é característica deste tipo de composto de coordenação de rênio(I).

O espectro de emissão obtido para cada complexo estudado demonstra que a composição do ligante, neste caso o grupo substituinte dos carbonos 4-4' da bipyridina, possui a propriedade de estabilizar o estado excitado de mais baixa energia <sup>3</sup>MLCT, por meio da diminuição da disposição dos elétrons do anel bipyridínicos. Esta estabilização é vista através do deslocamento do máximo da banda de emissão, para a região menos energética (comprimento de onda maior).

O rendimento quântico de emissão nos fornece a informação a respeito do decaimento radiativo do composto. Pode ser observado que os dois compostos exibem baixo rendimento quântico de emissão bpy, o que nos diz que o decaimento não radiativo é o principal mecanismo de desativação para ambos os compostos. O menor valor de rendimento quântico determinado para o composto com o ligante dcbH<sub>2</sub> deve estar relacionado com a maior estabilização do estado excitado <sup>3</sup>MLCT.

Sendo assim apesar dos compostos apresentarem uma baixa emissão poderiam ser aplicados como sondas moleculares. Entretanto ainda existem muitas questões a serem estudadas a cerca destes dois compostos analisados para tal aplicação, como a solubilidade dos mesmos em meio aquoso, se os mesmos serão capazes de emitir em meio aquoso, variação do comportamento fotofísico em diferentes pHs, por exemplo.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] Atkins, P.W., et al., *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3 ed, 2006, Porto Alegre: Bookman.p. 707-709.
- [2] Miessler, G.L., *Inorganic chemistry*. 3rd ed. D.A. Tarr2004, Upper Saddle River, N.J. :: Pearson Education.2004.178-179, 407-408, p. 379-382.
- [3] K. K. W. Lo, et al., *Design of luminescent iridium(III) and rhenium(I) polypyridine complexes as in vitro and in vivo ion, molecular and biological probes*. Coordination Chemistry Reviews, 2010. 254(21–22): p. 2603-2622.
- [4] Polo, A.S., et al., *Light driven trans-to-cis isomerization of stilbene-like ligands in fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(NN)(trans-L)]<sup>+</sup> and luminescence of their photoproducts*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. 250(13–14): p. 1669-1680.
- [5] Atkins, P.W., et al., *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*, 2010, Oxford; New York: Oxford University Press.p. 473 – 502.
- [6] Vogler, A., et al., *Excited state properties of organometallic compounds of rhenium in high and low oxidation states*.Coordination Chemistry Reviews, Volumes 200–202, Maio 2000, p. 991-1008.
- [7] K. K. W. Lo, et al., *Applications of Luminescent Inorganic and Organometallic Transition Metal Complexes as Biomolecular and Cellular Probes*, Dalton Transactions, 2012, 41, p.6021 – 6027.
- [8] Frin, K.M., et al., *Photoinduced isomerization and luminescence of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(ph<sub>2</sub>phen)(bpe)]<sup>+</sup>*.Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. 17: p. 1664-1671.
- [9] KALYANASUDRAM, K., et al., *Photochemistry of polypyridine complexes*.New York: Academic. 1992. p. 311 – 338.
- [10] Polo, A.S., in, Universidade de São Paulo.

## 7. Assinaturas

---

Michele Cristina Nunes

---

Prof.(a) Dr.(a). Karina Passalacqua Morelli Frin - Orientadora