



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDRÉ LUIZ AMORIM

**LIBERAÇÃO FOTOINDUZIDA DE MONÓXIDO DE CARBONO: NOVAS
PERSPECTIVAS NO DESIGN DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS METÁLICOS**

Florianópolis

2020

André Luiz Amorim

**LIBERAÇÃO FOTOINDUZIDA DE MONÓXIDO DE CARBONO: NOVAS
PERSPECTIVAS NO DESIGN DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS METÁLICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de doutor em
Química
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosely Aparecida Peralta

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Amorim, André Luiz

Liberação fotoinduzida de monóxido de carbono : novas perspectivas no design de compostos carbonílicos metálicos / André Luiz Amorim ; orientador, Rosely Aparecida Peralta, 2020.
216 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. Organometálicos. 3. FotoCORMs. 4. Fotocatálise. I. Peralta, Rosely Aparecida. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

André Luiz Amorim

**LIBERAÇÃO FOTOINDUZIDA DE MONÓXIDO DE CARBONO: NOVAS PERSPECTIVAS NO DESIGN
DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS METÁLICOS**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. André Luiz Formiga, Dr.

Universidade Estadual de Campinas

Prof^a. Juliana Paula da Silva, Dr^a.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Tiago Pacheco Camargo, Dr.

Universidade Tecnológica do Paraná

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Marcus Cesar Mandolesi Sá Dr^a.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^a. Rosely Aparecida Peralta, Dr^a.

Orientadora

Florianópolis, 2020

Dedico este trabalho a todos que acreditaram.

AGRADECIMENTOS

À Capes, CNPq e ao INCT catálise pelos auxílios financeiros que possibilitaram a realização deste trabalho.

À UFSC e ao LABINC por terem contribuído com a minha formação acadêmica ao longo de duas graduações, mestrado e doutorado.

Ao CEBIME por ter fornecido infraestrutura para a realização das medidas de ESI-MS e à Jéssica Toigo e Natália por terem realizado as medidas.

Aos professores Xavier (UDESC) e Tiago Pacheco (UTFPR) por terem despendido seu tempo, realizando alguns dos espectros de NMR e auxiliado em discussões acerca do trabalho respectivamente.

Aos professores André, Juliana e Josiel por terem aceito a participação na banca e por terem contribuído por mudar algumas concepções pré-estabelecidas.

À professora Rosely por ter me aturado ao longo de 6,5 anos e por ter contribuído mais do que imagina para a minha formação (mesmo que eu tenha conseguido expressar poucas vezes) e por ter acreditado no meu potencial quando eu mesmo não acreditava.

Agradeço em especial à Renata por ter me acolhido e me ensinado as rotinas do laboratório; à Rhannanda, Graciela, Sheila, Cacau, Luana e Michele por terem compartilhado um pouco de suas vidas comigo e por me fazerem ser uma pessoa melhor; à Bruna A. e ao Filipy por terem compartilhado uma dupla jornada na licenciatura; ao Vítor por ter sido um companheiro de pesquisa; ao Vinícius, primeiro aluno de iniciação que não mandei embora, que me escutou e auxiliou quando precisei; à Bruna G., Suelen, Letícia, Yara e Herculys por trazerem ares de mudança em um ambiente tão saturado pela inércia.

“O preço de qualquer coisa é a quantidade de vida que você troca por isso”

(Dostoiévski)

“Saber muito não lhe torna inteligente. A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e sobretudo, onde e como aplica esta informação”

(Carl Sagan)

RESUMO

O monóxido de carbono é uma das moléculas que atua ativamente no processo de sinalização celular. Contudo, por muito tempo, apenas a sua alta toxicidade foi conhecida. Recentemente, muitos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de identificar e empregar as propriedades benéficas do CO no organismo. Uma das maiores dificuldades no emprego do monóxido do carbono como agente terapêutico reside no controle da entrega do CO nas células desejadas, desta forma as fotoCORMs (moléculas liberadoras de monóxido de carbono ativadas por luz) surgem como uma alternativa no controle da distribuição exógena desse gás. Tendo isto em mente, torna-se imperativo o estudo das propriedades e características de moléculas que possam atuar na liberação controlada de monóxido de carbono. Este trabalho tem como objetivo o estudo de nove compostos organometálicos de Mn^I que atuam como fotoCORM, a fim de avaliar a influência de grupos não coordenantes, aumento da densidade eletrônica e uso de ligantes conjugados sobre a atividade de fotoliberação. Os ligantes empregados foram caracterizados por ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho, enquanto os compostos organometálicos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, ultravioleta e ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas e difratometria de raios X. Quando possível, as otimizações de geometrias foram conduzidas utilizando o programa Orca e algumas propriedades eletrônicas foram extraídas e comparadas com os resultados experimentais. Os ensaios de fotodecomposição foram conduzidos com aplicação de luz em comprimento de onda adequado e através do monitoramento das alterações nos espectros de absorção e estiramento das ligações foi possível inferir sobre a capacidade de liberação de monóxido de carbono. Os parâmetros encontrados foram comparados com as propriedades dos compostos sintetizados.

Palavras-chave: Organometálicos. FotoCORMs de Mn^I, Fotocatálise.

ABSTRACT

Carbon monoxide is one of the molecules that actively acts in the cell signaling process, however, for a long time, only its high toxicity was known. Recently, several studies have been conducted with the objective to identify e employ the beneficial properties of carbon monoxide in the organism. One of the most difficulty aspects in using carbon monoxide as a therapeutic agent relies in controlling the CO delivery in the desired cells, in this sense photoCORMS (photoactivated CO release molecules) appear as an alternative in controlling the exogenous distribution of this gas. Bearing this in mind, it is imperative to study the properties and characteristics of molecules that can act in the controlled release of carbon monoxide. This work has the objective to study nine Mn^I organometallic compounds that act as photoCORM, with the objective of appraising the influence of non-bonding groups, increase in the electron density and the use of conjugated ligands in the photorelease activity. The employed ligands were characterized by nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, while the organometallic compounds were characterized by infrared, ultraviolet and nuclear magnetic resonance, mass spectrometry and X-ray diffractometry. When possible, geometric optimizations of the compounds were conducted in the Orca program and some of the electronic properties were extracted and compared to the experimental results. The photodecomposition assays were conducted with application of light in adequate wavelength and through monitoring the spectral changes of the absorption and bond stretching spectra, it was possible to infer about the carbon monoxide release capacity. The found parameters were compared with the properties of the synthesized compounds.

Keywords: Organometallics. PhotoCORM. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Alguns compostos organometálicos contendo interações entre orbitais d e π deslocalizados.....	26
Figura 2 – Representação dos compostos rutênio-areno.	27
Figura 3 – Síntese de óxido nítrico catalisado pela enzima NO sintase.	29
Figura 4 – Exemplos de moléculas liberadoras de NO.	29
Figura 5- Esquema da produção endógena do CO via degradação catalítica do cofator heme. ...	31
Figura 6 – Esquema representativo destacando as esferas CORM e pró-fármaco.....	33
Figura 7 – Diagrama simplificado dos orbitais moleculares de valência para o monóxido de carbono. Os orbitais foram obtidos empregando o software Orca 4.2.0, no nível de teoria TD-DFT, utilizando o funcional B3LYP e a função de base def2-TZVP.	34
Figura 8 – Representação dos mecanismos de liberação (a) associativo e (b) dissociativo.	36
Figura 9 – Exemplos de moléculas liberadoras de monóxido de carbono com diferentes gatilhos.	37
Figura 10 – Exemplos de moléculas liberadoras de CO fotoativadas com diferentes centros metálicos.	38
Figura 11 – Representação do diagrama de energia dos orbitais de valência por meio da TCC. ...	39
Figura 12 - Diagrama simplificado dos orbitais moleculares de valência para o composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$	40
Figura 13 – FotoCORMs de manganês com deslocamentos batocrômicos e efeitos de substituintes.	42
Figura 14 – FotoCORMs de manganês com marcadores de fluorescência (a,b) e funcionalizados para aplicação em moléculas transportadoras (c).	43
Figura 15 – Mecanismo de fotoliberação proposto pelo grupo de Kurz.....	43
Figura 16 – FotoCORMs com grupos pendentes.....	44
Figura 17 – Exemplos de moléculas conjugadas de Mn e Re com diferentes aplicações.....	46
Figura 18 – Novos ligantes e fotossensibilizadores inorgânicos utilizados para acessar estados tripleto.....	47
Figura 19 – Paradigma da fotoquímica para o primeiro processo de excitação de fotoCORMs. ...	50
Figura 20 – Diagrama de energia ilustrando os estados eletrônicos e os processos envolvidos no processo de excitação e relaxação.	51

Figura 21 – Diagrama de energia ilustrando os estados eletrônicos e os processos envolvidos no processo de excitação e relaxação.	54
Figura 22 – Compostos sintetizados pelo autor no período de mestrado com variação do número de membros no anel quelato.	63
Figura 23 – Representação esquemática dos ligantes sintetizados neste trabalho.	65
Figura 24 – Comprimentos de onda de emissão dos LEDs utilizados nos ensaios de fotoliberação de CO. As Intensidades dos LEDs foram normalizadas e os espectros foram obtidos com aplicação de tensão de 3V.	72
Figura 25 - Esquema de síntese do ligante phS	76
Figura 26 – Espectro no infravermelho do ligante phS	77
Figura 27 – Espectro no ultravioleta do ligante phS , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^3$).	77
Figura 28 – Espectro de ¹ H NMR do ligante phS	78
Figura 29 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante phS	78
Figura 30 - Esquema de síntese do ligante phSe	79
Figura 31 – Espectro no infravermelho do ligante phSe	80
Figura 32 – Espectro no ultravioleta do ligante phSe , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^3$).	80
Figura 33 – Espectro de ¹ H NMR do ligante phSe	81
Figura 34 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante phSe	81
Figura 35 - Esquema de síntese do ligante bzlSe	82
Figura 36 – Espectro no infravermelho do ligante bzlSe	83
Figura 37 – Espectro no ultravioleta do ligante bzlSe , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^3$).	83
Figura 38 – Espectro de ¹ H NMR do ligante bzlSe	84
Figura 39 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante bzlSe	84
Figura 40 - Esquema de síntese do precursor phen-diona	85
Figura 41 – Espectro no infravermelho do precursor phen-diona , em módulo de ATR.	86
Figura 42 – Espectro de ¹ H NMR do precursor phen-diona em CDCl ₃	86
Figura 43 - Esquema de síntese do ligante dppz	87
Figura 44 – Espectro no infravermelho do ligante dppz , em módulo de ATR.	88
Figura 45 – Espectro no ultravioleta do ligante dppz , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^4$).	88
Figura 46 – Espectro de ¹ H NMR do ligante dppz , em DMSO-d ⁶	89
Figura 47 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante dppz , em DMSO-d ⁶	89
Figura 48 - Esquema de síntese do ligante pdppz	90

Figura 49 – Espectro no infravermelho do ligante pdppz , em módulo de ATR.	91
Figura 50 – Espectro no ultravioleta do ligante pdppz , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^4$).	91
Figura 51 – Espectro de ¹ H NMR do ligante pdppz , em CDCl ₃	92
Figura 52 - Esquema de síntese do ligante tdz-qx	93
Figura 53 – Espectro no infravermelho do ligante tdz-qx , em módulo de ATR.	94
Figura 54 – Espectro no ultravioleta do ligante tdz-qx , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^4$).	94
Figura 55 – Espectro de ¹ H NMR do ligante tdz-qx , em DMSO-d ⁶	95
Figura 56 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante tdz-qx , em DMSO-d ⁶	95
Figura 57 - Esquema de síntese do ligante sdz-qx	96
Figura 58 – Espectro no infravermelho do ligante sdz-qx , em módulo de ATR.	97
Figura 59 – Espectro no ultravioleta do ligante sdz-qx , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^4$).	97
Figura 60 – Espectro de ¹ H NMR do ligante sdz-qx , em DMSO-d ⁶	98
Figura 61 – Espectro de ¹³ C NMR do ligante sdz-qx , em DMSO-d ⁶	98
Figura 62 - Esquema de síntese do precursor 4n-sdz	99
Figura 63 – Espectro no infravermelho do precursor 4n-sdz , em módulo de ATR.	100
Figura 64 – Espectro de ¹ H NMR do precursor 4n-sdz , em CDCl ₃	100
Figura 65 - Esquema de síntese do ligante 3a4n-tdz	101
Figura 66 – Espectro no infravermelho do precursor 3a4n-sdz , em módulo de ATR.	102
Figura 67 – Espectro de ¹ H NMR do precursor 3a4n-sdz , em CDCl ₃	102
Figura 68 - Esquema de síntese do precursor 34da-tdz	103
Figura 69 – Espectro no infravermelho do precursor 34da-sdz , em módulo de ATR.	104
Figura 70 – Espectro de ¹ H NMR do precursor 34da-sdz , em CDCl ₃	104
Figura 71 - Esquema de síntese do ligante dps-dzpz	105
Figura 72 – Espectro no infravermelho do ligante dps-dzpz , em módulo de ATR.	106
Figura 73 – Espectro no ultravioleta do ligante dps-dzpz , em CH ₂ Cl ₂ ($\epsilon \times 10^4$).	106
Figura 74 – Espectro de ¹ H NMR do ligante dps-dzpz , em DMSO-d ⁶	107
Figura 75 - Esquema de síntese do ligante dos compostos organometálicos do tipo [Mn(L)(CO)₃Br]	107
Figura 76 – Esquema mostrando a extensão do modelo doador-receptor para moléculas fotoativadas.	112
Figura 77 – Heterociclos fusionados empregados como <i>benchmark</i> neste trabalho.	113

Figura 78 – Energia dos orbitais de fronteira dos heterociclos fusionados empregados na prospecção de grupos funcionais (▼ HOMO e ▲ LUMO).	114
Figura 79 – Diferença de energia entre os orbitais de fronteira dos heterociclos fusionados empregados na prospecção de grupos funcionais.....	114
Figura 80 – Esquema representativo do modelo de oscilador harmônico.	118
Figura 81 – Estrutura dos ligantes contendo grupos pendentes com a identificação dos hidrogênios.....	121
Figura 82 – Estrutura dos ligantes contendo grupos pendentes com a identificação dos carbonos.	121
Figura 83 - Estrutura dos ligantes heterociclo aromáticos com a identificação dos átomos de hidrogênio.	123
Figura 84 - Estrutura dos ligantes heterociclo aromáticos com a identificação dos carbonos....	124
Figura 85 – Representação dos OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes contendo grupos pendentes.....	126
Figura 86 - Representação dos OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes phen , tdz-qx e sdz-qx	127
Figura 87 - Representação dos OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes dppz , pdppz e dps-dzpz	127
Figura 88 – Energia dos orbitais de fronteira dos ligantes empregados neste trabalho e do ligante qx ¹⁵⁴ , cálculos via TD-DFT, funcional PBE0, função de base ZORA-def2-TZVP (▼ HOMO e ▲ LUMO).	128
Figura 89 – Diferença de energia entre os orbitais de fronteira dos ligantes empregados neste trabalho e do ligante qx ¹⁵⁴ , cálculos via TD-DFT, funcional PBE0, função de base ZORA-def2-TZVP.	129
Figura 90 – Espectros na região do IR dos compostos organometálicos sintetizados em ATR (topo) e KBr (demais).	133
Figura 91 – Relação entre a energia do LUMO do ligante e energia do estiramento.....	134
Figura 92 – Espectro na região do IR do precursor $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$	136
Figura 93 – Espectro na região do IR dos compostos organometálicos sintetizados, com foco na região entre 2200 a 1700 cm^{-1}	137
Figura 94 – Representação da estrutura dos compostos $[\text{Mn}(\text{phS-}\kappa^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (a), $[\text{Mn}(\text{phSe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (b) e $[\text{Mn}(\text{bzISe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (c). Elipsoides com 40% de probabilidade. ^a	138

Figura 95 – Espectro de ESI-MS obtido para o composto $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$	143
Figura 96 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{phS-}\kappa^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	144
Figura 97 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{phSe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	144
Figura 98 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{bzISe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	144
Figura 99 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	145
Figura 100 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{tdz-qx})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em DMSO-d^6	146
Figura 101 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{sdz-qx})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	146
Figura 102 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{dppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em DMSO-d^6	147
Figura 103 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{pdppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	147
Figura 104 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{dps-dzpz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3	148
Figura 105 – Espectros de absorção ($\epsilon \times 10^{-3}$) para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe ou bzISe	151
Figura 106 – Principais bandas atribuídas à MLCT para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe ou bzISe (a) e sobreposição entre os espectros experimental e calculado para as espécies com $\text{L}_1 = \text{phS}$ (b), phSe (c); bzISe (d).	152
Figura 107 – Espectros de absorção ($\epsilon \times 10^{-3}$) para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx , sdz-qx , dppz , pdppz e dpz-dzpz	154
Figura 108 – Principais bandas atribuídas à MLCT para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx ou sdz-qx (a) e sobreposição entre os espectros experimental e calculado para as espécies com $\text{L}_1 = \text{phen}$ (b), tdz-qx (c); sdz-qx (d).	154
Figura 109 – Principais bandas atribuídas à MLCT para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz ou dps-dzpz (a) e sobreposição entre os espectros experimental e calculado para as espécies com $\text{L}_1 = \text{dppz}$ (b), pdppz (c); dps-dzpz (d).	155
Figura 110 – Voltamogramas para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe , bzISe em CH_2Cl_2	157
Figura 111 – Voltamogramas para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx , sdz-qx , em CH_2Cl_2	158
Figura 112 – Voltamogramas para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz , em CH_2Cl_2	159
Figura 113 – Comparativo entre as energias dos HOMOs (esquerda) e LUMOs (direita), dos ligantes e fotoCOMRs empregados neste trabalho.	162

Figura 114 – Diferença de energia entre os orbitais de fronteira das fotoCORMs empregadas neste trabalho, cálculos via TD-DFT, com os funcionais ω b97x-D3 e B3LYP, função de base ZORA-def2-TZVP.....	162
Figura 115 – Comparativo entre as energias dos LUMOs e o valor encontrado para o λ_{\max} das fotoCORMs empregadas neste trabalho, cálculos via TD-DFT, com os funcionais ω b97x-D3 e B3LYP, função de base ZORA-def2-TZVP.....	163
Figura 116 – Variação da MLCT ao longo do período de incubação e na ausência de luz para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_2Cl_2 (a) e CH_3CN (b).....	165
Figura 117 – Variação da MLCT ao longo do período de incubação e na ausência de luz para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).....	166
Figura 118 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).....	167
Figura 119 – Variação da MLCT ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{phSk}^2\text{S})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}	168
Figura 120 – Variação da MLCT ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{phSek}^2\text{Se})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}	168
Figura 121 – Variação da MLCT ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{bzIsek}^2\text{Se})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1}	168
Figura 122 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe , no intervalo entre 0 a 900 s com $\Delta t = 150$ s.....	170
Figura 123 – Variação do espectro de ^1H NMR para o composto $[\text{Mn}(\text{bzIsek}^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ ao longo do processo de fotodissociação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm.....	171
Figura 124 – Proposta mecanística para a dissociação de CO das fotoCORMs contendo ligantes pendentes, representação para o composto $[\text{Mn}(\text{phSk}^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$	172
Figura 125 – Variação da MLCT ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_2Cl_2 (a) e CH_3CN (b).....	174
Figura 126 – Variação dos espectros de absorção ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx e sdz-qx (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).....	175

Figura 127 – Variação dos espectros de absorção ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).....	176
Figura 128 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx e sdz-qx (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).....	176
Figura 129 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).....	177
Figura 130 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{Br})]$	178
Figura 131 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{tdz-qx})(\text{CO})_3(\text{Br})]$	178
Figura 132 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{sdz-qx})(\text{CO})_3(\text{Br})]$	179
Figura 133 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{dppz})(\text{CO})_3(\text{Br})]$	179
Figura 134 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{pdppz})(\text{CO})_3(\text{Br})]$	179
Figura 135 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{dps-dzpz})(\text{CO})_3(\text{Br})]$	180
Figura 136 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx e sdz-qx , no intervalo entre 0 a 50 s com $\Delta t = 10$ s.....	180
Figura 137 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz , no intervalo entre 0 a 50 s com $\Delta t = 10$ s.....	181
Figura 138 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_3CN , da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx e sdz-qx , no intervalo entre 0 a 100 s com $\Delta t = 20$ s.....	187

Figura 139 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_3CN , da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dpz-dzpz , no intervalo entre 0 a 100 s com $\Delta t = 20$ s..... 187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Irradiância (E_e) dos LEDs utilizados nos ensaios de fotoliberação.....	72
Tabela 2 – Informações gerais de síntese para as fotoCORMs sintetizadas, onde L = ligante. ...	108
Tabela 3 – Energias das principais vibrações dos ligantes contendo grupos pendentes.....	117
Tabela 4 – Energias das principais vibrações dos ligantes heterociclo aromáticos.	119
Tabela 5 – Atribuições dos espectros de ^1H NMR dos ligantes contendo grupos pendentes (valor médio de δ em ppm e J em Hz).	121
Tabela 6 – Deslocamentos no espectro de ^{13}C NMR dos ligantes contendo grupos pendentes.	122
Tabela 7 – Integrals e deslocamentos no espectro de ^1H NMR dos ligantes heterociclo aromáticos	123
Tabela 8 – Deslocamentos no espectro de ^{13}C NMR dos ligantes heterociclo aromáticos.	124
Tabela 9 – Comparativo teórico/experimental (PBE0, ZORA-def2-TZVP) das principais bandas de absorção no UV dos ligantes contendo grupos pendentes.....	125
Tabela 10 – Comparativo teórico/experimental (PBE0, ZORA-def2-TZVP) das principais bandas de absorção no UV dos ligantes heterociclo aromáticos.	125
Tabela 11 – Elementos de matriz do operador spin-órbita (em cm^{-1}) e diferença de energia entre os estados $S_1 T_1$	131
Tabela 12 – Principais bandas de estiramento dos compostos organometálicos e comparativo com as bandas C=N e C=C dos ligantes (L) livres em cm^{-1}	135
Tabela 13 – Parâmetros da célula unitária e principais comprimentos e ângulos de ligação dos compostos $[\text{Mn}(\text{L}-\kappa^2\text{E})(\text{CO})_3\text{Br}]$	140
Tabela 14 – Comparativo entre as frequências analíticas e os valores experimentais das bandas ν_{CO}	141
Tabela 15 – Comparativo entre os valores experimentais e teóricos da análise elementar de C, H e N para as fotoCORMs $[\text{Mn}(\text{L}_1(\text{CO})_3\text{Br})]$ sintetizadas.	142
Tabela 16 – Atribuições dos espectros de ^1H NMR das fotoCORMs contendo ligantes com grupos pendentes (valor médio de δ em ppm e J em Hz).....	148
Tabela 17 – Atribuições dos espectros de ^1H NMR das fotoCORMs contendo ligantes heterociclo aromáticos (valor médio de δ em ppm e J em Hz).	149
Tabela 18 – Atribuição da principal transição eletrônica para os compostos contendo ligante com grupos pendentes.....	152

Tabela 19 – Atribuição da MLCT com maior deslocamento batocrômico para os compostos derivados de heterociclo aromáticos.	156
Tabela 20 – Comparativo entre os deslocamentos batocrômicos e os potenciais referente ao processo $Mn^I \rightarrow Mn^{II}$ para as fotoCORMs sintetizadas neste trabalho.	161
Tabela 21 – Contantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO com $\lambda_{ex} = 395 \pm 5$ nm.	172
Tabela 22 – Comparativo entre os valores calculados dos SOCME entre o estado S_n e o estado T_n mais próximo para a excitação em $\lambda_{ex} = 395 \pm 5$ nm.	173
Tabela 23 – Contantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO.	182
Tabela 24 – Comparativo entre os valores calculados dos SOCME entre o estado S_n e o estado T_n mais próximo para as principais excitações.	183
Tabela 25 – Contantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO com o uso de iodeto.	185
Tabela 26 – Contantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO em CH_3CN	186
Tabela S2 - Dados cristalinos e refinamento da estrutura para $[Mn(phSk^2S)(CO)_3Br]$	211
Tabela S3 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para $[Mn(phSk^2S)(CO)_3Br]$	212
Tabela S4 - Dados cristalinos e refinamento da estrutura para $[Mn(phSek^2Se)(CO)_3Br]$	213
Tabela S5 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para $[Mn(phSek^2Se)(CO)_3Br]$	214
Tabela S6 - Dados cristalinos e refinamento da estrutura para $[Mn(bzIsek^2Se)(CO)_3Br]$	215
Tabela S7 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para $[Mn(bzIsek^2Se)(CO)_3Br]$	216

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP	Trifosfato de adenosina, do inglês, <i>adenosine triphosphate</i>
ATR	Reflectância total atenuada, do inglês, <i>attenuated total reflectance</i>
bpy	2,2'-bipiridina
BO	Born-Oppenheimer
cGMP	Guanosina monofosfato cíclico, do inglês, <i>cyclic guanosine monophosphate</i>
CORM	Moléculas liberadora de monóxido de carbono, do inglês, <i>carbon monoxide releasing molecules</i>
CT	Transferência de carga, do inglês, <i>charge transfer</i>
DA	Doador receptor, do inglês, <i>donor acceptor</i>
DFT	Teoria do funcional da densidade, do inglês, <i>density functional theory</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido
DTA	Análise térmica diferencial, do inglês, <i>differential thermal analysis</i>
ESI-MS	Ionização por electrospray acoplado a um espectro de massa, do inglês, <i>electrospray ionisation mass spectrometry</i>
ET-CORM	Moléculas liberadora de monóxido de carbono ativada por enzima, do inglês, <i>enzyme-triggered CO-releasing molecules</i>
fotoCORM	Molécula liberadora de monóxido de carbono ativada por luz
HO	Heme oxigenase
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia, do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i>
IC	Conversão interna, do inglês, <i>internal conversion</i>
IR	Infravermelho, do inglês, <i>infrared</i>
ISC	Cruzamento intersistemas, do inglês, <i>intersystem crossing</i>
LUMO	Orbital molecular ocupado de menor energia, do inglês, <i>lowest occupied molecular orbital</i>
MCC	Compostos carbonílicos metálicos, do inglês <i>metal carbonyl compounds</i>
MLCT	Transição de carga metal ligante, do inglês, <i>metal to ligand charge transfer</i>
MO	Orbital molecular, do inglês, <i>molecular orbital</i>
NA	Não aplicável

NADPH	Fosfato de dinucleotídeo de adenina e nicotinamida, do inglês, <i>nicotinamide adenine dinucleotide phosphate</i>
NB	Não ligante, do inglês, <i>non bonding</i>
NMR	Ressonância magnética nuclear, do inglês, <i>nuclear magnetic resonance</i>
OLED	Diodo orgânico emissor de luz, do inglês, <i>light emitting diode</i>
phen	1,10-fenantrolina
PS	Fotosensibilizador, do inglês, <i>photosensitizer</i>
SMD	Modelo de solvatação baseado na densidade, do inglês, <i>solvation model on based on density</i>
SOC	Acoplamento spin-órbita, do inglês, <i>spin-orbit coupling</i>
SOCME	Elementos de matriz do operador de acoplamento spin-órbita, do inglês, <i>spin-orbit coupling matrix elements</i>
SOO	<i>Spin-other-orbit</i>
SSO	Spin-same-orbit
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
TCC	Teoria do campo cristalino
TD-DFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo, do inglês, <i>time dependent density functional theory</i>
TMS	Tetrametilsilano
TPE	Excitação via dois fótons, do inglês, <i>two photon excitation</i>
UATR	Reflectância total atenuada universal, do inglês, <i>universal attenuated total reflectance</i>
UV-VIS	Ultravioleta e visível
VC	Acoplamento vibrônico, do inglês, <i>vibronic coupling</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1	QUÍMICA MEDICINAL DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS.....	26
2.2	MOLÉCULAS SINALIZADORAS E SUAS APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS.....	27
2.2.1	Óxido nítrico.....	28
2.2.2	Monóxido de carbono.....	30
2.3	CARACTERÍSTICAS DO MONÓXIDO DE CARBONO COMO LIGANTE	33
2.4	PRINCIPAIS GATILHOS DE LIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO.....	35
2.5	MOLÉCULAS LIBERADORAS DE MONÓXIDO DE CARBONO CONTENDO MANGANÊS.....	41
2.6	MODULANDO A LIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO DE FOTOCORMS	44
2.6.1	Influência de grupos pendentes	44
2.6.2	Influência dos estados excitados	45
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	49
3.1	MECANISMO DE LIBERAÇÃO SOB A PERSPECTIVA DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS INICIAIS	49
3.2	MECANISMO DE LIBERAÇÃO SOB A PERSPECTIVA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS E REORGANIZACIONAIS.....	51
3.3	MECANISMO DE LIBERAÇÃO SOB A PERSPECTIVA DA MECÂNICA QUÂNTICA	58
4	PROPOSTA DESTE TRABALHO.....	63
5	OBJETIVOS.....	66
5.1	OBJETIVO GERAL.....	66
5.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	66
6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	67
6.1	MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	67
6.1.1	Materiais	67
6.1.2	Métodos e instrumentação	67

6.1.2.1	Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio – CHN	67
6.1.2.2	Espectroscopia da região do infravermelho - IR.....	68
6.1.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - NMR.....	68
6.1.2.4	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível – UV-Vis	68
6.1.2.5	Espectrometria de massas com ionização via <i>electrospray</i> – ESI-MS	69
6.1.2.6	Eletroquímica.....	69
6.1.2.7	Difratometria de raios X	69
6.1.2.8	Otimização de geometrias e cálculo de propriedades eletrônicas via teoria do funcional da densidade independente e dependente do tempo (DFT e TD-DFT)	70
6.1.2.9	Estudo de estabilidade no IR e UV-VIS	70
6.1.2.10	Cinética de liberação fotoinduzida de monóxido de carbono via UV-VIS, IR e NMR.....	71
6.1.2.11	Actinometria com ferrioxalato e cálculo de rendimento quântico	74
6.2	SÍNTESES DOS LIGANTES.....	75
6.2.1	Síntese do ligante bis(2-(tiofenil)etil)amina – phS	76
6.2.2	Síntese do ligante bis(2-(selanilfenil)etil)amina - phSe	79
6.2.3	Síntese do ligante bis(2-(selenilbenzil)etil)amina - bzISe	82
6.2.4	Síntese do precursor 1,10-fenantrolona-7,6-diona – phen-diona	85
6.2.5	Síntese do ligante dipirido[3,2-<i>α</i>:2',3'-<i>c'</i>]fenazina – dppz	87
6.2.6	Síntese do ligante pirazino[2,3-<i>h</i>]dipirido[3,2-<i>α</i>:2',3'-<i>c'</i>]fenazina – pdppz.....	90
6.2.7	Síntese do ligante [1,2,5]tiadiazol[3,4,<i>f</i>]quinoxalina – tdz-qx	93
6.2.8	Síntese do ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4,<i>f</i>]quinoxalina – sdz-qx	96
6.2.9	Síntese do precursor 4-nitro[1,2,5]selenodiazol – 4n-sdz	99
6.2.10	Síntese do precursor 3-amino-4-nitro[1,2,5]selenodiazol – 3a4n-sdz	101
6.2.11	Síntese do precursor 3,4-diamino [1,2,5]selenodiazol – 34da-sdz	103
6.2.12	Síntese do ligante dipirido[3,2-<i>α</i>:2',3'-<i>c'</i>][1,2,5]selenodiazol[3,4-<i>h</i>]fenazina – dps-dzpz	105
6.3	SÍNTESE DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS.....	107

7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
7.1	ESTENDENDO O CONCEITO DOADOR-RECEPTOR.....	109
7.2	CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÕES TEÓRICAS DOS LIGANTES	116
7.2.1	Espectroscopia no Infravermelho	117
7.2.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	120
7.2.3	Espectroscopia no Ultravioleta e Visível	124
7.2.4	Estudos Computacionais	127
7.3	CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÕES TEÓRICAS DAS FOTOCORMS.....	132
7.3.1	Estudos no Estado Sólido	132
7.3.2	Espectrometria de Massas e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	142
7.3.3	Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível	150
7.3.4	Estudos Eletroquímicos	156
7.3.5	Estudos Computacionais	161
8	ESTUDOS DA ATIVIDADE DE FOTODISSOCIAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO DOS COMPOSTOS DERIVADOS DE LIGANTES CONTENDO GRUPOS PENDENTES	164
8.1	ESTABILIDADE EM SOLUÇÃO	164
8.2	ENSAIOS DE FOTODISSOCIAÇÃO	167
9	ESTUDOS DA ATIVIDADE FOTOLIBERADORA DE CO DOS COMPOSTOS DERIVADOS DE LIGANTES HETEROAROMÁTICOS	174
9.1	ESTABILIDADE EM SOLUÇÃO	174
9.2	ENSAIOS DE FOTODISSOCIAÇÃO	177
10	CONCLUSÕES	188
11	PERSPECTIVAS	189
12	REFERÊNCIAS	190

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o desenvolvimento da ciência possibilitou que inúmeras doenças antes incuráveis fossem passíveis de tratamento. Isto possibilitou que inúmeros enfermos, antes encarados com animosidade e relegados ao isolamento, pudessem ser inseridos na sociedade sem ressalvas, como no caso da hanseníase, ou mesmo possibilitando prolongar o tempo de vida com qualidade, como no caso do vírus da imunodeficiência humana.

Infelizmente, inúmeras doenças continuam sem tratamento, seja por fatores puramente econômicos, seja pela dificuldade em desenvolver medicamentos eficientes. Entre as doenças modernas que estão incluídas nesta categoria, o câncer aparece em posição de destaque, devido às dificuldades apresentadas em desenvolver tratamentos pouco invasivos. Além disso, as últimas pesquisas da Organização Mundial da Saúde estimam que apenas no ano de 2018, 9,6 milhões de pessoas faleceram em decorrência do câncer. Deste montante, 70% dos óbitos ocorreram em países em desenvolvimento, sendo que os custos com tratamentos foram estimados na casa de trilhões de dólares.¹

A alta taxa de mortalidade dessa doença pode ser atribuída a um conjunto de fatores, entre eles: a heterogeneidade das células presentes em um tumor; crescimento e alterações genéticas extremamente rápidas; variações estruturais entre diferentes cepas e facilidade em se camuflar frente ao sistema imunológico.² Neste sentido o desenvolvimento de novos compostos que tenham ação antitumoral comprovada é altamente desejável, uma vez que amplia a gama de possíveis tratamentos. Apesar da indústria farmacêutica focar em compostos orgânicos, uma grande variedade de compostos inorgânicos e organometálicos têm sido empregados com relativo sucesso no tratamento do câncer, como por exemplo a cisplatina.³

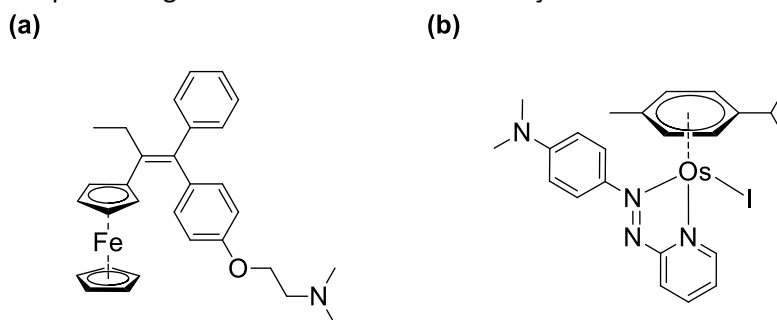
Recentemente, por intermédio de compostos organometálicos, as propriedades de sinalização celular do monóxido de carbono têm sido empregadas como agente antitumoral. Entre as moléculas transportadoras de CO mais estudadas destacam-se compostos de Mn^I, que combinam facilidade sintética, estabilidade e bom controle do processo de liberação de monóxido de carbono, permitindo o controle espacial e temporal do CO como fármaco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUÍMICA MEDICINAL DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Por definição, compostos organometálicos têm como característica fundamental a presença de ao menos uma ligação entre o centro metálico e algum átomo de carbono na esfera primária de coordenação. Por esta definição, interações envolvendo outros sítios coordenantes como nitrogênio e selênio com o centro metálico não são consideradas. Entre os exemplos mais clássicos de compostos organometálicos estão compostos contendo interações do tipo π *stacking*, os quais possuem interações laterais entre os orbitais d do metal e π deslocalizados do anel aromático (Figura 1).

Figura 1 – Alguns compostos organometálicos contendo interações entre orbitais d e π deslocalizados.



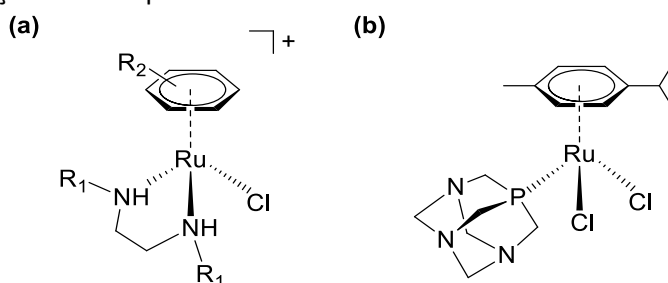
Fonte: (a) Derivado análogo à cloroquina;⁴ (b) Composto do tipo ósmio-areno, contendo grupo azo.⁵

A química de compostos organometálicos é um ramo em crescente desenvolvimento. Quando comparada com pesquisas envolvendo compostos puramente orgânicos, compostos organometálicos possuem inúmeras propriedades desejáveis do ponto de vista de aplicação, tais como: diversidade estrutural; ampla gama de interações; possibilidade de troca de ligantes; e potenciais de oxirredução moldáveis, propriedades estas que podem ser empregadas em diferentes áreas, abrangendo desde catálise até a química medicinal.⁶ Das propriedades citadas, a troca de ligantes possui maior relevância para este trabalho e será exemplificada em maior detalhe.

A capacidade de compostos inorgânicos em realizar troca de ligantes é bastante conhecida. Inclusive, alguns compostos têm sido desenvolvidos a fim de utilizar desta característica para aplicação na área medicinal, como por exemplo a cisplatina.⁷ De forma

similar, compostos organometálicos também podem apresentar essa característica, envolvendo a troca de um ligante na esfera primária de coordenação e alguma molécula presente no meio (em geral solvente). Entre os primeiros compostos organometálicos que apresentaram a característica de troca de ligante destacam-se compostos de rutênio-areno (Figura 2), os quais apresentaram atividade antitumoral, sendo a forma ativa gerada pela troca do cloreto coordenado por uma molécula de água do meio, possibilitando a interação ou com o DNA ou com proteínas.^{8,9}

Figura 2 – Representação dos compostos rutênio-areno.



Fonte: Adaptado de: (a) Ru^{II}-areno etilenodiamina;⁸ (b) Ru^{II}-areno contendo 1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano.⁹

Além dos exemplos citados, a troca de ligantes pode propiciar o desenvolvimento de novos compostos que, ao invés de liberarem substâncias no meio com pouca relevância biológica como o cloreto, liberem compostos bioativos que tenham a funcionalidade de fármacos.^{10,11}

Apesar das características citadas terem ampla aplicação, em geral, compostos organometálicos são relegados às pesquisas envolvendo suas propriedades catalíticas, sendo menos lembrados por suas aplicações na área medicinal. Apesar do crescimento constante de pesquisas envolvendo compostos organometálicos nesta área, tanto a relevância quanto a reputação desses compostos ainda são incipientes quando comparados a pesquisas envolvendo catálise e biossensores.¹²

2.2 MOLÉCULAS SINALIZADORAS E SUAS APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS

O conjunto de mecanismos que permite que as células (ou mesmo organelas) se comuniquem é denominado de sinalização celular. Este processo pode ocorrer de duas formas

básicas: ou por meio de sinais elétricos ou por meio de sinais químicos. A comunicação por sinal elétrico é, em geral, rápida (o meio biológico é bom condutor) e necessita de uma lacuna entre as junções celulares que permite a passagem direta de informação. Já a comunicação via sinal químico, que é muito mais abundante, necessita da liberação de um estímulo químico, o qual modifica a atividade de células ou organelas vizinhas, por meio da interação entre o sinal e receptores adequados.¹³

Existem diversas substâncias que atuam em nosso organismo no processo de sinalização celular, entre as mais usuais encontram-se os neurotransmissores (ATP, dopamina) e hormônios (insulina, ocitocina). Devido à alta complexidade destas moléculas, é senso comum imaginar que substâncias que atuam no processo de sinalização necessitam de uma estrutura complexa, que possibilite o transporte através das membranas e que seja altamente específica com os receptores. Contudo, a partir de 1980, foi descoberto que algumas moléculas gasosas simples também podem atuar no processo de sinalização. Entre elas destacam-se: sulfeto de hidrogênio; etileno; óxido nítrico e monóxido de carbono.¹⁴⁻¹⁷

Devido tanto ao foco deste trabalho quanto à similaridade eletrônica entre NO e CO, nas seções seguintes serão ressaltadas algumas implicações e características destas moléculas no processo de sinalização celular.

2.2.1 Óxido nítrico

O óxido nítrico foi inicialmente reconhecido como uma molécula sinalizadora do sistema nervoso central em 1988, quando foi identificada como o fator intercelular responsável pelo incremento na produção de cGMP (guanosina monofosfato cíclico), que ocorre pela ativação indireta dos receptores glutamato.

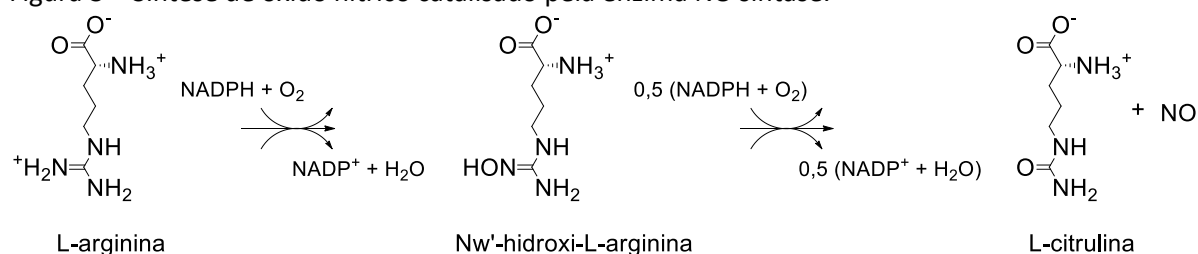
A descoberta que uma molécula diatômica simples permite a comunicação entre neurônios revolucionou o nosso entendimento sobre sinalização celular.¹⁸ Anteriormente imaginava-se que a comunicação entre neurônios ocorria ou por sinapses nervosas ou por sinais químicos complexos, ambos restritos à uma região muito pequena de ação, uma vez que o meio fisiológico apresenta rápida dissipação de corrente elétrica e alta resistência difusiva.¹⁹ Contudo, mesmo considerando o baixo tempo de meia vida, o fato do NO ser uma molécula gasosa com baixa resistência à difusão, reduz as limitações oriundas da transmissão

espacial, permitindo que esta molécula permeie o sistema facilmente, comunicando-se com diversos tecidos e células, os quais não necessitam de proximidade.²⁰

A importância do óxido nítrico nos processos de sinalização celular ganhou nova força quando, um ano após as descobertas das potencialidades do NO como agente sinalizador, foi revelado que o mesmo é produzido de forma endógena a partir da L-arginina e têm sua produção regulada pela enzima NO sintase,²¹ como mostrado na Figura 3.

Entre os efeitos mais conhecidos advindos da produção endógena de NO, está sua ação vasodilatadora. A primeira etapa deste processo é a liberação de neurotransmissores, como a acetilcolina, na corrente sanguínea. Por conseguinte, os neurotransmissores estimulam a produção de NO, o qual difunde para as células musculares lisas reagindo com os sítios ativos de ferro da enzima guanilil ciclase, induzindo a produção da segunda molécula transportadora -o cGMP- acarretando a dilatação dos vasos sanguíneos.¹⁷ Além de atuar sobre a enzima guanilil ciclase, o óxido nítrico pode influenciar a inibição da enzima citocromo c oxidase²² e induzir a nitração de proteínas, alterando sua funcionalidade.²³

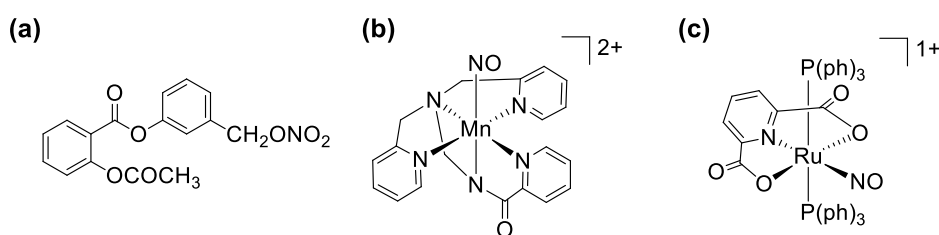
Figura 3 – Síntese de óxido nítrico catalisado pela enzima NO sintase.



Fonte: adaptado de Knowles.²¹

Devido a vasta gama de aplicações, alguns pesquisadores têm tentado empregar o NO de forma exógena, seja por inalação direta,²⁴ seja pelo uso de moléculas liberadoras de óxido nítrico,²⁵⁻²⁷ como as mostradas na Figura 4.

Figura 4 – Exemplos de moléculas liberadoras de NO.



Fonte: (a) composto orgânico NO liberador NCX-4016;²⁵ (b) Mn^{II}-nitrosil contendo o ligante PaPy₃;²⁶ (c) Ru^{II}-nitrosil.²⁷

2.2.2 Monóxido de carbono

Ao contrário do óxido nítrico, que é praticamente desconhecido do público em geral, o monóxido de carbono tem ganhado atenção nos últimos anos, com diversos casos de óbito devido às falhas no sistema de calefação de edifícios, sendo os casos mais recentes reportados em 2019 em Santiago (Chile) e em Campos de Jordão. Inclusive, desde o começo do século XXI foram registrados mais de 500 óbitos apenas no Brasil, os quais comprovadamente tiveram como causa a intoxicação por gases, onde o CO ocupa posição de destaque.²⁸

Levando em consideração este retrospecto negativo, é plausível que o senso comum encare o CO apenas como uma molécula altamente tóxica, que pode causar danos crônicos e culminar na morte do indivíduo. Ao contrário do que muitos imaginam, o processo de intoxicação não ocorre pela supressão de O₂ como na maioria dos casos de asfixia, mas pela troca das moléculas de O₂ por CO no sítio transportador da hemoglobina. Este processo é favorecido, uma vez que a afinidade do CO pela hemoglobina é aproximadamente 200 vezes maior do que a afinidade com o O₂, com um tempo de meia vida em torno de 74 minutos.^{29,30} No entanto, na avassaladora maioria dos casos, a intoxicação por monóxido de carbono ocorre apenas em condições específicas, devido a longos tempos de exposição em locais fechados, o que aumenta os níveis de CO no organismo.

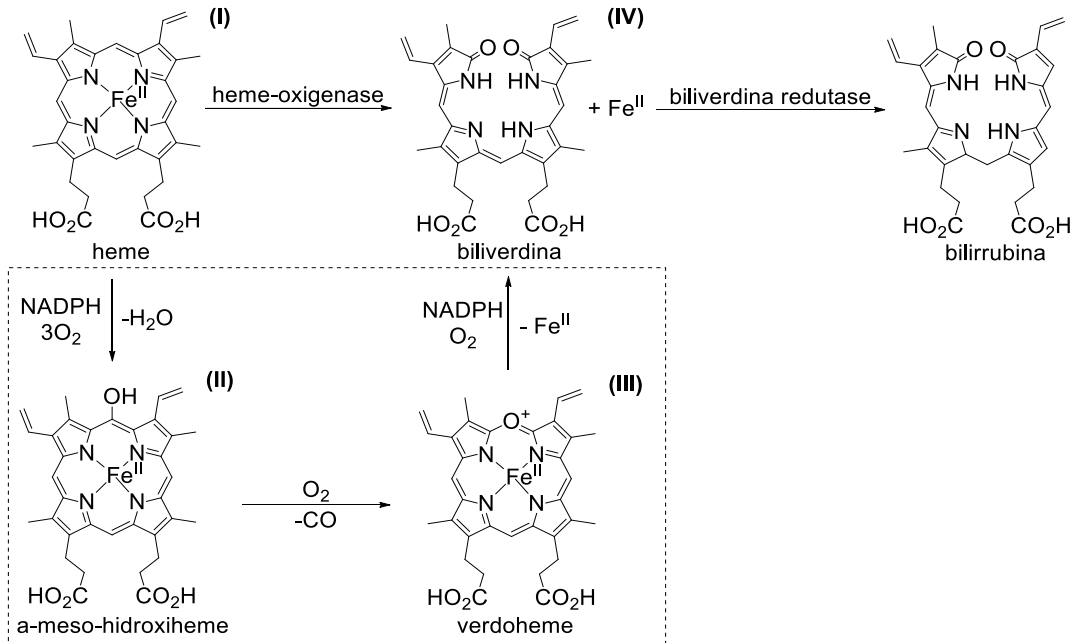
Apesar disso, ainda em 1895, Haldane³¹ mostrou o efeito antagonista de altas pressões parciais de oxigênio na interação entre CO e a hemoglobina, e Sjöstrand,³² em meados da década de cinquenta, obteve as primeiras evidências experimentais que o monóxido de carbono, assim como o NO, é produzido endogenamente.

De acordo com Ryter,³³ o processo de produção endógena de CO ocorre por via enzimática, na qual o grupo heme é degradado à biliverdina e Fe^{II}, por meio da ação da proteína heme oxigenase (HO). Como mostrado na Figura 5, a degradação do cofator heme ocorre em três etapas. Inicialmente o cofator é hidroxilado de forma regiosseletiva por um intermediário hidropéroxido de ferro, resultando no intermediário II. O cofator hidroxilado é então oxidado pela liberação de monóxido de carbono resultando em III. A última etapa consiste na quebra do anel porfirínico originando a biliverdina e o íon Fe^{II}. Em seguida, a biliverdina é reduzida enzimaticamente a bilirrubina pela biliverdina redutase.³⁴

Essa relação intrínseca entre a enzima HO e a produção de monóxido de carbono levou à postulação que o CO atuava como um transmissor celular gasoso de forma similar ao óxido nítrico, tanto que os estudos envolvendo efeitos vasodilatadores das duas espécies começaram concomitantemente.³⁵

Contudo, apesar das evidências de o CO possuir efeito vasodilatador, imaginou-se que tais características fossem puramente circunstanciais. Tal ponto de vista foi alterado apenas com a descoberta da interferência do óxido nítrico no processo de produção endógena de monóxido de carbono,³⁵ estando associado com a inibição na produção de citocinas pró-inflamatórias, minimizando o stress celular.³⁶

Figura 5- Esquema da produção endógena do CO via degradação catalítica do cofator heme.



Fonte: adaptado de Matsui.³⁴

De forma similar ao óxido nítrico, o monóxido de carbono, possui grande mobilidade, podendo difundir-se pelas membranas celulares, permitindo que seus efeitos fisiológicos possam ocorrer em diferentes regiões e processos do organismo. Entre os alvos do CO destacam-se: os canais iônicos,³⁷ NADPH (fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina) oxidases,³⁸ proteínas ativadas por mitógenos³⁹ e em certo grau a guanilil ciclase solúvel, induzindo a formação de cGMP.⁴⁰

Devido à grande quantidade de processos nos quais o monóxido de carbono tem papel fundamental, inúmeras pesquisas vêm utilizando o monóxido de carbono como agente

terapêutico, empregando suas propriedades antitumoral, antimicrobiana, antiviral e anti-inflamatória,⁴¹ tanto na forma inalada,⁴² quanto por meio de moléculas transportadoras.⁴³

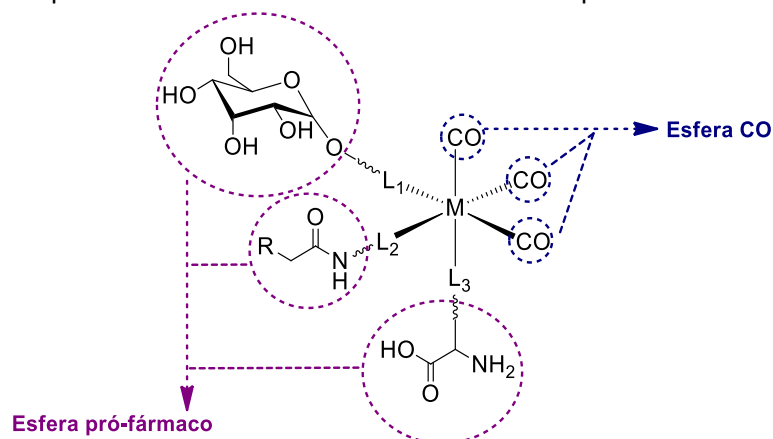
As primeiras tentativas de administração de CO foram via exógena. Após inalado, o monóxido de carbono chega aos alvéolos pulmonares, difunde-se para os capilares sanguíneos e em seguida é distribuído pelo organismo. No entanto, a atividade do CO no organismo está relacionada com a solubilidade deste gás no meio e, portanto, dependente do coeficiente de partição entre os diferentes tecidos e fluidos, o que dificulta a aplicação do monóxido de carbono como agente específico local.⁴¹

Por tal motivo, esta metodologia impõe algumas restrições. A primeira e mais evidente tem relação com o controle da vazão administrada; já a segunda tem relação com a forma de distribuição no organismo, ambas exigindo o controle preciso da administração. Atualmente, tal controle pode ser obtido por equipamentos que regulam o fluxo de CO de acordo com o metabolismo e a taxa de respiração do paciente.

Devido às restrições impostas por tratamentos baseados em inalação, o uso de compostos liberadores de monóxido de carbono como agente terapêutico têm ganho a atenção de pesquisadores. Levando isto em consideração, introduziu-se o conceito de moléculas liberadoras de monóxido de carbono (CORM).⁴⁴ Inicialmente, diversos compostos orgânicos foram testados como CORMs,⁴⁵ porém tanto a taxa de liberação quanto o perfil toxicológico impediram os seus usos.^{46,47}

Uma alternativa ao uso de compostos orgânicos foi o emprego de compostos organometálicos contendo carbonil, os quais oferecem boa flexibilidade em termos de design, aliando tanto a possibilidade em alterar o centro metálico, modulando os potenciais redox, quanto os ligantes, alterando as propriedades físico-químicas, aumentando as constantes de liberação de CO. Particularmente, a esfera do ligante tem despertado a atenção de alguns pesquisadores que têm procurado desenvolver ligantes que possuam algum tipo de atividade, desde compostos bioativos, até biomarcadores.⁴⁷ A Figura 6 mostra uma representação típica de uma molécula liberadora de monóxido de carbono, destacando o ligante funcionalizado (esfera pró-fármaco) e os grupos carbonil (esfera CO).

Figura 6 – Esquema representativo destacando as esferas CORM e pró-fármaco.



Fonte: adaptado de Romão.⁴⁷

2.3 CARACTERÍSTICAS DO MONÓXIDO DE CARBONO COMO LIGANTE

Levando em consideração a crescente importância do monóxido de carbono como agente terapêutico, é imprescindível o conhecimento de suas propriedades como ligante, facilitando o desenvolvimento de moléculas liberadoras de CO.

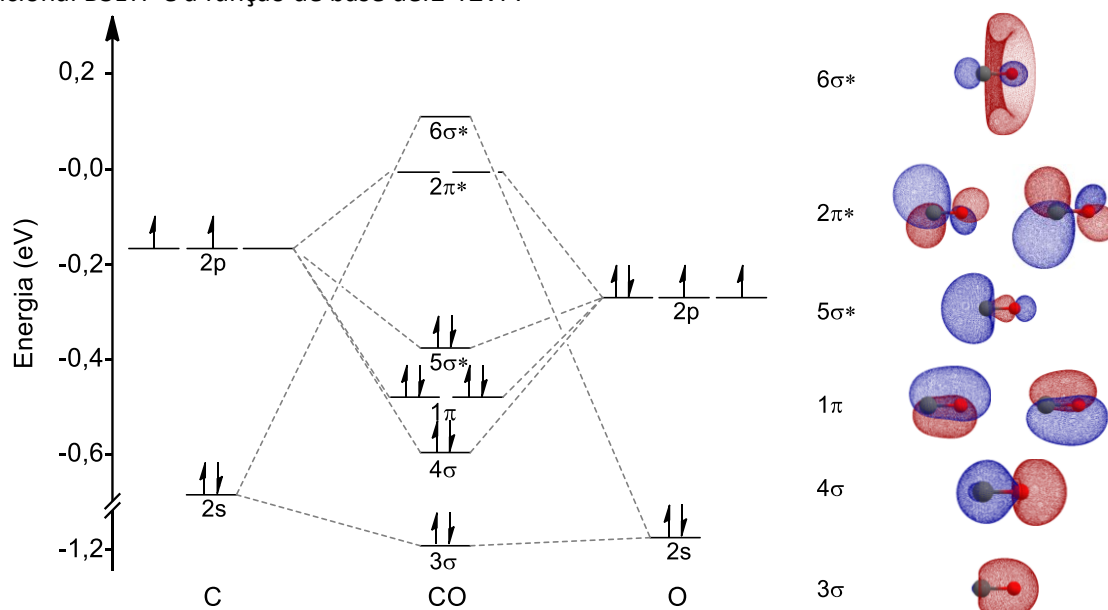
Os átomos de carbono e oxigênio possuem seis e oito elétrons respectivamente, os quais ocupam em seus estados fundamentais os dois primeiros níveis de energia, sendo o primeiro completamente preenchido. Já os elétrons de valência (quatro do C e seis do O) ocupam os subníveis *s* e *p*, estando distribuídos, de maneira simplista, de acordo com o princípio de Aufbau.

Saindo da visão atomística e incorporando os preceitos da teoria do orbital molecular (MO), a fim de formar a molécula de CO, é possível prever quais os tipos de interação do CO como ligante. Do ponto de vista da teoria MO a ligação entre dois átomos ocorre pela superposição dos orbitais atômicos de valência, desde que os mesmos tenham simetria compatível e energias da mesma ordem de grandeza.

Se ambas as condições forem satisfeitas, a sobreposição entre os orbitais pode ocorrer de duas formas distintas: (i) construtiva, na qual as funções de onda, por possuírem sinais idênticos reforçam a função, aumentando a probabilidade em encontrar um elétron entre os átomos e originando um orbital ligante de menor energia; e (ii) destrutivas, onde as funções de onda dos orbitais atômicos possuem sinais distintos, originando um orbital molecular de maior energia denominado antiligante.

De acordo com o que foi exposto, no caso do monóxido de carbono, os oito orbitais atômicos de valência (quatro de cada átomo) interagem formando 8 orbitais moleculares, sendo quatro ligantes e quatro antiligantes. A sobreposição dos orbitais 2s originam dois orbitais com simetria σ , enquanto que a sobreposição dos orbitais 2p originam dois orbitais com simetria σ e quatro orbitais com simetria π , sendo os elétrons de valência distribuídos de acordo com a energia dos orbitais formados, como mostrado na Figura 7. A análise da distribuição apresentada, evidencia que um dos motivos pela ligação entre o carbono e o oxigênio ser tão forte (distância de 1,1282 Å e energia de dissociação de 1070 kJ mol⁻¹) é a sua distribuição característica, com quatro orbitais ligantes e um orbital antiligante preenchidos.⁴⁸

Figura 7 – Diagrama simplificado dos orbitais moleculares de valência para o monóxido de carbono. Os orbitais foram obtidos empregando o software Orca 4.2.0, no nível de teoria TD-DFT, utilizando o funcional B3LYP e a função de base def2-TZVP.



Fonte: o autor.

Além disso, a análise dos orbitais formados permite compreender a influência do CO como ligante, sendo de particular interesse a compreensão do papel dos orbitais de fronteira σ^* , π e π^* do CO na formação da ligação metal-carbono. Analisando a simetria dos orbitais representados na Figura 7, é perceptível que enquanto os orbitais σ^* , centralizados no átomo de carbono, podem interagir frontalmente com os orbitais d vazios do metal, os orbitais π e π^* possibilitam interações laterais com orbitais vazios e preenchidos, respectivamente.

Devido à menor simetria entre os orbitais, as interações laterais entre os orbitais π preenchidos do CO e d vazios do metal são menos efetivas, contribuindo pouco para a estabilidade geral de compostos carbonílicos metálicos (MCCs). Já as interações laterais entre os orbitais π^* vazios e d preenchidos, têm orientação e simetria favoráveis.⁴⁹

A importância desta interação na química de compostos organometálicos é tão grande que a mesma recebe uma denominação específica, sendo comumente denominada de retroligação. É esta interação que faz com que o CO seja classificado como um ligante de campo forte, possibilitando a estabilização tanto de centros metálicos com altos e baixos estados de oxidação.

Outrossim, é devido à retroligação que algumas características de MCCs podem ser explicadas, como os baixos estados de oxidação dos centros metálicos, o uso de ligantes eletrodoadores para auxiliar na estabilização da ligação M-CO e o enfraquecimento da ligação metal carbono em estados excitados,⁴⁸ propriedades estas fundamentais no planejamento de CORMs.

2.4 PRINCIPAIS GATILHOS DE LIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

Com o intuito de labilizar o monóxido de carbono é necessário que a molécula transportadora desenvolvida seja ativada de alguma forma, em geral, pela interação da CORM com algum gatilho que provoque a dissociação, podendo ser um processo endógeno ou exógeno. Independentemente do gatilho empregado, todos os métodos de dissociação baseiam-se no enfraquecimento tanto da interação frontal ($d-\sigma^*$) quanto da retroligação (interação $d-p\pi^*$), e conseqüente liberação de monóxido de carbono.

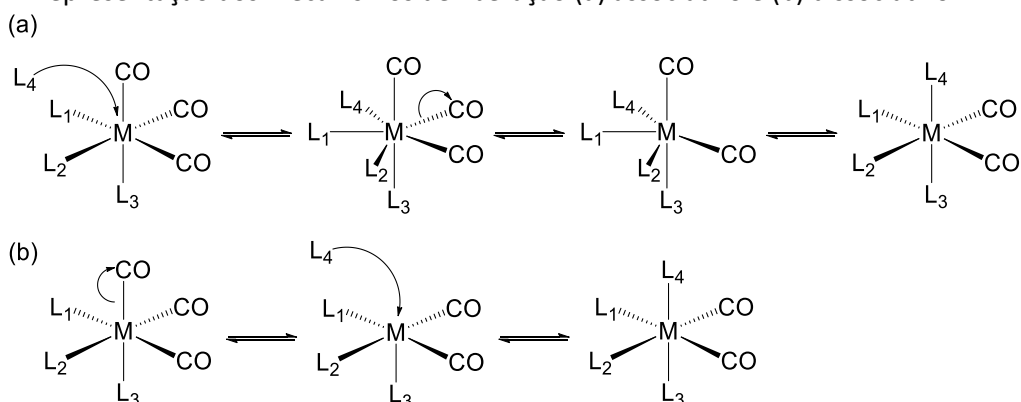
São considerados como gatilhos endógenos todo mecanismo que provoca a liberação de monóxido de carbono sem que haja a necessidade de outra entrada externa após a administração do fármaco, ou seja, o processo desencadeia-se por interações entre o CORM e as outras substâncias presentes no próprio organismo, como por exemplo a substituição por moléculas de solvente e a interação com enzimas. Por outro lado, são considerados gatilhos exógenos como todo e qualquer método de liberação no qual seja necessário a aplicação de uma entrada secundária externa ao organismo, induzindo a dissociação de CO, como por exemplo radiação eletromagnética.

Levando isto em consideração, é fundamental o conhecimento dos mecanismos gatilho para a liberação de CO já que é o conhecimento destes mecanismos que possibilita o controle espacial e temporal da liberação, bem como da taxa de dissociação de monóxido de carbono. Um exemplo que ressalta a importância do conhecimento dos mecanismos de liberação é a molécula $[\text{RuCl}(\text{glicinato})(\text{CO})_3]$, a qual apresenta tempo de meia vida em solução aquosa em torno de 98 h, mas que tem redução significativa deste tempo (para 3,6 min) quando o meio é trocado para plasma sanguíneo, muito provavelmente devido às interações com resíduos do tripeptídeo glutationa.⁵⁰

Dentre as primeiras CORMs estudadas, destacam-se moléculas que possuem mecanismos de troca simples de ligante, sem a necessidade de um gatilho exógeno, onde a troca ocorre entre as carbonilas da primeira esfera de coordenação por moléculas coordenantes presentes no meio, podendo ocorrer ou por dissociação ou por associação.

No mecanismo associativo (Figura 8a), uma espécie coordenante presente no meio aproxima-se e interage com o centro metálico, formando uma nova ligação e, por conseguinte, liberando um equivalente de monóxido de carbono.⁵¹ Já no mecanismo dissociativo (Figura 8b), a carbonila coordenada dissocia-se do centro metálico, abrindo uma vacância na esfera primária de coordenação, permitindo a aproximação de uma molécula coordenante presente no meio.⁵²

Figura 8 – Representação dos mecanismos de liberação (a) associativo e (b) dissociativo.



Fonte: o autor.

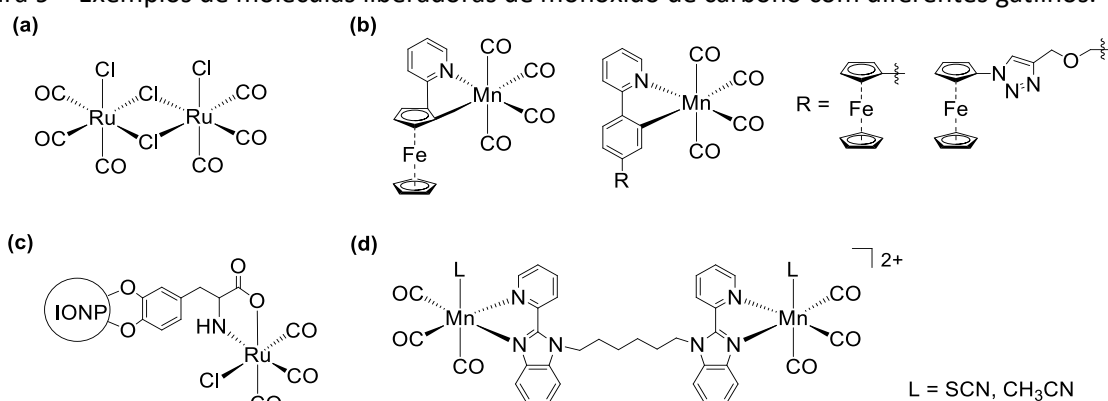
Apesar da troca de CO por ligante aparentar ser um processo interessante, este mecanismo pode limitar o emprego destas moléculas como fármaco, uma vez que o controle do processo pode ser cada vez mais circunstancial com o incremento de complexidade do

meio estudado. Neste sentido, torna-se interessante o uso de agentes endógenos específicos para a liberação do CO coordenado. Entre os principais, destacam-se mudanças de pH e ativação enzimática.

Na primeira estratégia, a protonação/desprotonação de espécies (como H_2O e H_2NR), pode alterar de forma significativa os potenciais redox dos centros metálicos, facilitando a oxidação das espécies e consequentemente enfraquecendo a retroligação $d-p\pi^*$ metal-ligante.⁴⁷ Já na segunda estratégia, o grupo de Schmalz⁵³ introduziu um novo conceito denominado de moléculas liberadoras de monóxido de carbono ativadas por enzimas (ET-CORMs). Este processo baseia-se na hidrólise enzimática de ésteres de compostos dienólicos de ferro por enzimas específicas (esterases ou fosfatases), formando um intermediário lábil, o qual libera CO e Fe^{III} em meio oxidativo.

Mesmo que os gatilhos descritos acima sejam interessantes do ponto de vista químico, ambos necessitam que o agente de ativação do processo esteja presente no meio, dificultando o controle da dissociação de CO. Por esse motivo, tem-se optado pelo uso de gatilhos exógenos, tais como: temperatura,⁵⁴ campos magnéticos,^{55,56} potenciais redox⁵⁷ e radiação eletromagnética.⁵⁸ A Figura 9 mostra algumas CORMs que apresentam atividade com diferentes gatilhos.

Figura 9 – Exemplos de moléculas liberadoras de monóxido de carbono com diferentes gatilhos.



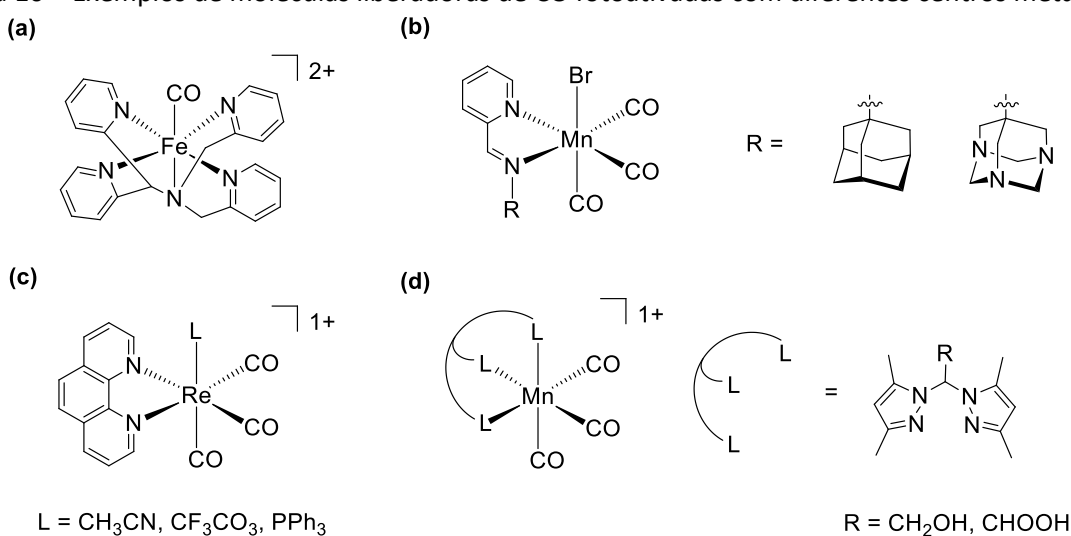
Fonte: (a) CORM-1;⁵⁴ (b) derivados contendo ferrocenil;⁵⁷ (c) $[\text{RuCl}(\text{CO})_3(\mu\text{-DOPA})]@\text{magnetita}$;⁵⁵ (d) derivados de benzimidazol.⁵⁸

Dentre os gatilhos exógenos, o uso de CORMs fotossensíveis (fotoCORMs) tem despertado grande interesse, uma vez que fontes de luz de diversos comprimentos de onda são relativamente baratas e portáteis, além de permitir o controle espacial e temporal

preciso.⁵⁹ No entanto, grande parte das fotoCORMs desenvolvidas até o momento (Figura 10) são ativas apenas em comprimentos de onda com baixa penetração cutânea, entre 300 a 450 nm. Assim, o desenvolvimento de novos ligantes que possam deslocar batocromicamente a fotoliberação é altamente desejável, uma vez que minimiza os malefícios da utilização de fontes luminosas na região ultravioleta e aumenta o grau de penetração cutânea.⁶⁰

Por tais motivos, o design de fotoCORMs ativados na região do visível têm sido um dos principais focos de desenvolvimento nos últimos anos. Em 2014, Chakraborty⁶¹ e colaboradores demonstraram que as transições de carga metal ligante são particularmente importantes para o processo de fotolabilização, sendo que grande parte do esforço das pesquisas na área tem se concentrado em modular essas transições para menores energias de excitação.

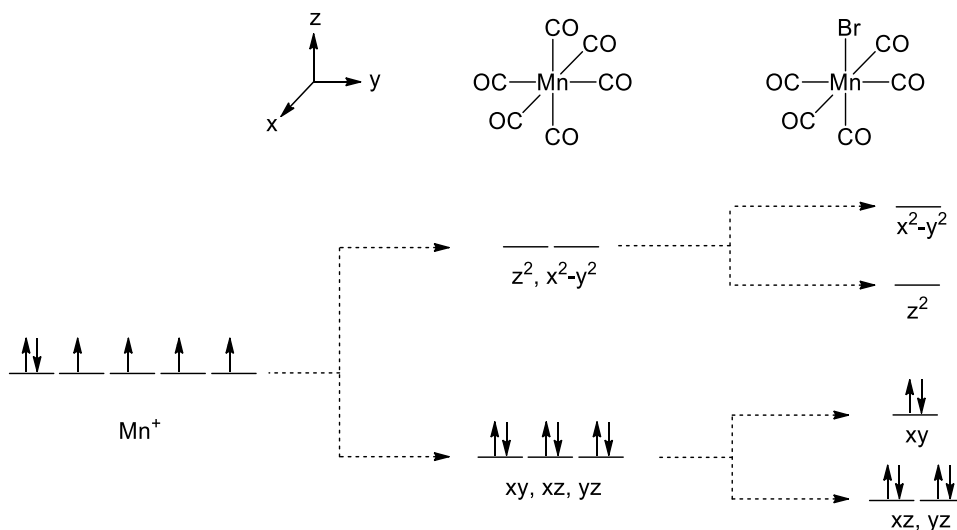
Figura 10 – Exemplos de moléculas liberadoras de CO fotoativadas com diferentes centros metálicos.



Fonte: (a) $[Fe(N_4Py)(CO)]^{2+}$; ⁶² (b) α -diiminas contendo grupos auxiliares não coordenantes; ⁶³ (c) $[ReL(phen)(CO)_3]^+$; ⁶⁴ (d) derivados de pirazol. ⁶⁵

Empregando a teoria do campo cristalino (TCC) é possível inferir sobre o mecanismo de dissociação de monóxido de carbono via fotoexcitação. Para facilitar o entendimento, será utilizado como exemplo o composto $Mn(CO)_5Br$ (carga zero e spin baixo), o qual deve apresentar um leve desdobramento dos orbitais octaédricos, com o bromo fixado no eixo z. Uma vez que o comprimento de ligação Mn-Br é, em torno de 25% maior, que a ligação Mn-CO, há diminuição da energia dos orbitais dxz , d_{yz} e dz^2 , conforme mostrado na Figura 11.

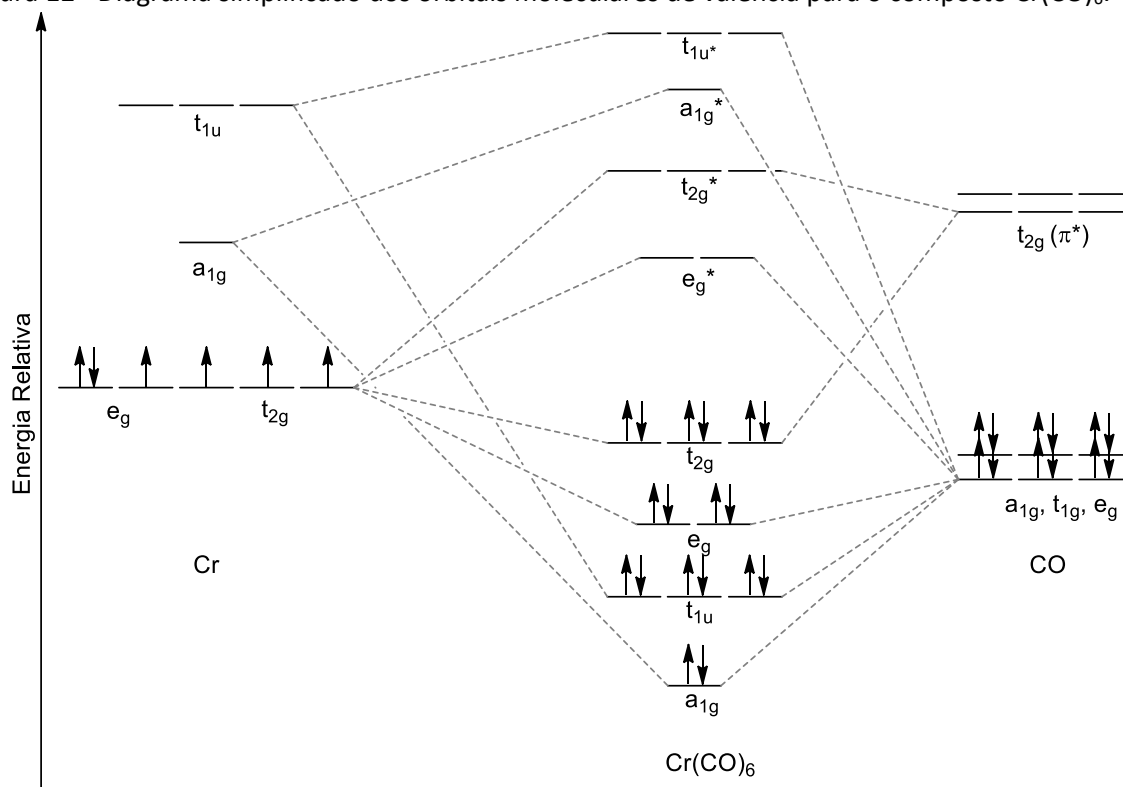
Figura 11 – Representação do diagrama de energia dos orbitais de valência por meio da TCC.



Fonte: o autor.

Apesar da simplicidade em aplicar a TCC, a mesma não permite compreender as nuances que governam as transições eletrônicas, impossibilitando a otimização do processo de excitação e, conseqüentemente, limitando o desenvolvimento de ligantes com propriedades específicas.

Devido às restrições oriundas da TCC para descrever os processos de excitação e relaxação eletrônica, a teoria do orbital molecular (MO) tem sido empregada para descrever com mais detalhes a dinâmica de estados excitados. Considerando o composto modelo $Cr(CO)_6$, MOs apresentados na Figura 12, e considerando apenas as excitações permitidas, ou seja, sem alteração da multiplicidade de spin, os elétrons dos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO), passam a ocupar orbitais moleculares não ocupados de menor energia (LUMO) de caráter antiligante. Dessa forma, há redução da probabilidade em encontrar elétrons nos orbitais que participam da retroligação, ocasionando enfraquecimento da ligação M-CO e facilitando a dissociação de monóxido de carbono.

Figura 12 - Diagrama simplificado dos orbitais moleculares de valência para o composto $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Fonte: o autor.

Além disso, se o modelo for extrapolado para o composto $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ e analisando as contribuições dos orbitais moleculares para o processo de excitação eletrônica, é possível constatar que o HOMO tem forte contribuição do Br e do CO, enquanto que o LUMO apresenta maior contribuição do centro metálico, mostrando que o processo de fotodissociação está correlacionado com a transferência de carga metal ligante (MLCT).

Generalizando, os compostos organometálicos que possuem essa característica, dispõem de orbitais d ocupados (Mn^I , Re^I , Fe^{II} , Ru^{II}) e ligantes capazes de minimizar a energia dos orbitais antiligantes, diminuindo a energia necessária para a transição eletrônica.

Devido ao sucesso da teoria MO em prever a energia do *gap* de energia e a simetria dos orbitais de fronteira, os estudos que têm sido realizados com fotoCORMs focaram majoritariamente no estudo dos estados singleto e em conferir às moléculas projetadas propriedades como fluorescência,⁶⁶ estabilidade,⁶⁷ solubilidade em meio aquoso,⁶⁸ hidrofobicidade ou hidrofiliidade⁶⁹ e deslocamento batocrômico do comprimento de onda utilizado como gatilho,⁷⁰⁻⁷² sendo que o estudo dos mecanismos e dos efeitos que influenciam o processo de liberação de CO são muito superficiais.

Contudo, algumas evidências experimentais e teóricas tem mostrado que é desejável um maior conhecimento sobre algumas propriedades dos estados excitados envolvidos, como por exemplo: a influência do acoplamento spin órbita (SOC); a estabilidade dos estados excitados singlete e tripleto e a influência do ligante no deslocamento das bandas de transferência de carga, destacando-se os trabalhos de Rudolf,⁷³ Chakraborty,⁶¹ e Fumanal.⁷⁴

2.5 MOLÉCULAS LIBERADORAS DE MONÓXIDO DE CARBONO CONTENDO MANGANÊS

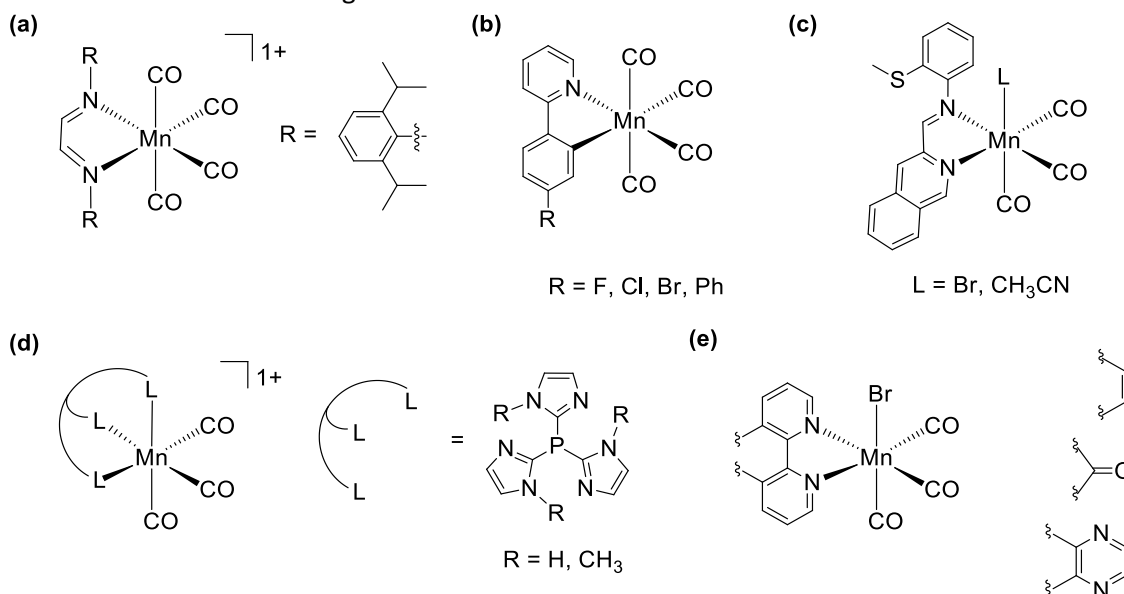
Como visto nas seções anteriores, diversos centros metálicos podem apresentar a característica de dissociação de CO fotoativada, como centros de Mn, Fe, Re e Ru. No entanto, desde a descoberta das propriedades fotoquímicas do dímero $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ por Motterlini e colaboradores,³⁵ centros de manganês têm ganho grande atenção no desenvolvimento de fotoCORMs.

Um dos motivos que têm levado centros de Mn^I a serem extensivamente descritos na literatura envolve a grande facilidade em desenvolver ligantes, uma vez que compostos carbonílicos de manganês tendem a coordenar com ligantes quelantes macios bi ou tridentados simples como bipyridina (bipy) e fenantrolina (phen) e, com raras exceções,^{57,75,76} mantêm na estrutura três grupos carbonil e um haleto proveniente do reagente de partida (Figura 13a e 13b).

Devido à simplicidade dos ligantes utilizados é fácil averiguar como modificações provenientes dos ligantes podem alterar na capacidade liberadora de CO, desde efeitos de conjugação,^{61,77} adição de grupos doadores,⁷⁸ rigidez,⁷⁹ bem como compostos binucleares de Mn^I/Re^I e $\text{Mn}^I/\text{Ru}^{II}$ que permitem a transferência de elétrons entre os diferentes centros metálicos.^{80,81}

A estratégia adotada pelo grupo de Mascharak^{61,77} mostrou que a adição de ligantes conjugados pode favorecer a labilização dos grupos carbonil, já que retira densidade eletrônica do centro metálico, diminuindo a energia dos orbitais $p\pi^*$ e, por conseguinte, da MLCT (Figura 13c).

Figura 13 – FotoCORMs de manganês com deslocamentos batocrômicos e efeitos de substituintes.



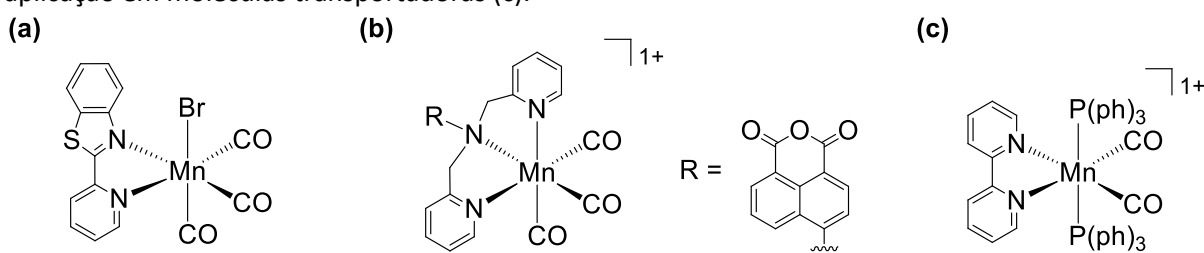
Fonte: (a) *fac*- $\text{Mn(Br)(CO)}_3(\text{Pr}_2\text{Ph-DAB})$; ⁷⁵ (b) derivados tetracarbonil do tipo $\kappa, \text{C}^2\text{-}\kappa, \text{N}$; ⁷⁶ (c) α -diiminas conjugadas; ⁷⁷ (d) derivados de tris(imidazol-4(5)-il)fosfina; ⁷⁸ (e) heterociclo aromáticos rígidos. ⁷⁹

Já a adição de grupos eletrodadores e eletroretiradores em ligantes conjugados realizada por Kunz *et al*⁷⁸ comprovou que a adição de grupos eletrodadores como metil, aumenta a probabilidade em encontrar os elétrons no centro metálico, reforçando a retroligação e conseqüentemente dificultando a saída de grupos carbonila, já a adição de grupos eletroretiradores têm o efeito inverso (Figura 13d).

Por fim, Jimenez *et al*⁷⁹ reporta que a adição de grupos rígidos conjugados, como bpy e phen, provoca deslocamentos batocrômicos nas bandas MLCT, porém, sem incremento significativo da capacidade liberadora. No entanto, faz-se uma ressalva ao estudo conduzido, uma vez que apenas um comprimento de onda foi utilizado para a fotodissociação, o que claramente dificulta a diferenciação das constantes cinéticas obtidas para cada uma das espécies estudadas (Figura 13e).

Além das modificações diretas na primeira esfera de coordenação, outros grupos de pesquisa vêm tentando conferir algum tipo de funcionalidade ao ligante, como o uso de moléculas direcionadoras e transportadoras,⁸²⁻⁸⁵ fluorescência⁸⁶⁻⁸⁸ e na funcionalização de materiais como: tecidos sintéticos,⁸⁹⁻⁹¹ grafeno,⁹² sílica,⁹³ nanopartículas de diamante,⁹⁴ nanopartículas de supraconversão⁹⁵ e *metal organic frameworks (estruturas metalorgânicas)*.^{96,97} A Figura 14 apresenta exemplos de fotoCORMs de manganês empregados em compostos funcionalizados.

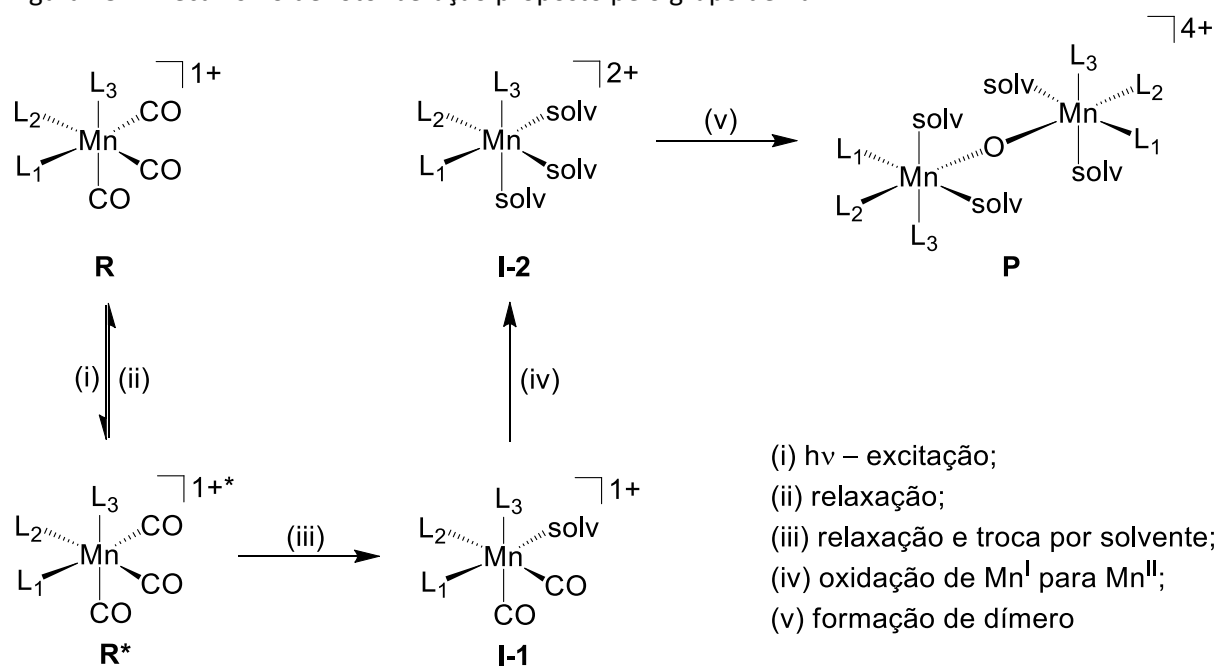
Figura 14 – FotoCORMs de manganês com marcadores de fluorescência (a,b) e funcionalizados para aplicação em moléculas transportadoras (c).



Fonte: (a) *fac*-[Mn(pbt)(CO)₃Br];⁸⁶ (b) [Mn(L₁)(CO)₃]⁺;⁸⁸ (c) [Mn(bpy)(CO)₂(Pph₃)₂]⁺.⁹⁵

Com relação a liberação de monóxido de carbono desses compostos, o grupo de Kurz^{98,99} propôs que a liberação de monóxido de carbono em CORMs de Mn^I segue três etapas básicas após a excitação (Figura 15).

Figura 15 – Mecanismo de fotoliberação proposto pelo grupo de Kurz.



Fonte: adaptado de Berends *et al*⁹⁸ e Sachs, *et al*.⁹⁹

Na primeira etapa, um equivalente de CO é rapidamente trocado por uma molécula de solvente presente no meio. Já na segunda etapa, a molécula sofre simultaneamente oxidação e liberação de dois equivalentes de CO de forma mais lenta, o que permite a identificação do intermediário reacional biscarbonil. Após a liberação completa de monóxido de carbono, a molécula sofre novamente um processo de oxidação, com perda de um equivalente de solvente e formação de dímeros.

2.6 MODULANDO A LIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO DE FOTOCORMS

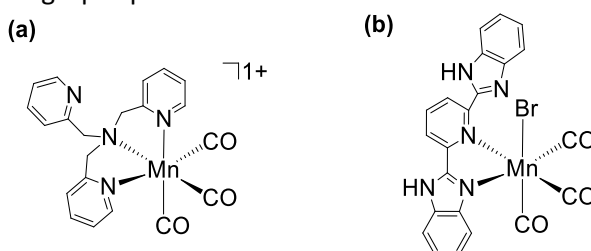
Apesar de inúmeras fotoCORMs terem sido desenvolvidos na última década, existe a busca incessante por melhorias na eficiência dos compostos desenvolvidos. Neste sentido duas estratégias têm sido adotadas: (i) a adição de grupos pendentes e (ii) a interação com estados excitados de menor energia.

2.6.1 Influência de grupos pendentes

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 15, ao longo do processo de dissociação, uma molécula de CO é liberada formando um intermediário biscarbonil. A vacância disponível permite que um solvente presente no meio se coordene ao centro metálico, ocupando a esfera primária de coordenação em um mecanismo dissociativo promovido pela luz. De forma análoga, se outros compostos coordenantes estiverem presentes no meio imagina-se que os mesmos possam interagir com a vacância recém-formada.

A fim de estudar o segundo caso é necessário lembrar que se está comparando, termodinamicamente, a probabilidade de ocorrer uma reação intermolecular (meio) ou intramolecular (sítio pendente). Via de regra, reações intramoleculares são termodinamicamente mais prováveis e hipoteticamente o sítio pendente deve, após processo de dissociação da primeira molécula de CO, coordenar-se ao centro metálico, sem a entrada de uma molécula de solvente. Este mecanismo foi observado por Nagel *et al* para o composto $[\text{Mn}(\text{tpa})(\text{CO})_3]^{1+}$ (Figura 16a),¹⁰⁰ o qual mostrou que a piridina não coordenada auxilia na estabilidade do intermediário biscarbonil, diminuindo a toxicidade e aumentando a estabilidade dos subprodutos formados ao longo do processo de fotoexcitação.

Figura 16 – FotoCORMs com grupos pendentes.



Fonte: (a) $[\text{Mn}(\text{tpa})(\text{CO})_3]^{1+}$;¹⁰⁰ (b) $\kappa^2 \text{N1,N2 Mn(I)}$.¹⁰¹

Um outro caso descrito na literatura e que infere sobre a coordenação de grupos pendentes na esfera primária de coordenação foi reportado por Mansour e colaboradores para o ligante 2,6-bis(benzimidazol-2'-il)piridina,¹⁰¹ onde após o primeiro processo de excitação e liberação de um equivalente de CO, há a coordenação do grupo benzimidazol pendente, com formação de um intermediário biscarbonil com o ligante adotando uma conformação meridional (Figura 16b).

2.6.2 Influência dos estados excitados

Apesar da influência de grupos pendentes ter contribuído para o estudo dos possíveis intermediários formados ao longo do processo de fotodissociação, algumas lacunas ainda permaneceram, principalmente no que diz respeito à estabilidade e importância das espécies excitadas formadas no decorrer do mecanismo.

Levando em consideração que processos fotoativados envolvem, além dos estados fundamentais, os estados excitados, a compreensão do papel dos estados singleto e tripleto (S_n e T_n com $n > 0$), pode auxiliar não apenas no entendimento do processo como um todo, mas também no design de ligantes que permitam que a dissociação de monóxido de carbono ocorra em comprimentos de onda maiores e com maior rendimento quântico.

Infelizmente, a literatura corrente de fotoCORMs foca unicamente no estudo dos estados singleto, visto que estes auxiliam diretamente no cálculo do *gap de energia* e consequentemente na predição dos deslocamentos das bandas de transferência de carga (MLCT). Neste sentido, destacam-se os ligantes bis(4-cloro-fenilimino)acenafteno e derivados de azopiridinas estudados por Carrington e Kottelat, respectivamente (Figuras 17a, 17b).^{70,71}

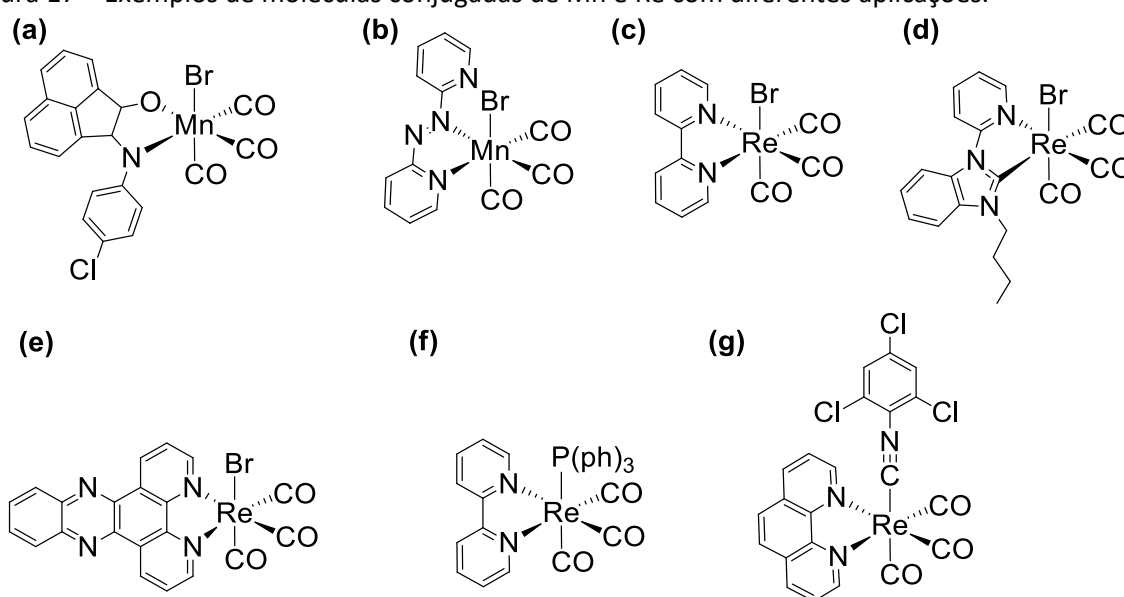
Uma das principais justificativas dadas pelos pesquisadores em não estudar os estados tripleto de fotoCORMs reside na baixa eficiência de fotodissociação de compostos tricarbonílicos de rênio frente aos análogos de manganês. Tal comportamento é justificado por dois motivos: (i) o incremento do *gap de energia*, deslocando hipsocromicamente as bandas de transferência de carga em aproximadamente 100 nm, e (ii) o incremento do acoplamento spin-órbita (SOC), acarretando em um aumento do cruzamento intersistemas (ISC) e consequentemente na população de estados tripleto, que até o momento foram considerados como não dissociativos. Apesar desta hipótese não ser discutida de forma

explícita na literatura, a mesma é adotada quando os pesquisadores calculam apenas excitações permitidas por spin, com o objetivo de justificar a fotoliberação de monóxido de carbono.

A junção dos fatores discutidos acima faz com que fotoCORMs de rênio sejam menos estudadas, uma vez que apresentam liberação de CO incompleta ou desprezível frente aos análogos de manganês.¹⁰² Esta é, inclusive, a característica que permitiu o desenvolvimento de compostos do tipo $[\text{ReL}(\text{CO})_3\text{X}]$, sendo L = ligante bidentado e X = Br ou Cl (Figuras 17c, 17d, 17e), no desenvolvimento de materiais para imagem celular.¹⁰³⁻¹⁰⁵

Ainda assim, alguns compostos de rênio do tipo $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}]$, onde L = ligante bidentado e X = fosfina ou isonitrila (Figuras 17f, 17g), apresentaram atividade fotoliberadora de monóxido de carbono e, por este motivo, têm sido estudados com o intuito de analisar o influência *trans* dos ligantes doadores a fim de conferir propriedades fotodissociativas específicas^{106,107} e fluorescência.^{108,109}

Figura 17 – Exemplos de moléculas conjugadas de Mn e Re com diferentes aplicações.



Fonte: (a) $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{BIAN})]$; ⁷⁰ (b) $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{Azpy_Me})]$; ⁷¹ (c) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy})]$; ¹⁰³ (d) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{N}_\lambda\text{C})]$; ¹⁰⁴ (e) $fac[\text{Re}(\text{dppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$; ¹⁰⁵ (f) $[\text{Re}(\text{TEP})(\text{CO})_3(\text{bipy})]^+$; ¹⁰⁶ (g) $[\text{Re}(\text{CNR}_1)(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$. ¹⁰⁷

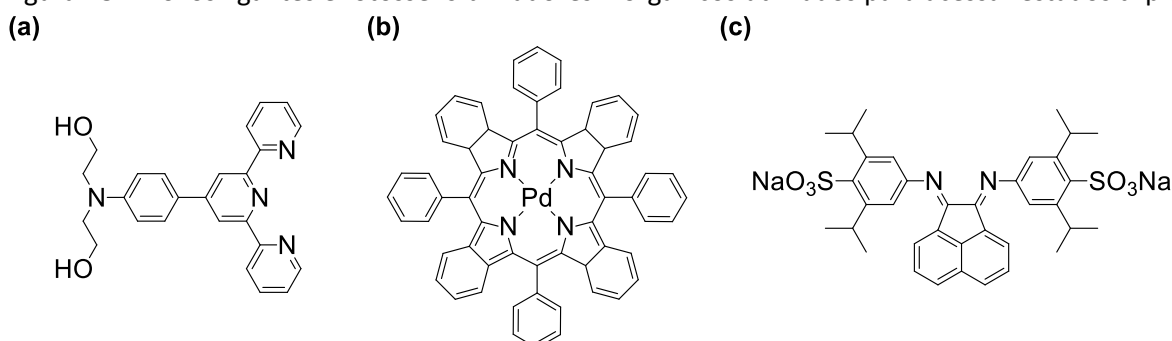
Mesmo levando em consideração o incremento do ISC e sua consequente influência nos estados dissociativos de fotoCORMs de manganês, alguns pesquisadores demonstraram recentemente que transições proibidas podem acarretar em fotodissociação de CO em

comprimentos de onda maiores. Tais resultados colocam em xeque a hipótese de que apenas os estados singleto são dissociativos, a qual foi adotada implicitamente na maioria das publicações até o momento.

Entre os trabalhos que inferem sobre a influência de estados proibidos por spin na dissociação, destacam-se as publicações de He *et al*,⁹² e Pierri *et al*,⁹⁵ as quais demonstraram que excitações na região do infravermelho próximo podem acarretar em fotodissociação de CO quando partículas carregadoras (grafeno e partículas de supraconversão, respectivamente) são utilizadas como antenas de NIR, sem efeito da temperatura.

De forma similar Jiang *et al* (Figura 18a) e Ramu *et al* (2019) empregaram comprimentos de onda na região do NIR via um processo de excitação de dois fótons (TPE),^{88,110} sem influência pronunciada da temperatura sobre a liberação de CO. Além disso, foi demonstrado que apenas o processo via TPE mostrou fotodissociação de monóxido de carbono, reforçando que o mecanismo ocorre via fotoquímica.

Figura 18 – Novos ligantes e fotossensibilizadores inorgânicos utilizados para acessar estados tripleto.



Fonte: (a) ligante derivado de amino-benzil-terpiridina;¹¹⁰ (b) fotossensibilizador de Pd;¹¹¹ (c) ligante derivado de bis(aryl-imino)acenafteno.¹¹²

Apesar de os autores não explicitarem de forma contundente os mecanismos de fotoexcitação, fica claro que, principalmente nos mecanismos desencadeados por TPE, existe a possibilidade de ocupação de estados de menor energia, os quais são excitados por NIR, permitindo o acoplamento entre estados excitados antes proibidos, e populando estados dissociativos que ativam o gatilho de liberação de CO.

Com relação à multiplicidade de spin do estado dissociativo, já foi demonstrado que estados tripleto podem ativar o gatilho de dissociação de CO tanto via indireta, com o uso de

uma molécula fotossensibilizadora (PS) de estados tripleto (Figura 18b),¹¹¹ quanto por excitação direta de fotoCORMs (Figura 18c).¹¹²

Entretanto, em ambos os casos, nem a influência do SOC, nem a estabilidade dos estados singleto e tripleto foram averiguados, o que permitiria uma maior generalização sobre o fenômeno.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Como visto na seção anterior, a literatura corrente apresenta algumas evidências de que a proposta mecanística para o processo de fotodissociação de CO é significativamente mais complexa do que a apresentada pelo grupo de Kurz (Figura 15),^{98,99} o qual considera apenas as espécies no estado fundamental. Entretanto, a vasta maioria dos artigos publicados não realiza uma discussão clara neste aspecto, deixando informações subentendidas.

Como os dados são muitas vezes apresentados de forma dispersa, faz-se necessário uma breve explanação sobre os fenômenos considerados relevantes. Assim, para facilitar o entendimento do mecanismo, o mesmo será subdividido em três processos: (i) fotoquímicos; (ii) oxidativos e reorganizacionais e (iii) da mecânica quântica, detalhados nas seções seguintes.

3.1 MECANISMO DE LIBERAÇÃO SOB A PERSPECTIVA DOS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS INICIAIS

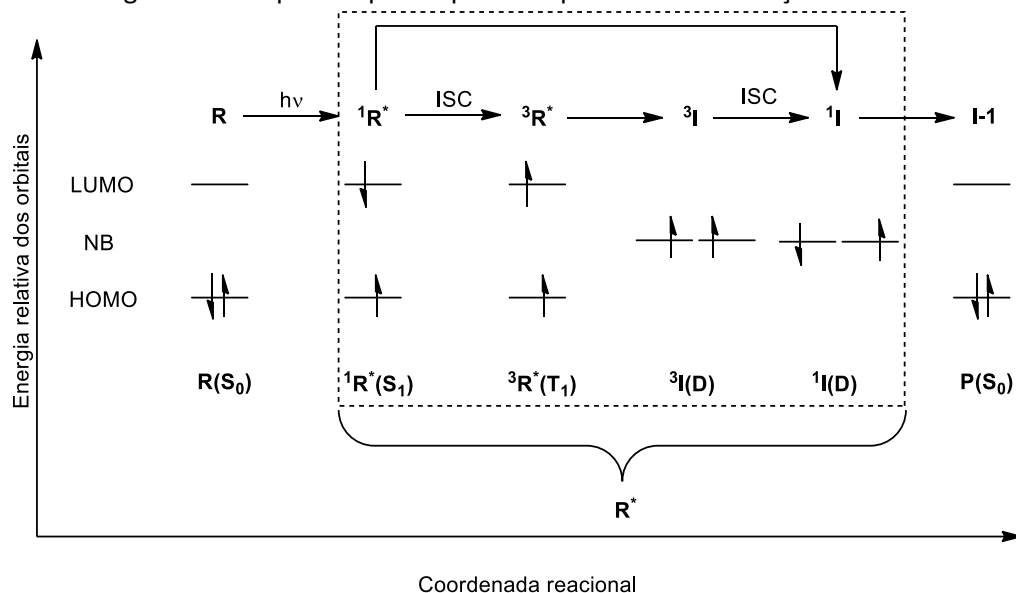
Mesmo que a proposta mecanística apresentada previamente já tenha boa aceitação na literatura, a mesma foca exclusivamente no estudo das espécies do estado fundamental, especificamente na formação dos intermediários biscarbonil (**I-1**), sem carbonil (**I-2**) e do dímero proveniente do processo de fotoliberação **P** (Figura 15), sem ressaltar a participação dos estados excitados. Mesmo grupos que estudam de alguma forma esta influência, reportam apenas relaxações permitidas por spin ($S_n \rightarrow S_0$), não havendo participação efetiva de estados tripleto. Contudo, um dos paradigmas da fotoquímica diz respeito justamente aos estados excitados (**R***) ocupados antes da formação dos produtos (**I-1**).

Realizando uma analogia entre o paradigma da fotoquímica e o mecanismo supracitado (apresentado na Figura 19), a espécie **R*** pode ser subdividida em, ao menos, quatro espécies. As espécies $^1\mathbf{R}^*$ e $^3\mathbf{R}^*$ referente a espécie **R** nos estados singleto e tripleto excitados, e as espécies $^1\mathbf{I}$ e $^3\mathbf{I}$, associadas à intermediários dirradicalóides (**D**) reativos nos estados singleto e tripleto com os elétrons de fronteira ocupando orbitais não ligantes (**NB**).

Claramente a espécie **R*** tem papel fundamental no processo de fotodissociação, uma vez que há a possibilidade de o mecanismo do primeiro equivalente de monóxido de carbono passar por estados singleto e tripleto, fazendo com que a taxa de liberação seja

diretamente proporcional ao rendimento quântico (Φ) e à estabilidade das espécies excitadas formadas ao longo do processo.

Figura 19 – Paradigma da fotoquímica para o primeiro processo de excitação de fotoCORMs.



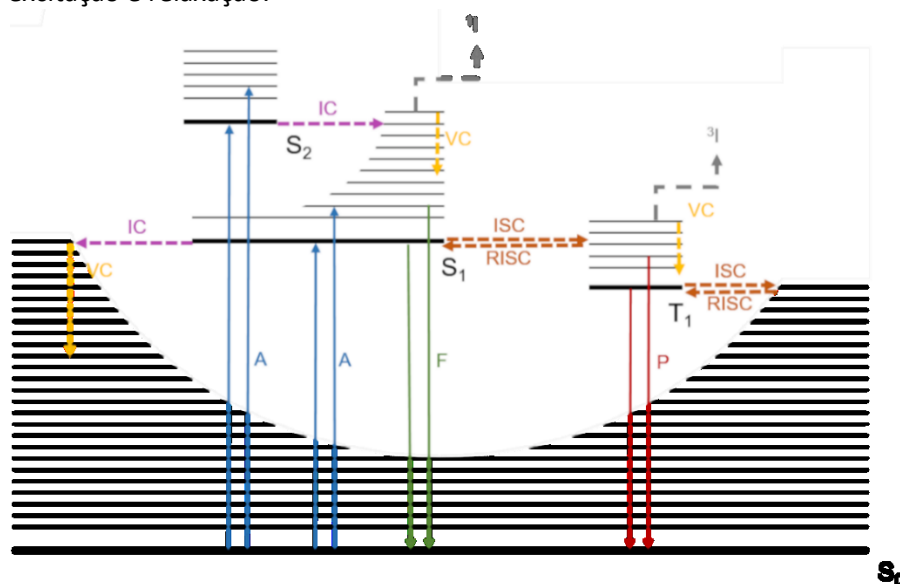
Fonte: adaptado de Turro.¹¹³

Até o presente momento, nenhum grupo de pesquisa focou no estudo da espécie excitada R^* , havendo uma lacuna considerável a ser preenchida, já que é a compreensão dos mecanismos, das espécies geradas e da estabilidade relativa dos estados excitados que auxilia no entendimento geral do processo de fotodissociação, e no desenvolvimento de ligantes que possibilitem melhorias tanto nos comprimentos de onda de excitação, quanto na taxa de liberação. Para atingir tal objetivo, é necessário um melhor controle dos fenômenos que envolvem transições entre os diferentes estados como: absorção (A); relaxação radiativos: fluorescência (F) e fosforescência (P); e não radiativos: cruzamento intersistemas (ISC), conversão interna (IC) e acoplamento vibrônico (VC), processos estes resumidos esquematicamente no diagrama de energia apresentado na Figura 20, sendo as taxas dos decaimentos radiativos: $k_f \approx 10^7$ a 10^9 e $k_p \leq 10^6$ s^{-1} ; e as taxas dos decaimentos não radiativos $k_{ISC} \approx 10^4$ a 10^{12} , $k_{RISC} \approx 10^{-1}$ a 10^5 , $k_{IC} \leq 10^{12}$ e $k_{VC} \approx 10^6$ a 10^{12} s^{-1} .

Sabendo que as taxas de relaxação possuem ordens de grandeza distintas e que as taxas dos processos de dissociação fotoativada possivelmente ocorrem após o processo de

absorção, mas antes dos processos de relaxação radiativos, são os decaimentos não radiativos que devem ser focados e otimizados.

Figura 20 – Diagrama de energia ilustrando os estados eletrônicos e os processos envolvidos no processo de excitação e relaxação.



Fonte: o autor.

Do ponto de vista prático, após determinar qual espécie apresenta caráter dissociativo (S_n ou T_n), basta otimizar os parâmetros do ligante a fim de aumentar ou diminuir os acoplamentos entre os estados excitados. Por exemplo, se os estados tripleto são importantes, é interessante o desenvolvimento de ligantes que aumentem o ISC e consequentemente aumentem a população de estados tripleto ocupados, permitindo a rápida ativação do gatilho de liberação de monóxido de carbono.

Apesar de existirem uma vasta gama de medidas experimentais que permitam inferir sobre a população de estados excitados, atualmente, têm-se escolhido métodos teóricos de predição, os quais podem reduzir consideravelmente os custos envolvidos no desenvolvimento de novos ligantes com diferentes valores de ISC.

3.2 MECANISMO DE LIBERAÇÃO SOB A PERSPECTIVA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS E REORGANIZACIONAIS

Uma vez que já se tenha discutido a importância da compreensão do processo de excitação eletrônica para o mecanismo de dissociação de monóxido de carbono é interessante

ressaltar os processos envolvidos na segunda etapa do mecanismo, a qual envolve a oxidação do centro metálico com liberação rápida das unidades de monóxido de carbono remanescentes, formando o intermediário **I-2**.

Inicialmente Berends propôs que o intermediário **I-1** sofre um processo de oxidação,⁹⁸ mas esta proposta foi ampliada por Sachs,⁹⁹ que relata que o segundo processo oxidativo pode ser oriundo ou da oxidação do centro metálico ou de um segundo processo de excitação do intermediário **I-1**.

Tais interpretações concordam com resultados recentes do grupo de pesquisa de Peralta que mostraram que a autooxidação da espécie biscarbonil pode ser controlada com o uso de ligantes que conferem alto grau de estabilidade. No caso em particular, Weiss e colaboradores utilizaram os ligantes macrociclos 6-amino-6-metil-perhidro-1,4-diazepina (aaz) e 1,4,7-triazaciclononano (tacn), mostrando que ligantes derivados do aaz conferem estabilidade extra tanto à espécie tricarbonil (**R**) quanto à biscarbonil (**I-1**), evitando o processo de oxidação em solução, e mostrando degradação apenas após nova excitação de **I-1**.⁶⁸

Em ambos os casos descritos acima, o intermediário **I-1** não foi isolado, tendo sua formação detectada apenas por estudos em solução, reiterando que após a primeira dissociação de CO, as espécies formadas tendem a diminuir os potenciais de oxidação, sendo facilmente oxidadas de forma irreversível, fato este que justifica a não detecção da espécie monocarbonil, indicando que a dissociação dos dois equivalentes de CO remanescentes ocorre de forma concomitante, sem o acúmulo de um intermediário monocarbonil.

Além dos processos fotoquímicos e redox, seis outros processos ocorrem ao longo do mecanismo: transferência de elétrons que ocorrem ou (i) após a excitação das espécies **R** e **I-1**, ou (ii) após o processo redox da espécie **I-1**; (iii) reorganização geométrica entre os estados fundamentais e excitados das espécies **R** e **I-1**; e processos contínuos de dissociação e associação de (iv) monóxido de carbono; (v) ligante e (vi) solvente na primeira esfera de coordenação, o qual denominaremos genericamente de termos reorganizacionais.

De forma geral, os processos de transferência de elétrons englobam qualquer fenômeno dinâmico em que os elétrons são intercambiados entre orbitais de diferentes energias e/ou simetrias. As reorganizações geométricas, aqui denominadas como preparação, estão correlacionadas com toda e qualquer alteração estrutural nos: ângulos, comprimentos

de ligação, energia e simetria dos orbitais de fronteira e entre o estado fundamental e os estados excitados ou oxidados. Já os processos de dissociação e associação envolvem a ruptura e formação de ligações, podendo incluir mecanismos de troca simples, como a saída de CO e entrada de solvente ou de ligantes com braços pendentes^{100,101,110} e de mecanismos de fotoisomerização do tipo *fac/mer*, com troca entre o monóxido de carbono e um haleto coordenado.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Desta forma, o mecanismo de Sachs *et al*⁹⁹ pode ser aprimorado, levando a uma proposta mais ampla, a qual é apresentada na Figura 21.

Por simplificação e pela falta de referências na literatura, o mecanismo estendido desconsidera todos os fenômenos de transporte que ocorrem entre a espécie reacional e o cerne da solução, ou seja, efeitos advindos de processos controlados por difusão, convecção e *quenching* são desprezados. Levando isto em consideração, a taxa global de dissociação de CO (k_{COg}) é proporcional as taxas advindas dos processos de relaxação estruturais oriundos da transferência de elétrons (k_{et}), dos termos reorganizacionais (k_{reo}) e das taxas de associação e dissociação (k_{ad}).

Tais taxas gerais podem ainda ser decompostas em taxas referentes aos processos de excitação e decaimentos dissociativos e não dissociativos **R** e **I-1** (k_{Ai} , k_{Ddi} , k_{Dni} , sendo $i = \mathbf{R}$ ou **I-1**); da taxa de oxirredução da espécie **I-1** (k_{ox} e k_{red}); das taxas de modificação geométrica entre o estado fundamental e excitado das espécies **R** e **I-1** (k_{gi} e k_{-gi}); taxas de dissociação e associação de CO (k_{CO_n} e k_{-CO_n}), de ligante (k_{Ln} e k_{-Ln}) e de solvente (k_{Sn} e k_{-Sn}) na primeira esfera de coordenação nas três possíveis posições, podendo ser descrita de forma simplista e geral pelas Equações 1 a 4.

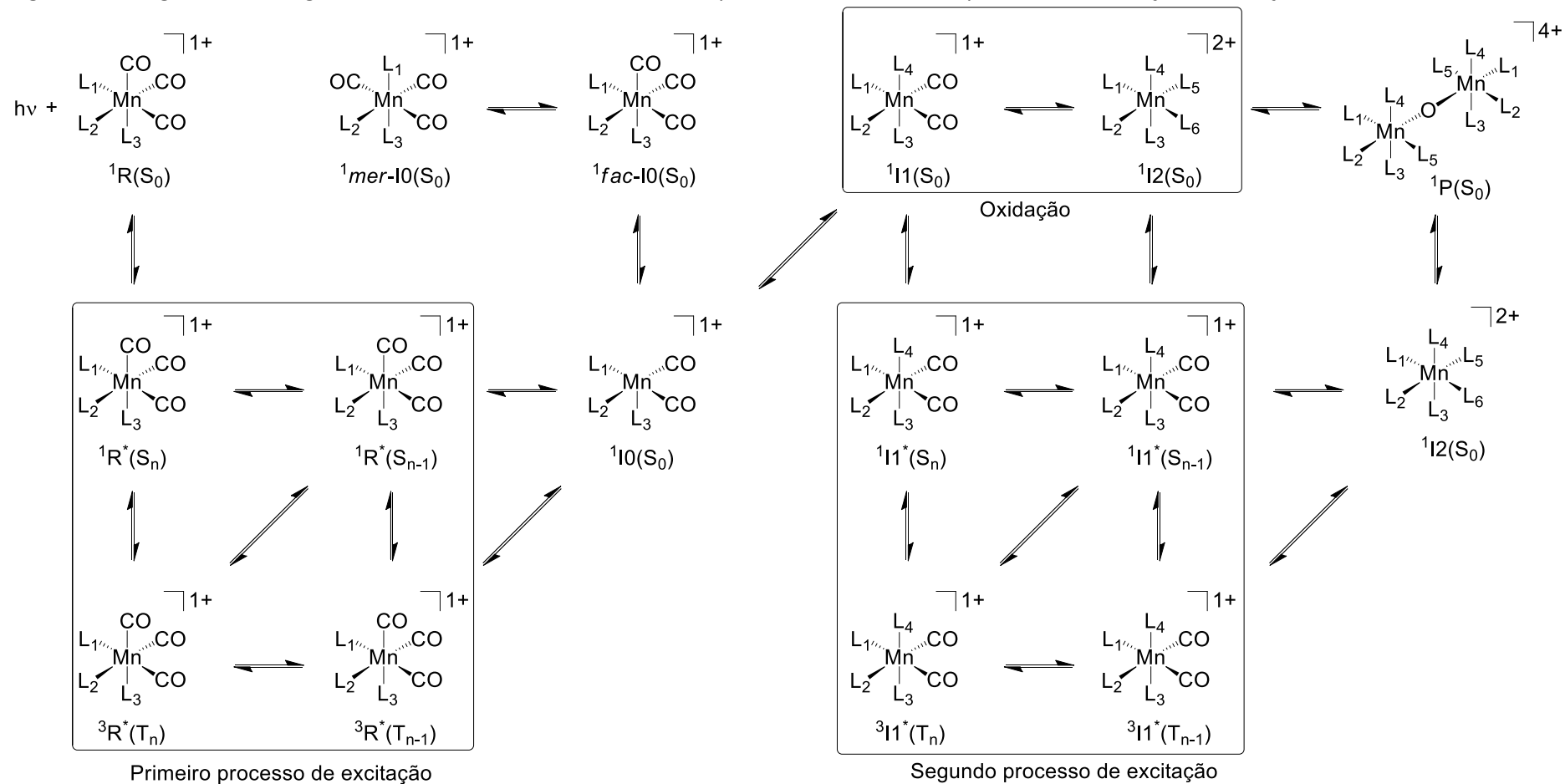
$$k_{COg} \propto k_{et} + k_{reo} + k_{ad} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$k_{et} = k_R + k_{I1} + k_{redox} = \left(\frac{k_{AR} + k_{DdR}}{k_{DnR}} \right) + \left(\frac{k_{AI1} + k_{DdI1}}{k_{DnI1}} \right) + \left(\frac{k_{ox}}{k_{red}} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$k_{reo} = \left(\frac{k_{gR}}{k_{-gR}} \right) + \left(\frac{k_{gI1}}{k_{-gI1}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$k_{ad} = \sum_{n=1}^3 \left(\frac{k_{CO_n}}{k_{-CO_n}} \right) + \sum_{n=1}^3 \left(\frac{k_{Ln}}{k_{-Ln}} \right) + \sum_{n=1}^3 \left(\frac{k_{Sn}}{k_{-Sn}} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Figura 21 – Diagrama de energia ilustrando os estados eletrônicos e os processos envolvidos no processo de excitação e relaxação.



Fonte: o autor.

Deste modo, a obtenção de uma constante de velocidade que leve em consideração todos os fenômenos acoplados, pode ser extremamente onerosa pois, além das taxas referentes aos processos de absorção e emissão, que envolvem decaimentos radiativos e não radiativos, a lei de velocidade correta deve incorporar os fenômenos redox, os termos reorganizacionais e os termos de associação e dissociação em cada uma das etapas.

Felizmente, algumas simplificações podem ser adotadas a fim de reduzir a complexidade do problema em questão. Primeiramente, no que tange os termos reorganizacionais sabe-se que, de forma geral, as taxas de relaxação estrutural para os fenômenos de transferência de elétrons (excitação, emissão e oxirredução) para compostos tricarbônicos de manganês são rápidas. Tais indícios são oriundos dos trabalhos de Fumanal *et al* e Rudolf *et al*,^{73,74} que estudaram os processos dinâmicos envolvidos ao longo do processo de excitação e relaxação para os compostos $[\text{Mn}(\text{imidazol})(\text{phen})(\text{CO})_3]^+$ e $[\text{Mn}(\text{tpm})(\text{CO})_3]\text{Cl}$, onde tpm = tris(2-pirazolil(metano)), respectivamente, nos quais é plausível acreditar que tais taxas ocorrem na mesma escala de tempo da absorção, ou seja, na escala de femtosegundos (10^{-15} s).

Já os tempos que envolvem a associação ou dissociação de unidades da primeira esfera de coordenação são maiores, apresentando valores na ordem de 10^{-14} a 10^{-11} s para a dissociação de CO e coordenação do bromo, respectivamente^{75,117,118}. Esses valores são similares aos tempos observados para a dissociação fotoativada de CO em compostos carbonílicos de cobre e do dímero de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.^{119,120} É importante destacar que os tempos descritos acima referem-se exclusivamente a processos de associação e dissociação fotoativados, uma vez que fenômenos que envolvem a troca na esfera primária de coordenação de compostos do tipo $[\text{MnXL}(\text{CO})_3]^+$ (onde X = CH_3CN , H_2O , MeOH e L = ligante bidentado) são significativamente mais lentos, na ordem de 10^0 a 10^2 s.^{121,122}

Em contrapartida, os tempos envolvidos nos processos de decaimento dos estados excitados para o estado fundamental são muito mais lentos do que os tempos necessários para os termos de transferência de elétrons, com ordens de grandeza entre 10^{-9} a 10^{-6} s e 10^{-3} a 10^2 s para decaimentos do tipo $S_n \rightarrow S_0$ e $T_n \rightarrow S_0$ respectivamente, por fim, os tempos necessários para processos de oxirredução são altamente variáveis, apresentando forte dependência com a estabilidade das espécies **R** e **I-1**.

Tendo em mente a ordem de grandeza dos tempos descritos acima é possível simplificar as expressões apresentadas nas Equações 1 a 4, definindo a etapa de transferência de elétrons como sendo a etapa limitante da reação fotoativada. Além disso, como já mencionado, os tempos que envolvem os fenômenos de excitação são muito menores que os decaimentos, sejam eles radiativos ou não radiativos. Tais hipóteses permitem que o conjunto de Equações 5 a 8 sejam propostas, as quais são uma relação entre as taxas de decaimento dissociativos e não dissociativos das espécies **R** e **I-1** e as taxas de oxirredução de **I-1**.

$$k_{et} \ll k_{reo} \approx k_{ad} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$k_{COg} \propto k_{et} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$k_{Ai} \gg k_{Ddi} \approx k_{Dni} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$k_{et} = k_R + k_{I1} + k_{redox} = \left(\frac{k_{DdR}}{k_{DnR}} \right) + \left(\frac{k_{DdI1}}{k_{DnI1}} \right) + \left(\frac{k_{ox}}{k_{red}} \right) \quad (\text{Eq. 8})$$

Por fim, o rendimento quântico de uma reação fotoativada é uma relação entre o número de moléculas decompostas e o número de fótons absorvidos pela amostra. Esta expressão pode ser aproximada pelas constantes cinéticas envolvidas no processo, sendo o número de moléculas decompostas proporcional à constante de decaimento dissociativo e ao número de fótons absorvidos, que pode ser aproximado pela soma das constantes de decaimento (Equação 9).

$$\phi_{CO} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mol. decompostas}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \propto \frac{k_{Dd}}{k_{Dd} + k_{Dn}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{Dn}}{k_{Dd}}} = \frac{1}{1 + (k_D)^{-1}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Empregando os valores de rendimento quântico encontrados tipicamente na literatura (entre 0,05 a 0,15) para reações de fotodissociação de compostos tricarbônicos de manganês,¹²³ e aproximando o valor do denominador na Equação 9, pode-se ver que o rendimento quântico é diretamente proporcional à razão das constantes de velocidades entre os processos de decaimento dissociativos e não dissociativos (Equações 10 a 13). Tal abordagem permite que a taxa global de decomposição de CO seja diretamente proporcional

aos rendimentos quânticos das espécies **R**, **I-1** e à razão das constantes de velocidade de oxirredução da espécie **I-1**.

$$\phi_{CO} \cong 0,05 \text{ a } 0,15 = \frac{5}{100} \text{ a } \frac{15}{100} = \frac{1}{20} \text{ a } \frac{1}{6,7} = \frac{1}{1+19} \text{ a } \frac{1}{1+5,7} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$(k_D)^{-1} > 1 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\phi_{CO} \propto \frac{1}{(k_D)^{-1}} = k_D \quad (\text{Eq. 12})$$

$$k_{COg} \propto k_{et} = k_R + k_{I1} + k_{redox} \propto \phi_{CO-R} + \phi_{CO-I1} + k_{redox} \propto \phi_{CO-R} \quad (\text{Eq. 13})$$

Uma vez que tanto a fotodissociação quanto a oxidação do intermediário **I-1** são dependentes da ativação da fotoCORM **R**, e como há grande dificuldade em identificar de forma precisa o percentual de **I-1** que é acumulado ao longo do processo, é plausível assumir que a constante de liberação de CO pode ser aproximada pela taxa inicial de liberação do primeiro equivalente de CO, sendo diretamente proporcional ao rendimento quântico da espécie **R**.

Apesar das deduções e simplificações adotadas parecerem compulsórias e circunstanciais, as mesmas são essenciais para que o processo de fotodissociação seja simplificado e compreendido, uma vez que na literatura corrente ainda há algum debate quanto a utilização, ou de uma constante de velocidade aparente de primeira ordem, adotada sistematicamente pelo grupo de Mascharak, ou pelo uso apenas do rendimento quântico, defendido pelo grupo de Ford.¹²⁴

Ademais, nenhum dos dois grupos de pesquisa cita a possibilidade de formação do intermediário **I-1**, incluindo em ambos os casos um processo global de decomposição que não corresponde bem à realidade, como já demonstrado pelos grupos de Kurz e Peralta.^{68,98,99} Levando isto em consideração, a simplificação adotada parece ser uma proposta mais próxima do fenômeno, tendo em vista que é possível comparar a taxa de fotodissociação de CO de diferentes compostos pelo rendimento quântico do processo inicial, ideia esta que será adotada nos cálculos de cinética descritos nas seções 8 e 9.

3.3 MECANISMO DE LIBERAÇÃO SOB A PERSPECTIVA DA MECÂNICA QUÂNTICA

As deduções aqui apresentadas estão embasadas no livro publicado por Szabo¹²⁵ e nas revisões publicadas por Penfold, Marian, Pokhiko e Pyykkö¹²⁶⁻¹²⁹ sendo que as relações aqui apresentadas são uma condensação das partes pertinentes nestes trabalhos. A fim de manter a uniformidade as simbologias foram adaptadas.

O problema central da quântica reside em encontrar soluções para a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo (Eq. 14), onde o Hamiltoniano para um sistema de N elétrons e M núcleos pode ser descrito pela Eq. 16, a qual engloba os termos de energia cinética tanto dos elétrons (K_e) quanto nuclear (K_n), bem como as energias potenciais de atração elétron-núcleo (K_{aen}) e repulsões intereletrônica (K_{ree}) e internuclear (K_{ren}).¹²⁵

$$\mathcal{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\mathcal{H} = -K_e - K_n - E_{aen} + E_{ree} + E_{ren} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{Eq. 16})$$

Dado que a energia cinética eletrônica é muito maior que a energia cinética nuclear, é possível levar em consideração a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), a qual permite desacoplar as funções de onda nuclear e eletrônica. Tendo isto em mente, é possível que as coordenadas eletrônicas sejam substituídas por coordenadas médias, possibilitando resolver o problema eletrônico, uma vez que o hamiltoniano passa a depender apenas das funções eletrônicas (\mathcal{H}_{el}).

Infelizmente, nem todos os sistemas podem ser descritos corretamente pelas simplificações adotadas. Uma das principais falhas do modelo descrito surge ao empregar as equações acima em processos que envolvam a dinâmica de estados excitados, mais especificamente decaimentos radiativos e não radiativos. Este regime dinâmico deve incorporar tanto um termo de dependência temporal, quanto considerações que envolvam decaimentos entre estados com diferença na multiplicidade de spin.

A dependência temporal surge naturalmente da necessidade em incorporar fenômenos de transferência de elétrons, os quais são dependentes do tempo (ou seja,

dinâmicos), pela resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Em contrapartida, incorporar os diferentes tipos de decaimentos, sejam eles radiativos ou não radiativos, requer uma reformulação no método de resolução da equação de Schrödinger, a qual deve levar em consideração efeitos adicionais, mais especificamente os acoplamentos entre os momentos angulares orbital e spin.

Apesar do acoplamento entre os momentos angulares estar comumente atrelada com o aumento da massa dos átomos, já foi demonstrado que mesmo em moléculas que contêm apenas átomos leves na estrutura, transições envolvendo ISC podem competir com IC na escala de (sub)picosegundos, ressaltando a importância de incorporar estas considerações.^{130,131} Desta forma, a aproximação de BO é muito restritiva, principalmente quando fenômenos envolvendo transições proibidas por spin são importantes. Neste cenário, incorporar a noção que os estados de diferentes multiplicidades de spin estão acoplados por SOC é essencial para a compreensão e otimização do fenômeno.

Existem duas formas básicas para melhorar o modelo descrito. A primeira e mais rigorosa incorpora os termos eletromagnéticos através da resolução da equação de Dirac, considerando efeitos relativísticos (velocidade das partículas fundamentais é próxima da velocidade da luz). Já a segunda forma busca encontrar uma solução para a aproximação não relativística de Pauli. Nesta tese, será adotada a equação de Pauli, uma vez que a mesma é suficiente para explicitar os fenômenos que serão estudados.¹²⁵⁻¹²⁷

Na aproximação de Pauli, o hamiltoniano eletrônico (\mathcal{H}_{el}) pode ser decomposto em duas partes, no qual o primeiro termo está relacionado com estados livres de contaminação de spin (\mathcal{H}_{sf}) e o segundo, com o operador spin-órbita (\mathcal{H}_{so}). Uma vez que a aproximação de BO não é mais válida, ambos os termos dependem de uma coordenada média adotada como referencial, onde a geometria de Frank-Condon é assumida (Eq. 17). Particularmente, o termo relacionado com o SOC pode ser expresso pela equação de Breit-Pauli apresentada na Eq. 18, onde $\hat{\mathbf{r}}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i$ é o momento angular do elétron i em relação ao núcleo A ; $\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i$ é o momento angular do elétron i em relação ao elétron j e $\hat{\mathbf{s}}_i$ é o operador de spin do elétron i .

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{H}_{sf}(Q_0)\mathcal{H}_{so}(Q_0) + \sum_a \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{sf}}{\partial Q_a} + \frac{\partial \mathcal{H}_{so}}{\partial Q_a} \right) \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{r_{ij}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{iI} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot \hat{\mathbf{s}}_i - \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_j \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} (\hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i) \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\mathcal{H}_{SO}^{eff} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I^{eff}}{r_{ij}^3} \hat{\mathbf{I}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\zeta = \frac{Z_I^{eff}}{2m_e^2 c^2 r^3} \quad (\text{Eq. 20})$$

Dividindo a equação de Breit-Pauli em duas componentes é possível distinguir duas contribuições distintas.^{126,127} O primeiro termo, referente a um único elétron, tem relação com a interação entre o momento magnético de spin de um elétron com o momento magnético induzido pelo campo eletrostático nuclear. Já o segundo termo, referente ao termo de dois elétrons, envolve dois fenômenos: *spin-same-orbit* (SSO) e *spin-other-orbit* (SOO). O termo SSO é análogo ao termo de um elétron, onde o elétron i interage com o campo eletromagnético gerado pelo elétron j , já o termo associado ao SOO é oriundo da interação entre o momento magnético de spin de i com o momento magnético orbital de j .

Uma vez que o termo de um elétron é diretamente proporcional à carga nuclear, quanto maior for o número atômico, maior é a influência do termo de um elétron, e para átomos pesados este é o termo dominante, permitindo que o segundo termo da Eq. 18 seja desprezado. Levando isto em consideração e adotando uma aproximação de um centro, a Eq. 18 pode ser reduzida a Eq. 19, onde $\hat{\mathbf{I}}_i$ é o operador do momento angular e $\hat{\mathbf{s}}_i$ é o operador de spin do elétron i .

É importante salientar que esta aproximação permite substituir a carga nuclear global por uma carga nuclear efetiva, a qual é dependente do tipo de núcleo e permite escrever uma constante para o SOC (Eq. 20). Esta relação ressalta que o SOC é diretamente proporcional à carga nuclear efetiva, mas inversamente proporcional à raiz cúbica da função de distribuição eletrônica radial, sendo o fator responsável pelo efeito do átomo pesado no incremento do SOC.

Assim, as equações descritas acima possuem implicações fundamentais sobre o processo de fotodissociação de CO e no desenvolvimento de novos ligantes. Como já mencionado, o ISC parece ser importante mesmo em sistemas que não incorporam átomos

pesados, e compostos tricarbonílicos de manganês não são uma exceção. A presença de ISC pode permitir a ocupação tanto de estados singleto quanto tripleto, e mesmo que os estados tripleto tenham caráter não dissociativo, modular o valor dos elementos de matriz do SOC, pelo correto planejamento dos ligantes, pode facilitar ou dificultar a liberação de CO. Desta forma, não comentar sobre os possíveis estados ocupados ao longo do processo de fotodissociação é um erro comum de autores que publicam na área.

A importância do estudo do SOC é ainda mais pronunciada quando levamos em consideração a gama de ferramentas teóricas disponíveis, as quais permitem calcular o valor dos elementos de matriz do SOC, reduzindo o custo no desenvolvimento de novos ligantes que possam favorecer a liberação de monóxido de carbono de forma rápida e em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Neste sentido, mesmo que o presente trabalho não tenha como foco primordial o cálculo das taxas de decaimento não radiativo, é interessante compreender as dependências da taxa de transferência populacional (k_{tp}).

Como primeira aproximação, considerando o acoplamento entre dois estados (inicial e final) menor que a diferença de energia adiabática entre os estados, a taxa de acoplamento pode ser descrita por meio da teoria de perturbação, a qual nada mais é que uma aproximação da regra de ouro de Fermi (Eq. 21), sendo ψ_i e ψ_f são as funções de onda (eletrônica e vibracional) dos estados inicial e final respectivamente, e \mathcal{H}_{if} é o hamiltoniano que descreve o acoplamento entre os estados.¹²⁶ Além desta simplificação, considerando os termos de SOC independentes dos graus de liberdade vibracionais, é possível desacoplar os termos eletrônicos e vibracionais, permitindo escrever a Eq. 22 e possibilitando que a taxa de ISC possa ser estimada de forma qualitativa.

$$k_{tp} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f (\langle \psi_f | \mathcal{H}_{if} | \psi_i \rangle)^2 \delta(E_i - E_f) \quad (\text{Eq. 21})$$

$$k_{tp} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f (\langle \psi_f | \mathcal{H}_{if} | \psi_i \rangle)^2 \sum_k (\langle v_{fk} | v_{ik} \rangle)^2 \delta(E_{ik} - E_{fk}) \quad (\text{Eq. 22})$$

Pelas deduções acima é comum assumir que a constante do SOC é diretamente proporcional à carga nuclear efetiva, ou seja, o incremento do número atômico deve acarretar

necessariamente em um aumento dos elementos de matriz do SOC, aumentando a taxa de ISC, contudo esta observação nem sempre é válida.

Entre os casos onde os elementos de matriz do SOC não seguem uma relação direta com o aumento da carga nuclear efetiva estão os decaimentos com conservação do momento angular orbital. Desta forma, para que o acoplamento spin-órbita seja significativo é necessário que qualquer alteração do momento de spin seja acompanhada com uma mudança do momento angular orbital, desde que haja conservação do momento total ao longo do processo (regra de El-sayed).^{127,128} Qualitativamente, esta regra prevê que transições do tipo $^1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow ^3(n\pi^*)$ são mais rápidas que transições $^1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow ^3(\pi\pi^*)$, simplesmente por envolverem ISC entre orbitais com diferentes momentos angulares. De forma simplista, pode-se dizer que o ISC é favorecido desde que haja mudanças ou na simetria dos orbitais ou na geometria da molécula entre os estados S_1 e T_1 .

A regra de El-Sayed explicita os termos puramente eletrônicos do SOC, no entanto, como pode ser observado na Eq. 22, os termos que envolvem os estados de densidade vibracional também são importantes. No limite onde os termos eletrônicos e vibracionais podem ser separados, o termo vibracional da Eq. 22 é dada pela sobreposição entre o estado inicial povoado (S_n) e a densidade dos estados vibracionais finais (T_n). Dependendo do grau de sobreposição, o acoplamento pode ser fraco ou forte.

No caso do limite de acoplamento fraco, há deslocamento negligenciável entre os centros de massa das geometrias dos estados inicial e final, fazendo com que a probabilidade de transição entre os estados dependa exponencialmente da diferença de energia adiabática (ΔE) entre os estados, ou seja, quanto menor o *gap* maior a probabilidade de transição. Já no limite de acoplamento forte, o deslocamento entre os centros de massa é considerável, permitindo que haja sobreposição entre as curvas de energia potencial (PES), fazendo com que a taxa de ISC tenha uma dependência gaussiana com o valor de energia.^{127,129}

Apesar de ambas as regras descritas terem limitações quanto a sua aplicação, as mesmas podem ser utilizadas para prever, de forma qualitativa, o grau de acoplamento spin-órbita, permitindo a pré-otimização do fenômeno, e auxiliando no desenvolvimento de novos compostos que utilizem destes pressupostos.

4 PROPOSTA DESTE TRABALHO

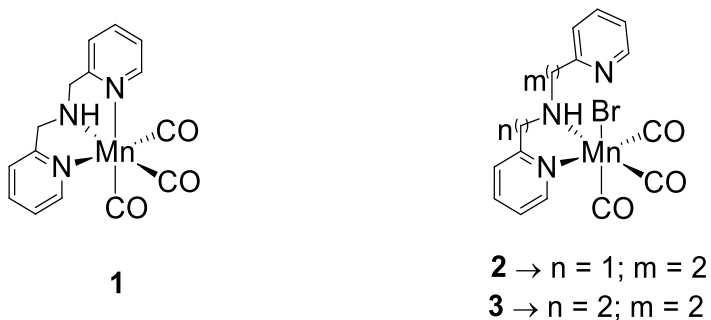
O desenvolvimento de fotoCORMs tem ganho grande ênfase de inúmeros grupos de pesquisa nos últimos anos. Contudo, grande parte da literatura foca unicamente na capacidade de fotoliberação, na quantificação de monóxido de carbono liberado e na atividade/toxicidade biológica.

Apesar dos fatores citados serem de suma importância para o desenvolvimento de CORMs que tenham como finalidade a aplicação farmacológica, pouca relevância tem sido dada ao papel do ligante. Este aspecto ganhou particular interesse com a descoberta que certas moléculas liberadoras de CO podem, ao longo do processo, liberar o ligante quelante, possibilitando o uso do ligante como biomarcador ou como o próprio agente farmacológico.⁵⁹

O desinteresse em estudar o ligante no processo como um todo é refletido nas publicações, as quais dão poucas informações sistematizadas sobre a importância no *design* de ligantes, com exceção a poucos grupos de pesquisa, como o de Mascharak. Entre os fatores que ainda não foram explorados de forma extensiva destacam-se: o incremento do número de membros do anel quelato, a influência de grupos pendentes e o uso de ligantes com átomos pesados.

Até o momento, nenhum grupo de pesquisa reportou a influência de incrementos no número de membros do anel quelato na capacidade liberadora. Nesse sentido, ao longo do mestrado, foram sintetizados dois novos compostos de Mn^I, análogos ao composto **1**,¹³² porém foram adicionados grupos metílenos entre a piridina e a amina secundária, aumentando o anel quelato do ligante de cinco para seis membros (Figura 22).

Figura 22 – Compostos sintetizados pelo autor no período de mestrado com variação do número de membros no anel quelato.



Fonte: o autor.

Surpreendentemente, as estruturas obtidas para os compostos **2** e **3** mostraram que, a princípio, há uma preferência pela coordenação destes ligantes por quelatos com menor número de membros, uma vez que as estruturas cristalinas obtidas mostraram que os quelatos de seis membros ou não coordenaram (composto **2**) ou apenas um dos anéis coordenou (composto **3**), fazendo com que os compostos apresentem piridinas pendentes.

A influência de grupos pendentes foi reportada por apenas um grupo de pesquisa. Em 2014 Nagel utilizou o ligante tpa (tris(2-piridilmetil)amina), já representado na Figura 10, o qual contém quatro grupos coordenantes. Segundo o autor, o uso de ligantes que permitem a coordenação após o processo de fotoliberação pode alterar tanto o mecanismo quanto a estabilidade do íon formado, evitando a possível formação de dímeros e íons com alta toxicidade.¹⁰⁰

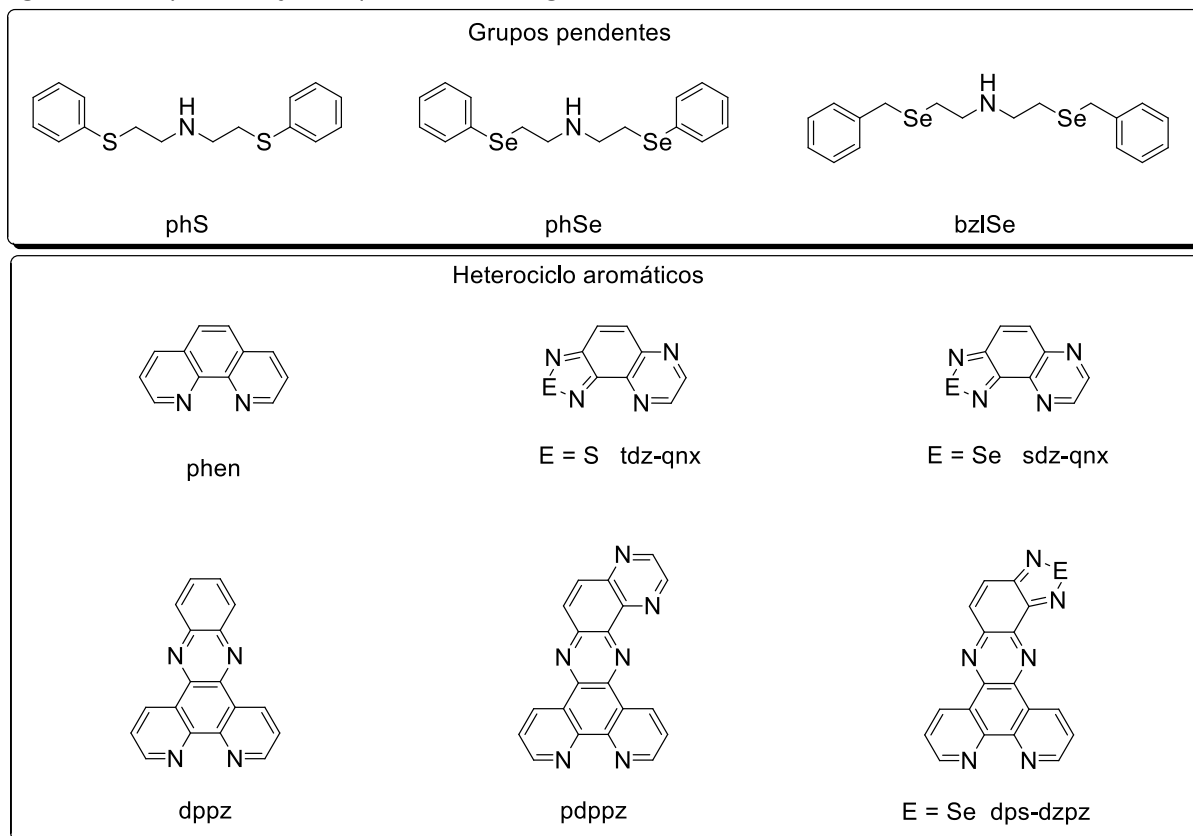
Levando em consideração o que foi exposto e o mecanismo de fotodissociação em duas etapas proposto pelo grupo de Kurz,^{98,99} na qual a segunda etapa de liberação é oriunda de um processo de oxidação, o uso de grupos não coordenantes pode alterar o potencial de oxidação dos intermediários produzidos, auxiliando na liberação do restante das unidades de CO e aumentando a taxa de liberação, efeito este já empregado em CORMs ativados pela troca de ligante, porém agora possibilitando maior controle no processo de liberação.

Outro aspecto, ainda não reportado na literatura, está ligado com a utilização de átomos pesados e como os mesmos podem influenciar na estabilidade dos estados excitados e, conseqüentemente, no processo de liberação fotoinduzida de monóxido de carbono. Como já discutido na revisão bibliográfica, todos os grupos de pesquisa inferem que o uso de átomos pesados dificulta o processo de ruptura da ligação M-CO, uma vez que a adição deste tipo de átomo favorece mecanismo de ISC, aumentando a população de estados T_n , os quais são considerados não dissociativos. Contudo, todos os grupos de pesquisa realizam esta comparação levando em consideração a diferença entre fotoCORMs de manganês e rênio, sendo que a influência de ligantes macios pesados nunca foi explorada.

Levando o que foi exposto em consideração, este trabalho focou em dois aspectos pouco explorados na literatura: o uso de ligantes com grupos pendentes e o uso de ligantes heterocíclico aromáticos no desenvolvimento de fotoCORMs de manganês. Na primeira estratégia, foram sintetizados três ligantes análogos aos reportados no mestrado, porém contendo S e Se na esfera primária de coordenação. Já para a segunda estratégia foram

utilizados sete ligantes contendo grupos rígidos heteroaromáticos. Os ligantes sintetizados neste trabalho estão agrupados na Figura 23.

Figura 23 – Representação esquemática dos ligantes sintetizados neste trabalho.



Fonte: o autor.

A influência na inserção de átomos pesados no processo de fotodissociação foi analisada via modificações na MLCT, bandas ν_{CO} e nos potenciais de oxirredução dos compostos sintetizados. Além disso, a fim de determinar a influência dos estados tripleto, os termos de matriz do SOC foram calculados e propostas para os mecanismos foram elaboradas levando em consideração as correlações teórico-experimentais encontradas.

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho possui como escopo a síntese e caracterização de novos compostos organometálicos mononucleares de Mn^I , a fim de avaliar a estabilidade e possível aplicação como fotoCORMs, avaliando dois fatores: a influência de grupos pendentes e o uso de ligantes contendo átomos macios na *estrutura* do ligante.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, purificar e caracterizar os ligantes **phS**, **phSe**, **bzlSe**, **dppz**, **tdz-qx**, **sdz-qx**, **pdppz** e **dps-dzp**;
- Sintetizar os compostos de Mn^I , e caracterizá-los por técnicas espectrométricas, espectroscópicas;
- Comparar os resultados obtidos por estudos teóricos;
- Analisar a estabilidade dos compostos sintetizados, tanto no estado sólido quanto em solução, bem como confirmar se os compostos sintetizados podem ser utilizados como fotoCORMs;
- Averiguar a influência dos grupos pendentes no processo de fotoliberação;
- Analisar como o uso de ligantes contendo átomos pesados interfere no processo de fotoliberação e na estabilidade dos estados excitados.

6 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

6.1 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

6.1.1 Materiais

Os reagentes trietilamina e cloreto de tionila foram destilados a pressão reduzida antes do uso. O reagente fenilenodiamina foi sublimado a pressão reduzida. Os precursores, dissulfeto de fenila, disseleneto de fenila e disseleneto de benzila foram sintetizados de acordo com modificações de procedimento já descrito na literatura.¹³³

Para a síntese dos complexos, diclorometano, éter etílico e tolueno foram secos e degaseificados antes do uso por procedimentos já descritos na literatura.¹³⁴ Os demais reagentes, gases e solventes foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia, a não ser quando especificado.

6.1.2 Métodos e instrumentação

Todas as análises dos compostos carbonílicos metálicos (MCC) foram realizadas em atmosfera inerte e ambiente de baixa luminosidade, sendo que os frascos de Schlenk foram protegidos com papel alumínio, evitando a decomposição dos compostos e a consequente liberação de monóxido de carbono.

6.1.2.1 Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio – CHN

As medidas para a determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram realizados em um analisador elementar CHNS/O PerkinElmer (modelo – 2400 Series II) acoplado com balança PerkinElmer (modelo – Autobalance AD 6000), utilizando como gás de arraste hélio grau 5,0 e oxigênio grau 6,0 para combustão, na Central de análises do Departamento de Química da UFSC.

6.1.2.2 Espectroscopia da região do infravermelho - IR

Os espectros na região do infravermelho foram conduzidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer (modelo FT-IR Spectrofotometer Spectrum 100) no Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia da UFSC, na região entre 4000 a 450 cm^{-1} . As amostras sólidas e oleosas foram analisadas por reflectância total atenuada (ATR), empregando o módulo UATR, já as amostras solubilizadas em solvente (diclorometano ou acetonitrila) foram maceradas juntamente com brometo de potássio e comprimidas mecanicamente (7×10^3 kgf) para obtenção de pastilha.

6.1.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear - NMR

Os espectros preliminares de ^1H NMR e ^{13}C NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Varian (modelo NMR AS 400) localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC utilizando clorofórmio ou DMSO- d^6 deuterados como solventes.

Os espectros de ^1H NMR, ^{13}C NMR dos MCC foram obtidos ou em um espectrômetro Varian (modelo NMR AS 400) ou em um espectrômetro Bruker (modelo Ascend 400 Varian FT-RMN 400), localizados respectivamente na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC e na Central de Análises do Departamento de Química da UDESC campus Joinville. Foram utilizados DMSO- d^6 ou CDCl_3 como solventes.

Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em ppm em relação ao pico utilizado como referência, sendo o tetrametilsilano (TMS) para os espectros de ^1H e solvente residual para os espectros de ^{13}C .

6.1.2.4 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível – UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50 BIO) no Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia da UFSC. As análises foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e 1,0 mL de capacidade. Os compostos estudados foram solubilizados em solvente espectroscópico

apropriado, obtendo-se solução estoque com concentração de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e diluídos até a concentração desejada.

6.1.2.5 Espectrometria de massas com ionização via *electrospray* – ESI-MS

Os compostos organometálicos sintetizados foram analisados por espectrometria de massas com ionização via *electrospray* (ESI-MS), em um espectrômetro Amazon (modelo Ions Trap MS), no Centro de Biologia Molecular Estrutural da UFSC. As análises foram realizadas em solução de acetonitrila de grau espectroscópico com concentração aproximada de 500 ppb e fluxo estimado de $180 \mu\text{L min}^{-1}$. A temperatura do capilar foi mantida entre 180 e 200°C e a voltagem do capilar entre -400 e -500 V.

6.1.2.6 Eletroquímica

Os comportamentos redox foram investigados por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato BAS (modelo Epsilon) no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia da UFSC. Os experimentos foram realizados em solvente espectroscópico apropriado com concentração de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e sob atmosfera de argônio. Foi utilizado como eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) com concentração de $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Foram empregados os eletrodos de prata recoberto com cloreto de prata (referência); carbono vítreo (trabalho) e platina (auxiliar). Para a correção do eletrodo de referência foi utilizado o par ferroceno/ferrocínio como referência interna.

6.1.2.7 Difractometria de raios X

As análises por difração de raios X em monocristal foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os monocristais obtidos dos compostos organometálicos foram analisados por difração de raios X de monocristal. Os dados foram coletados em um difratômetro Bruker (modelo APEX II DUO) usando radiação gerada por um tubo de molibdênio ($\text{MoK}\alpha \lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite, em temperatura de 190,01 K. As estruturas cristalinas foram resolvidas através dos métodos diretos e parcialmente refinadas pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa,

utilizando-se os programas SIR97¹³⁵ e SHELXL-97¹³⁶, respectivamente. A coleta das estruturas foi realizada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

6.1.2.8 Otimização de geometrias e cálculo de propriedades eletrônicas via teoria do funcional da densidade independente e dependente do tempo (DFT e TD-DFT)

Os cálculos de otimização de estrutura foram realizados no nível da teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando o software ORCA versão 4.1.0.¹³⁷ Todos os cálculos foram realizados com o conjunto de base de Ahlrich,¹³⁸⁻¹⁴⁰ com resolução da identidade e correção de dispersão de Grimme.¹⁴² Dentre os funcionais testados, o funcional híbrido B3LYP^{143,144} foi o que melhor descreveu as otimizações no estado fundamental. Os parâmetros de convergência tanto da otimização quanto do campo auto consistente foram definidos como rígidos. As frequências analíticas obtidas foram avaliadas, sem a obtenção de valores imaginários na matriz hessiana.

As transições eletrônicas permitidas por spin foram computadas utilizando teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) utilizando o mesmo protocolo de cálculos descrito acima, porém empregando o funcional duplo híbrido B2PLYP-D3¹⁴⁵ o qual já incorpora a dispersão de Grimme. Métodos que incorporam correções relativísticas do tipo ZORA¹⁴⁶ também foram testados com funções de base auxiliares do tipo SARC¹⁴⁷ e os espectros de absorção comparados com o resultado obtido experimentalmente. Além disso, para incorporar os efeitos oriundos de deslocamentos provenientes da polaridade do solvente, o modelo de solvatação baseado na densidade (SMD) foi empregado.¹⁴⁸

Os elementos de matriz do SOC entre os primeiros 10 primeiros estados foram obtidos utilizando o módulo ESD implementado no software ORCA 4.1.0, empregando os mesmos protocolos de cálculos citados acima.¹⁴⁹

6.1.2.9 Estudo de estabilidade no IR e UV-VIS

Com o objetivo de determinar a estabilidade dos MCC sintetizados, tanto os estiramentos das carbonilas quanto as bandas de transferência de carga, foram monitoradas ao longo do tempo, tanto em diclorometano quanto em mistura 1:1 de diclorometano e

acetonitrila de grau espectroscópico. As amostras foram analisadas ao longo de um período de 12 h em cubetas de quartzo em um banho termostático da marca Visomes Plus a 25°C.

Como procedimento padrão os espectros de absorção foram coletados a cada 0,5 h em um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50 BIO) com uma taxa de escaneamento de 6000 nm min⁻¹. Já os espectros de IR foram obtidos no início e no final do período de incubação, macerando alíquotas da solução em brometo de potássio e, após compressão mecânica, analisadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer (modelo FT-IR Spectrofotometer Spectrum 100). Ambos os equipamentos localizados no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia da UFSC.

6.1.2.10 Cinética de liberação fotoinduzida de monóxido de carbono via UV-VIS, IR e NMR

Após a averiguação da estabilidade em solução dos compostos sintetizados, a velocidade de liberação de monóxido de carbono foi analisada tanto em diclorometano quanto em mistura 1:1 de diclorometano e acetonitrila. Todas as análises foram realizadas em regime diluído, ou seja, a absorbância da MLCT foi fixada entre 0,15 a 0,20 evitando a precipitação dos fotoprodutos e permitindo monitorar as bandas de transferência de carga intraligante. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A fonte de luz empregada para realizar a liberação foi um conjunto de quatro diodos emissores de luz, com comprimento de onda de emissão apropriado (Figura 28) e potências conhecidas (Tabela 1), ambos medidos no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) em esfera integradora. O arranjo de LEDs foi disposto em série e controlados por uma placa Arduino UNO R3. A distância entre os LEDs foi fixada em 0,5 cm e a distância entre o analito e os LEDs foi fixado em 3,0 cm, onde o feixe de luz foi incidido perpendicularmente à altura da cubeta.

Figura 24 – Comprimentos de onda de emissão dos LEDs utilizados nos ensaios de fotoliberação de CO. As Intensidades dos LEDs foram normalizadas e os espectros foram obtidos com aplicação de tensão de 3V.

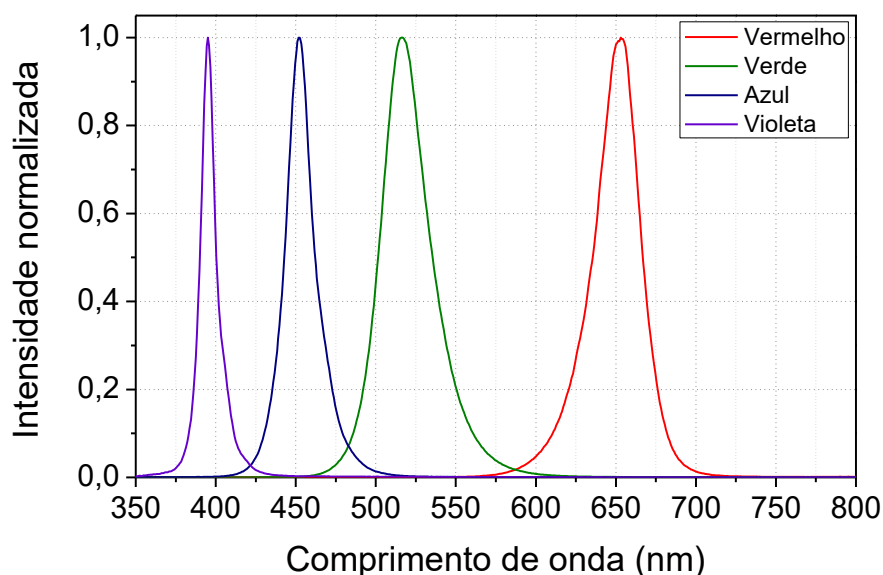


Tabela 1 – Irradiância (E_e) dos LEDs utilizados nos ensaios de fotoliberação.

	λ (nm)	E_e (mW cm ⁻²)		λ (nm)	E_e (mW cm ⁻²)
Violeta	395 ± 5	3,44	Azul	450 ± 10	4,47
Verde	515 ± 15	2,33	Vermelho	650 ± 20	0,48

Para facilitar a comparação entre os espectros a absorvância da banda monitorada foi normalizada pela Equação 23, onde A_t é a absorvância no tempo analisado, A_i a absorvância antes do processo de irradiação e A_∞ é a absorvância no tempo infinito (ou seja, quando a taxa de decomposição é basicamente nula).

A taxa de decomposição da espécie inicial foi analisada plotando a absorvância normalizada pelo tempo e utilizando uma lei de decaimento exponencial simples (Equação 24), sendo A_1 e A_0 parâmetros de ajuste referentes à taxa de variação e correções de desvio da curva. Pelo valor t_1 ter dimensões em segundos, o mesmo foi utilizado para o cálculo da taxa de liberação de CO dos compostos (Equação 25). O tempo de meia vida para os compostos foi obtido após rearranjo da Equação 24 e lembrando que o tempo de meia vida é o tempo no qual a concentração da espécie inicial cai pela metade, o que permite escrever a Equação 26.

$$A = \frac{A_t - A_i}{A_i - A_\infty} \quad (\text{Eq. 23})$$

$$A = A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A_0 \quad (\text{Eq. 24})$$

$$-r_{CO} = -\frac{1}{t_1} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$t_{1/2} = -t_1 \times \ln\left(\frac{A_\infty/2 - A_0}{A_1}\right) \quad (\text{Eq. 26})$$

Antes de 2019 alguns autores costumavam reportar as taxas de liberação de CO como uma cinética de pseudo primeira ordem, linearizando os valores de absorbância normalizados e plotando os valores em função do tempo. As taxas dessa forma eram obtidas pela inclinação da curva nos tempos iniciais (na porção linear do gráfico). Contudo, como já comentado no referencial teórico, esta forma de tratar os dados caiu em desuso, sendo questionada na literatura devido à aproximação de primeira pseudo ordem proposta para o mecanismo. Ainda assim, muitos valores de taxas de liberação de CO ainda são encontrados na literatura seguindo este formato e, para efeito comparativo, nesta tese também será empregada. Esta aproximação pode ser descrita pela Equação 27, onde A e B são os coeficientes linear angular e linear da reta respectivamente. Dessa forma a taxa de liberação é diretamente proporcional à A (Equação 28).

$$\ln(A) = At + B \quad (\text{Eq. 27})$$

$$-r_{CO}^{old} = -A \quad (\text{Eq. 28})$$

Com o intuito de identificar a influência dos estados excitados sobre o fenômeno de fotodissociação as taxas de liberação foram mensuradas após a adição de iodeto de tetrabutilamônio (TBAI). Neste sentido, 1,8 mg (5 μmol) de TBAI foram adicionados diretamente nas cubetas contendo a solução das fotoCORMs, perfazendo uma concentração de TBAI de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na cubeta.

6.1.2.11 Actinometria com ferrioxalato e cálculo de rendimento quântico

O ensaio de actinometria de ferrioxalato foi utilizado para determinar o fluxo de fótons da fonte de luz utilizada e cálculo do rendimento quântico.¹⁵⁰ Para isso foram preparadas três soluções denominadas como **A**, **B** e **C** respectivamente.

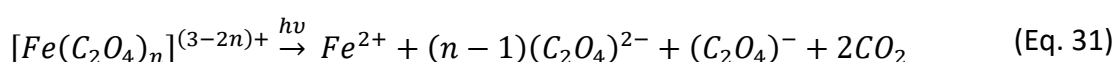
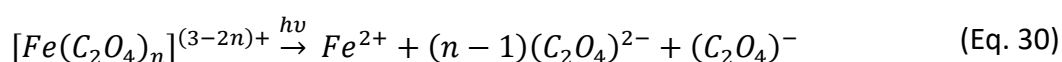
Para a solução **A** tris(oxalato)ferrato(III) de potássio tri-hidratado (147,5 mg) foi dissolvido em 40 mL de água deionizada. À esta mistura foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico 0,05 mol L⁻¹ e 5 mL de água deionizada, completando um volume total de 50 mL. Para a solução **B**, 1,10-fenantrolina anidra (50 mg) foi dissolvida em 50 mL de água deionizada. Para a solução **C**, acetato de sódio tri-hidratado (3,4 g) foi dissolvido em 25 mL de água deionizada, desta solução 15 mL foram misturados com 9 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e 1 mL de água deionizada, totalizando 25 mL.

Para as análises duas soluções foram preparadas, sendo a primeira irradiada e a segunda, utilizada como controle, não irradiada. Para a solução irradiada, pipetaram-se 3 mL da solução **A** para uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e capacidade de 5 mL. A amostra foi iluminada com o mesmo aparato de emissão utilizado nos ensaios de fotoliberação de CO. Em seguida, 1 mL da solução irradiada foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL contendo 1 mL de **B**, 0,5 mL de **C** e 7,5 mL de água deionizada. Já, para o controle, foram utilizados 1,0 mL de **A** não irradiado, 1,0 mL de **B** e 8,0 mL de água deionizada. Ambas as soluções foram armazenadas em ambiente de baixa luminosidade por 2 h. Após este período os espectros de absorção foram determinados e a absorbância em 510 nm averiguada, a qual é referente à concentração da espécie [Fe(phen)₃]²⁺. A concentração do complexo de Fe^{II} formado foi calculada usando o coeficiente de absorção de $\epsilon_{510} = 11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.¹⁵⁰

O experimento foi realizado em cinco tempos de irradiação distintos e absorbância foi plotada em função do tempo. A quantidade de íons Fe^{II} formados em cada um dos períodos de irradiação foi calculada de acordo com a Equação 29 onde V_1 é o volume da solução de ferrioxalato irradiada, V_2 é a alíquota utilizada para determinação de Fe^{II} e V_3 é o volume final após complexação com a fenantrolina (volumes em mL), ΔA_{510} é a diferença na absorção entre a solução irradiada e o controle, l o caminho ótico da cubeta em e ϵ_{510} o coeficiente de absorção do complexo [Fe(phen)₃]²⁺.

$$n = \frac{V_1 \times V_3 \times \Delta A_{510}}{10^3 \times l \times V_2 \times \varepsilon_{510}} \quad (\text{Eq. 29})$$

As equações que regem o fenômeno estão descritas nas Equações 30 e 31, onde o complexo ferrioxalato é fotoreduzido via irradiação nos comprimentos de onda utilizados, com liberação de oxalato e CO₂ em solução.



O fluxo de fótons (ϕ) que passa pela cubeta é calculado segundo a Equação 32, a qual utiliza a relação entre o número de mols de Fe^{II} (n) produzidos ao longo do tempo de irradiação (t) e o rendimento quântico (φ) no comprimento de onda empregado na irradiação, o qual deve ficar entre 350 a 500 nm para estar dentro da faixa de aplicação do ferrioxalato.¹⁵¹

$$\phi = \frac{n}{t \times \varphi} \quad (\text{Eq. 32})$$

6.2 SÍNTESES DOS LIGANTES

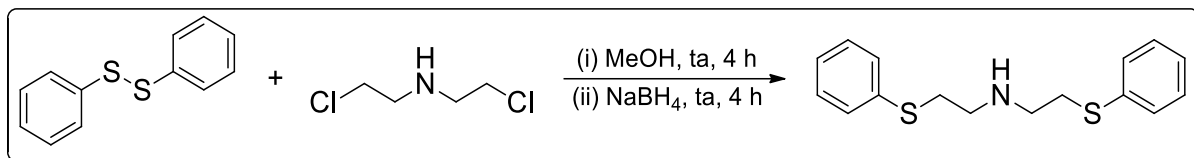
Neste trabalho foram sintetizados oito ligantes, dos quais três são inéditos. A descrição das sínteses dos precursores e dos ligantes finais é apresentada nesta seção, juntamente com os pontos de fusão e as atribuições dos espectros de IR, ¹H NMR e ¹³C NMR (apenas para os ligantes finais).

As caracterizações ditas como não aplicável (NA) foram atribuídas a composto que tiveram seus pontos de fusão ou fora da faixa de operação do equipamento ou que apresentaram decomposição. De forma semelhante, os espectros de ¹³C NMR que não apresentaram solubilidade adequada para detecção dos sinais de carbono foram atribuídos como NA.

6.2.1 Síntese do ligante bis(2-(tiofenil)etil)amina – phS

A síntese foi realizada de forma similar ao descrito na literatura,¹³³ de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Esquema de síntese do ligante **phS**.



Em um balão de fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 5,0 mL de etanol e 0,66 g (3,0 mmol; 218,34 g mol⁻¹) de dissulfeto de fenila. Em seguida, foram adicionados à mistura reacional 0,23 g (6,0 mmol; 37,82 g mol⁻¹) de borohidreto de sódio em pequenas porções. Após a completa liberação de hidrogênio, foram adicionados gota a gota 0,36 g (2 mmol; 178,49 g mol⁻¹) de cloridrato de bis-(2-cloroetilamina), solubilizados em etanol. Após a adição, a solução foi aquecida a 70°C por 18 h e, findado o tempo, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O material obtido foi solubilizado em acetato de etila (30 mL) e extraído três vezes com água destilada (10 mL) e uma vez com solução saturada de NaCl (10 mL). A fase orgânica isolada foi seca com sulfato de sódio anidro e novamente concentrada. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica 70-230 mesh, usando a mistura hexano/acetato de etila (7:3) como eluente, com obtenção de um óleo amarelo com rendimento de 50% (0,29 g; 1 mmol; 289,46 g mol⁻¹) em relação ao cloridrato utilizado.

Bandas de IR selecionadas (KBr, cm⁻¹): 3300 (v, N-H); 3057-2829 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1640-1438 (v, C=N e C=C); 738-691 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 1,91 (s, 1H, NH); 2,82-2,85 (t, J = 5,48, 4H, C_{alif}); 3,04-3,08 (t, J = 6,48, 4H, C_{alif}); 7,19-7,22 (t, J = 7,28, 2H, CH_{ar}); 7,27-7,31 (t, J = 7,46, 4H, CH_{ar}); 7,37,7,38 (d, J = 7,19, 4H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR - (100 MHz; CDCl₃, δ_C em ppm): 34,2 (CH₂); 47,8 (CH₂); 126,3 (CH); 129,0 (CH); 129,8, (CH); 135,7 (C).

Figura 26 – Espectro no infravermelho do ligante **phS**, em pastilha de KBr.

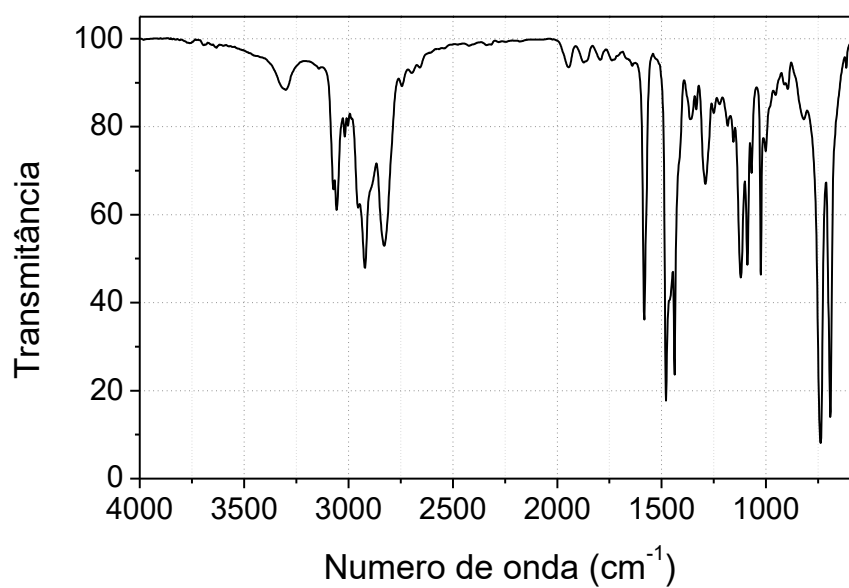


Figura 27 – Espectro no ultravioleta do ligante **phS**, em CH_2Cl_2 ($\epsilon \times 10^3$).

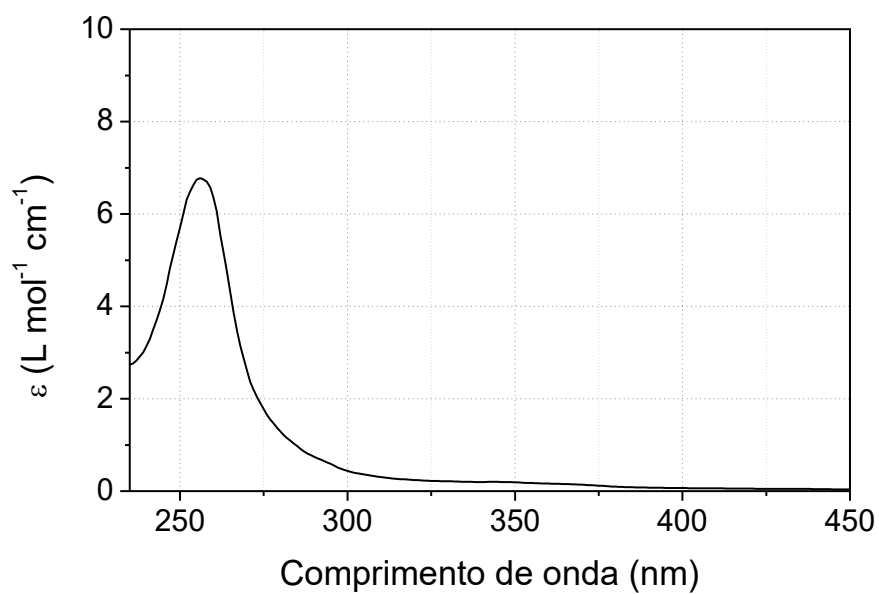


Figura 28 – Espectro de ^1H NMR do ligante **phS** em CDCl_3 .

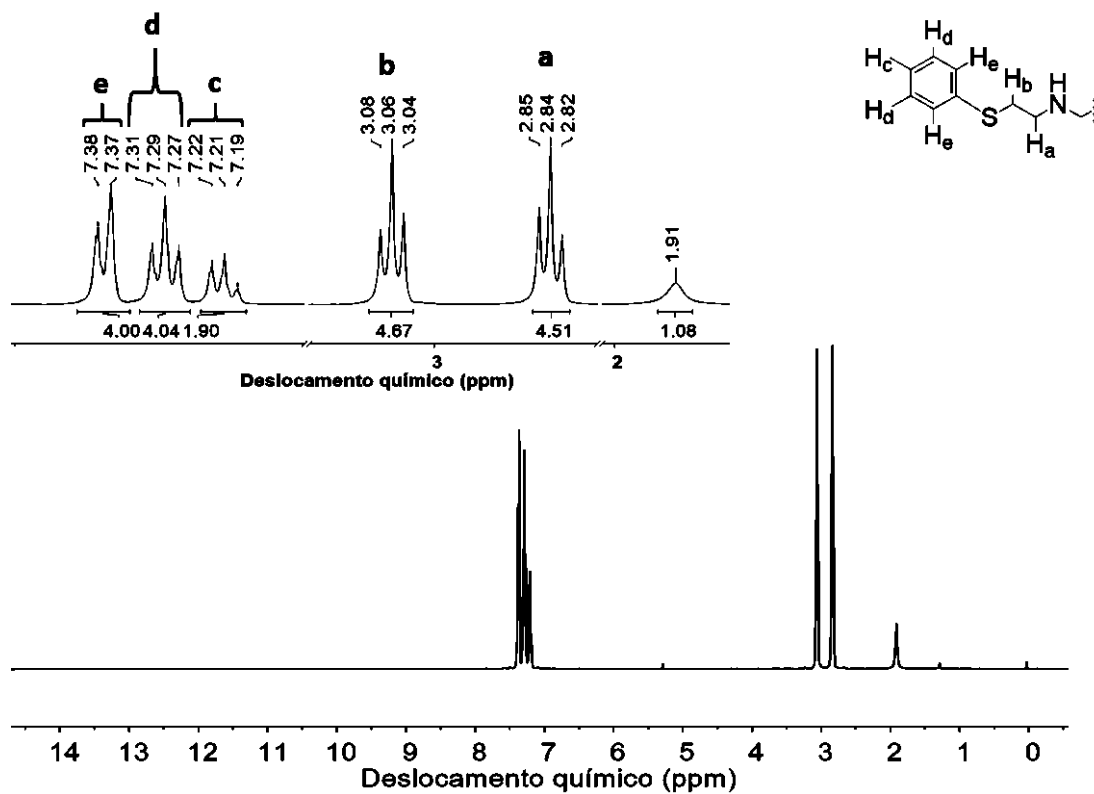
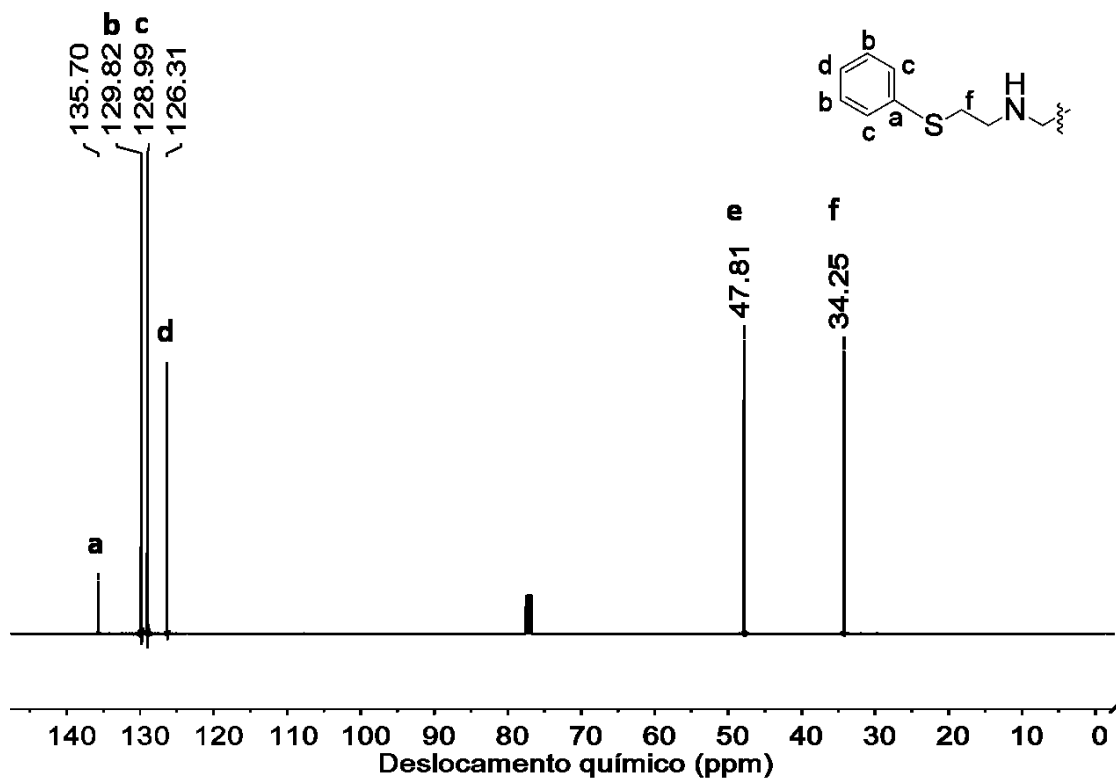


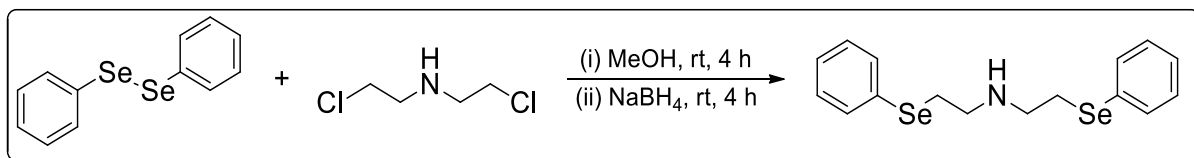
Figura 29 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante **phS** em CDCl_3 .



6.2.2 Síntese do ligante bis(2-(selanilfenil)etil)amina - phSe

O ligante foi sintetizado de forma similar ao phS, porém trocando o dissulfeto de fenila por disseleneto de fenila, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Esquema de síntese do ligante **phSe**.



Em um balão de fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 5,0 mL de etanol e 0,94 g (3,0 mmol; 312,13 g mol⁻¹) de disseleneto de fenila. Em seguida, foram adicionados à mistura reacional 0,23 g (6,0 mmol; 37,82 g mol⁻¹) de borohidreto de sódio em pequenas porções. Após a completa liberação de hidrogênio, foram adicionados gota a gota 0,36 g (2 mmol; 178,49 g mol⁻¹) de cloridrato de bis-(2-cloroetilamina), solubilizados em etanol. Após a adição, a solução foi aquecida a 70°C por 18 h e, findado o tempo, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O material obtido foi solubilizado em acetato de etila, extraído três vezes com água destilada (10 mL) e uma vez com solução saturada de NaCl (10 mL). A fase orgânica isolada foi seca com sulfato de sódio anidro e novamente concentrada em rotaevaporador. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica 230 mesh, usando a mistura hexano/acetato de etila (7:3) como eluente, com obtenção de um sólido amarelado com rendimento de 71% (0,54 g; 1,42 mmol; 383,25 g mol⁻¹) em relação ao cloridrato utilizado.

Ponto de fusão: 110-112 °C.

Bandas de IR selecionadas (KBr, cm⁻¹): 3430 (v, N-H); 3051-2812 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1576-1143 (v, C=N e C=C); 732-693 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 1,76 (s, 1H, NH) 2,85-2,89 (t, J = 6,6, 4H, C_{alif}); 3,01-3,04 (t, J = 6,6, 4H, C_{alif}); 7,25-7,27 (m, 5H, CH_{ar}); 7,51-7,53 (m, 3H, CH_{ar}).

Sinais de ^{13}C NMR - (100 MHz; CDCl_3 , δ_c em ppm): 28,4 (CH_2); 48,4 (CH_2); 127,1 (CH); 129,1; 133,0 (C).

Figura 31 – Espectro no infravermelho do ligante **phSe**, em pastilha de KBr.

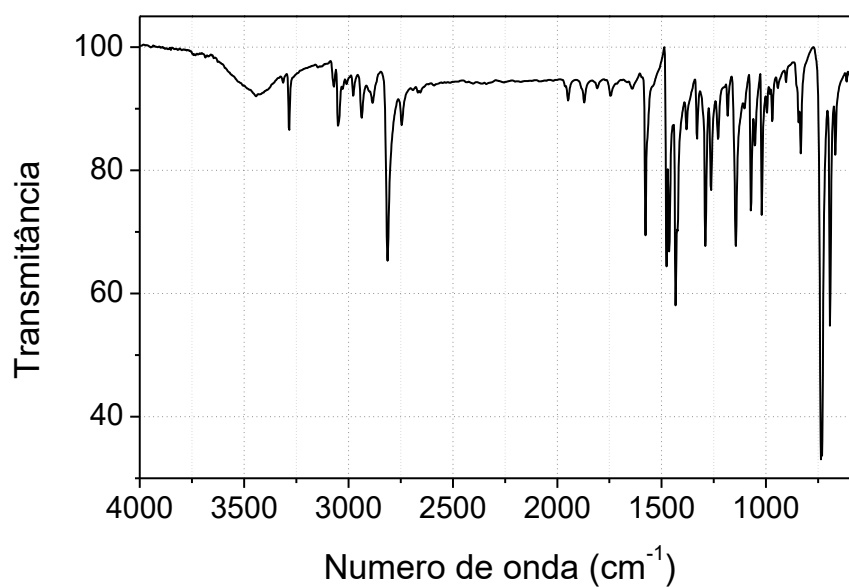


Figura 32 – Espectro no ultravioleta do ligante **phSe**, em CH_2Cl_2 ($\epsilon \times 10^3$).

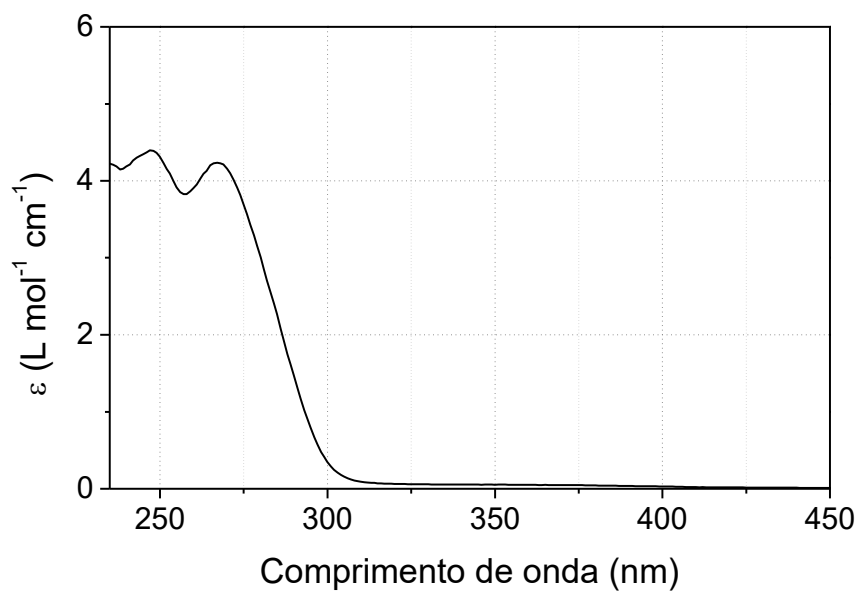


Figura 33 – Espectro de ^1H NMR do ligante **phSe** em CDCl_3 .

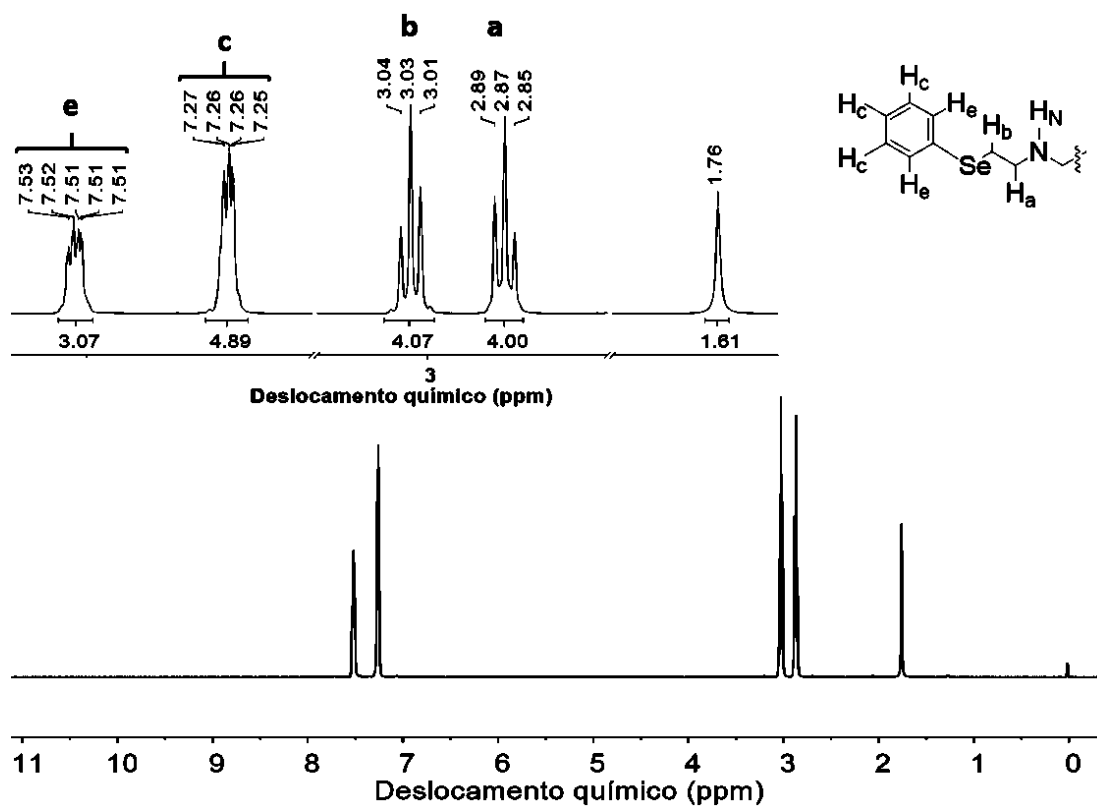
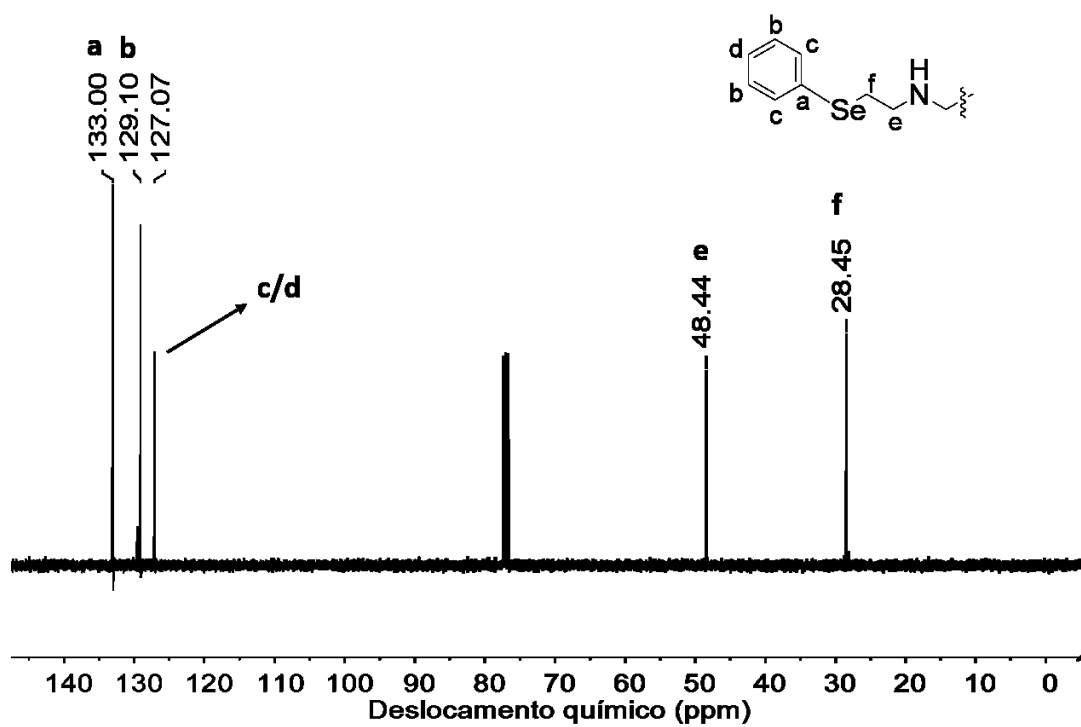


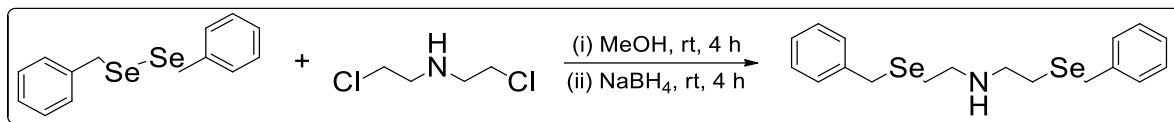
Figura 34 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante **phSe** em CDCl_3 .



6.2.3 Síntese do ligante bis(2-(selenilbenzil)etil)amina - bzISe

O ligante foi sintetizado de forma idêntica ao phS, porém trocando o dissulfeto de fenila por disseleto de benzila, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Esquema de síntese do ligante **bzISe**.



Em um balão de fundo redondo, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 5,0 mL de etanol e 1,02 g (3,0 mmol; 340,18 g mol⁻¹) de disseleneto de benzila. Em seguida, foram adicionados à mistura reacional 0,23 g (6,0 mmol; 37,82 g mol⁻¹) de borohidreto de sódio em pequenas porções. Após a completa liberação de hidrogênio, foram adicionados gota a gota 0,36 g (2 mmol; 178,49 g mol⁻¹) de cloridrato de bis-(2-cloroetilamina), dissolvidos em etanol. Após a adição, a solução foi aquecida a 70°C por 18 h e, findado o tempo, o solvente foi removido sob pressão reduzida. O material obtido foi solubilizado em acetato de etila (30 mL) e extraído três vezes com água destilada (10 mL) e uma vez com solução saturada de NaCl (10 mL). A fase orgânica isolada foi seca com sulfato de sódio e novamente concentrada. O produto bruto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica, usando a mistura hexano/acetato de etila (7:3) como eluente, com obtenção de um óleo amarelo com rendimento de 80% (0,66 g; 1,60 mmol; 411,30 g mol⁻¹) em relação ao cloridrato utilizado.

Bandas de IR selecionadas (KBr, cm⁻¹): 3430 (v, N-H); 3059-2820 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1559-1113 (v, C=N e C=C); 756-695 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 1,68 (s, 1H, NH) 2,61-2,64 (t, J = 6,51, 4H, C_{alif}); 2,74-2,77 (t, J = 6,77, 4H, C_{alif}); 3,79 (s, 4H); 7,20-7,26 (m, 2H, CH_{ar}); 7,30-7,31 (d, J = 4,37, 6H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR - (100 MHz; CDCl₃, δ_C em ppm): 24,6 (CH₂); 27,0 (CH₂); 48,6 (CH₂); 126,8 (CH); 128,6 (CH); 128,9 (CH); 139,4 (C).

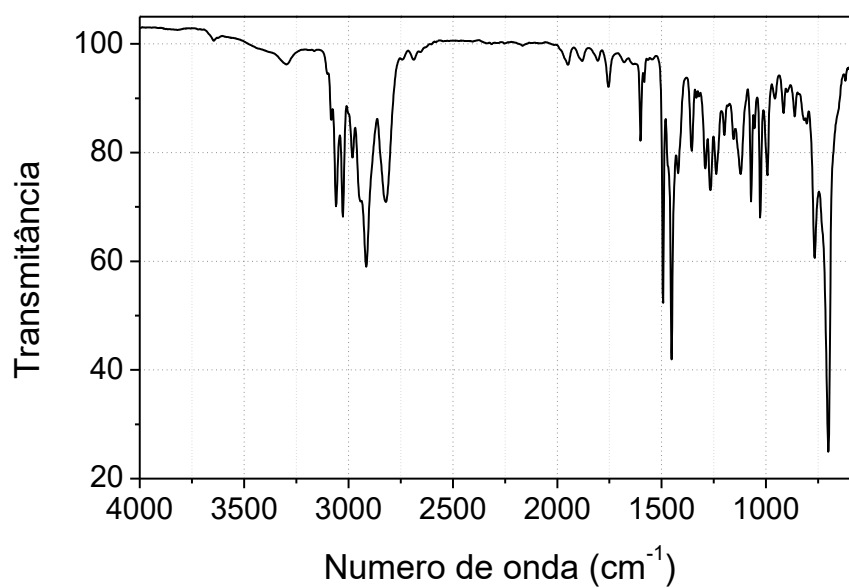
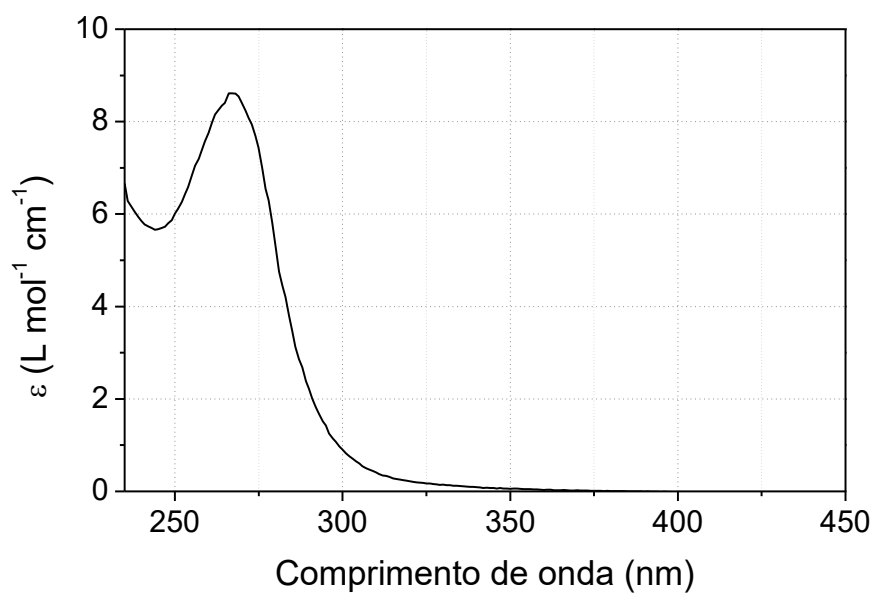
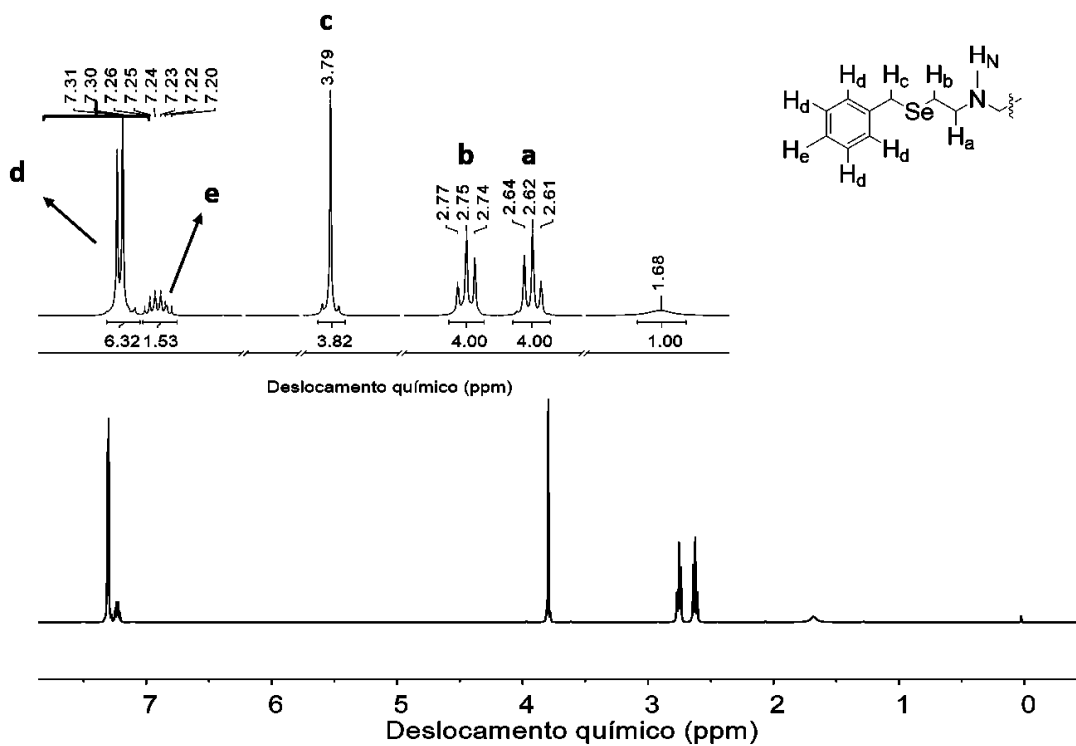
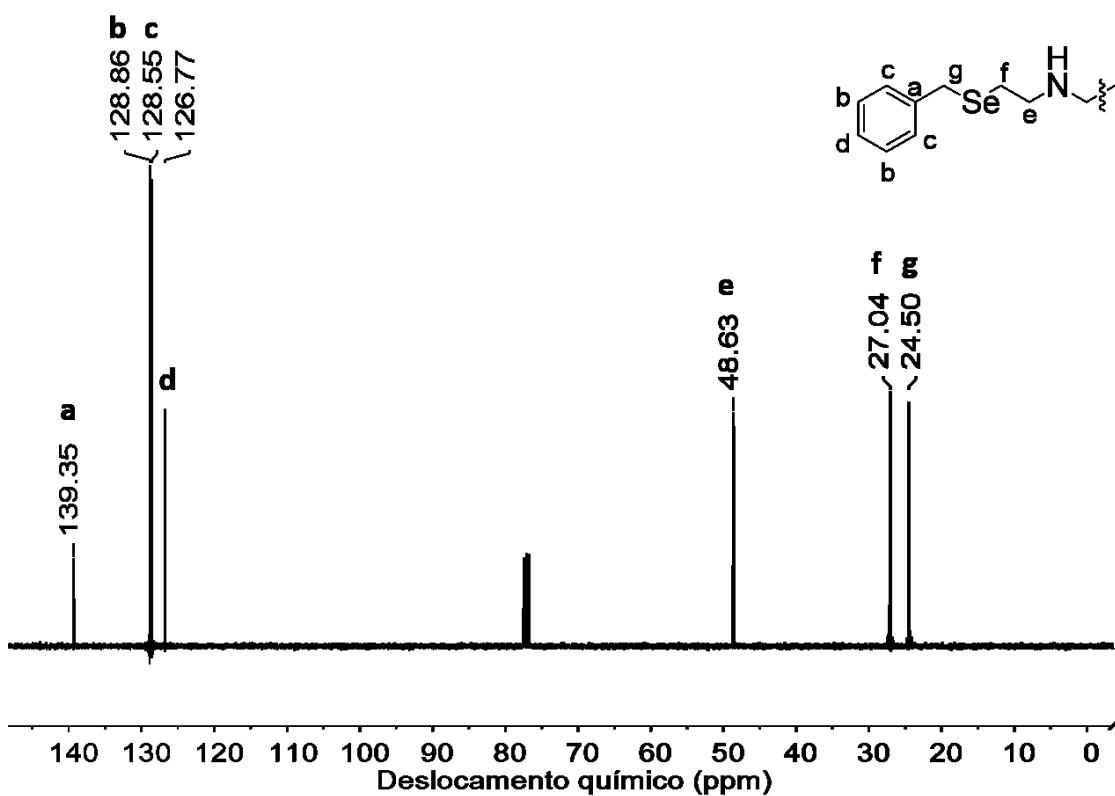
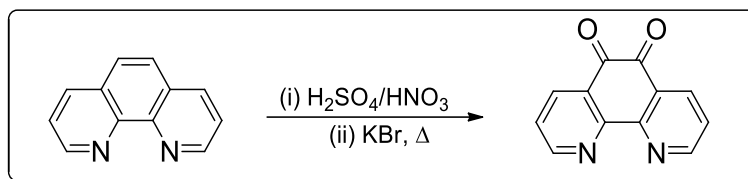
Figura 36 – Espectro no infravermelho do ligante **bzlSe**, em pastilha de KBr.Figura 37 – Espectro no ultravioleta do ligante **bzlSe**, em CH₂Cl₂ ($\epsilon \times 10^3$).

Figura 38 – Espectro de ^1H NMR do ligante **bzlSe** em CDCl_3 .Figura 39 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante **bzlSe** em CDCl_3 .

6.2.4 Síntese do precursor 1,10-fenantrolona-7,6-diona – phen-diona

O precursor **phen-diona** foi sintetizado de forma similar ao já reportado na literatura,¹⁵² de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 40.

Figura 40 - Esquema de síntese do precursor **phen-diona**.



A um balão de 250 mL foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado, o qual foi resfriado em banho de gelo. Em sequência, adicionaram-se 20 mL de ácido sulfúrico (*mistura exotérmica com produção de vapor ácido*). Ainda sob banho de gelo foram adicionados em sequência 1,98 g (10 mmol; 198,22 g mol⁻¹) de 1,10-fenantrolina (**phen**) monohidratada e 1,90 g (16 mmol; 119,00 g mol⁻¹) de KBr, produzindo um gás castanho alaranjado (*a adição deve ser realizada com a capela ligada devido à produção de Br₂*). A mistura reacional resultante foi aquecida a 100°C por 3,5 horas e, em seguida, vertida em um béquer de 1,5 L contendo 500 mL de gelo. O pH da solução foi ajustado com a adição de NaOH sólido em pequenas porções até pH próximo ao neutro (6-7), com a obtenção de uma solução alaranjada. O produto foi extraído com clorofórmio extensivamente e a fase orgânica resultante foi combinada, seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido sob pressão reduzida, com obtenção de um sólido amarelo (*altamente irritante*) e rendimento de 71 % (1,49 g; 7,10 mmol; 210,19 g mol⁻¹) em relação à **phen**.

Ponto de fusão: 256,5-258,7 °C.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3066 e 2974 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1684-1294 (v, C=N e C=C); 806 e 731 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 7,59-7,62 (dd, J = 7,72-4,74 2H, CH_{ar}); 8,51-8,53 (d, J = 7,59, 2H, CH_{ar}); 9,13-9,14 (d, J = 4,37, 2H, CH_{ar}).

Figura 41 – Espectro no infravermelho do precursor **phen-diona**, em módulo de ATR.

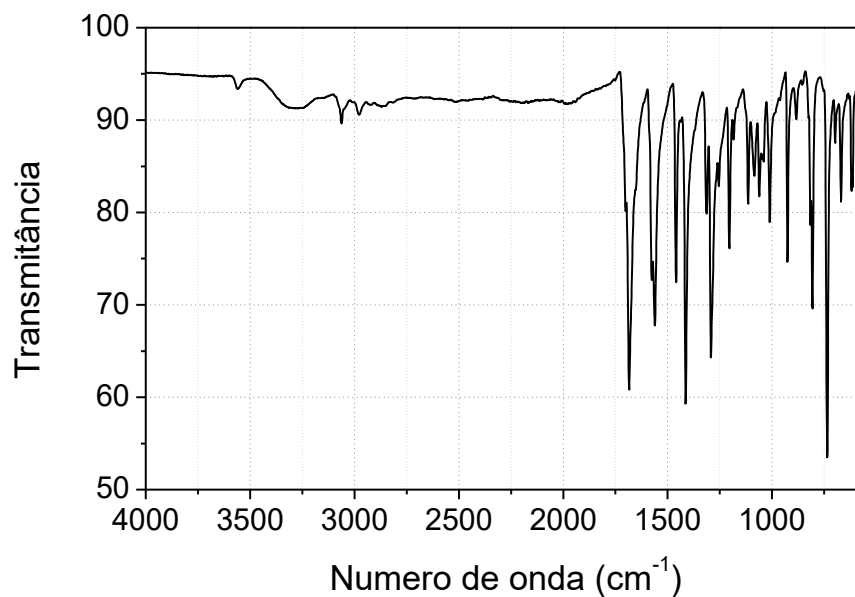
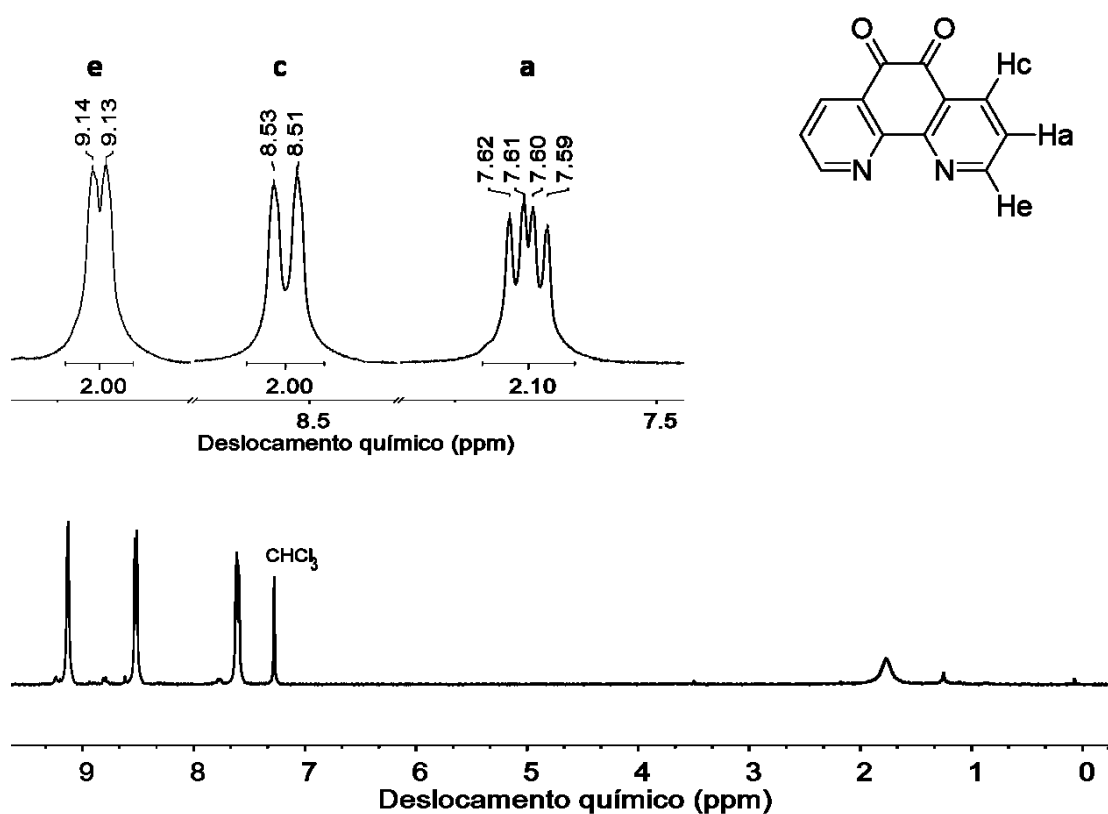


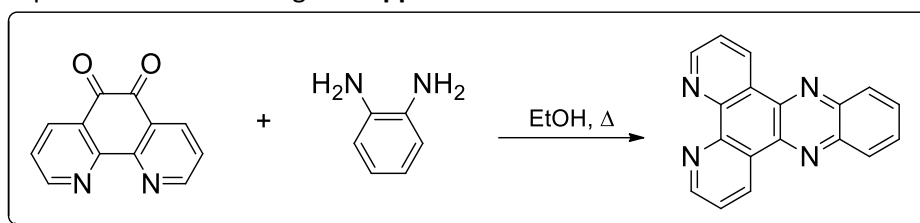
Figura 42 – Espectro de ¹H NMR do precursor **phen-dione** em CDCl₃.



6.2.5 Síntese do ligante dipirido[3,2- α :2',3'- c']fenazina – dppz

O ligante **dppz** foi sintetizado de forma similar ao reportado na literatura para reações de condensação entre 1,2-diaminas e 1,2-dicetonas,¹⁵³ de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 43.

Figura 43 - Esquema de síntese do ligante **dppz**.



A um balão de 50 mL foram adicionados 0,21 g (1 mmol; 210,19 g mol⁻¹) de **phen-diona** e 10 mL de etanol absoluto. A solução resultante foi aquecida até atingir refluxo vigoroso e a completa solubilização do material de partida. Em seguida, ainda sob refluxo, foram adicionados 0,11 g (1 mmol, 108,14 g mol⁻¹) de fenilenodiamina e a mistura reacional permaneceu sob refluxo por 3 h. Findado o tempo, a mistura foi resfriada no freezer e houve a formação de um precipitado, o qual foi filtrado em funil de placa porosa e lavado sucessivamente com etanol e éter etílico gelados, com obtenção de um sólido amarelo pálido e rendimento de 86 % (0,24 g; 0,86 mmol; 282,30 g mol⁻¹) em relação à **phen-diona**.

Ponto de fusão: NA.

Frequências de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3075-3047 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1629-1329 (v, C=N e C=C); 817 e 739 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; DMSO-d⁶, δ_H em ppm, J em Hz): 7,91-7,94 (dd, J = 8,03-4,38, 2H, CH_{ar}); 8,03-8,06 (dd, J = 6,54-3,40 2H, CH_{ar}); 8,34-8,37 (dt, J = 6,82-3,45, 2H, CH_{ar}); 9,19-9,20 (dd, J = 4,45-1,75, 2H, CH_{ar}); 9,47-9,50 (dd, J = 7,97-1,72, 2H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR - (50 MHz; DMSO-d⁶, δ_C em ppm): 124,49 (CH); 126,91 (C); 129,16 (CH); 131,24 (CH); 133,04 (CH); 140,77 (C); 141,71 (C); 147,85 (C); 152,32 (CH).

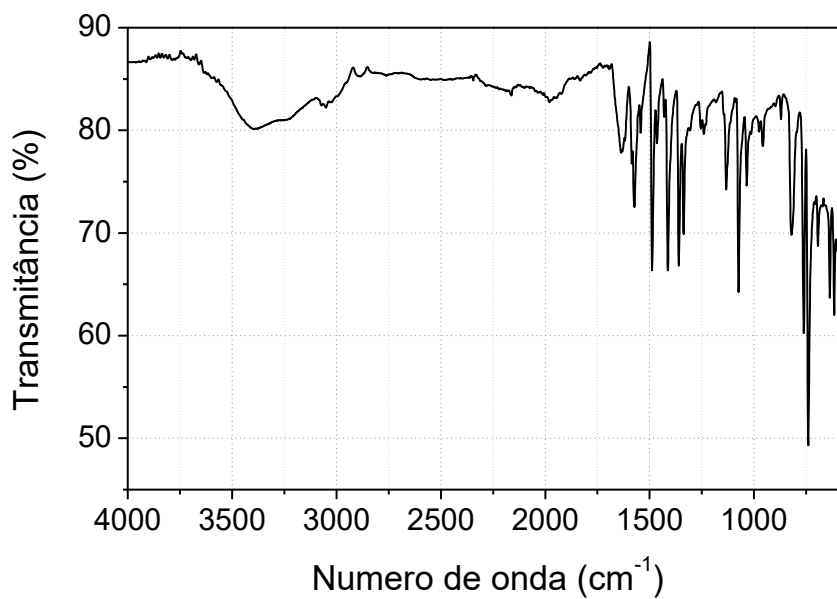
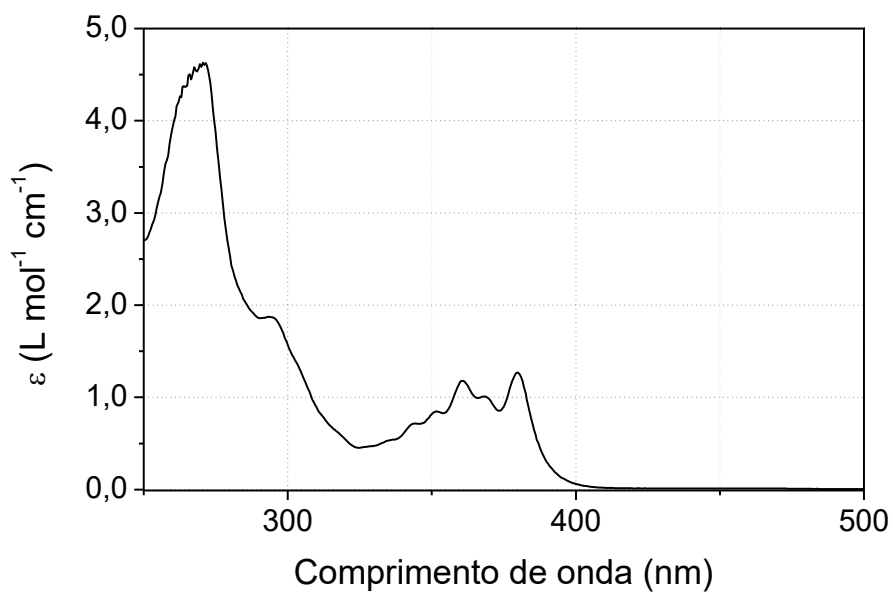
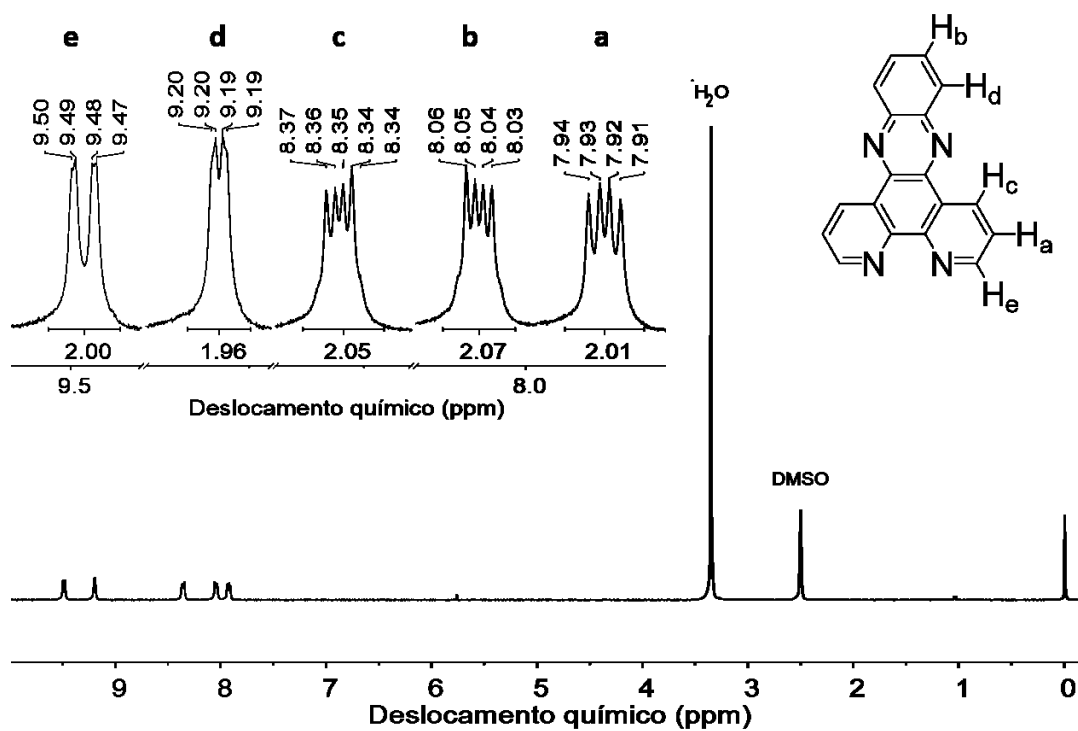
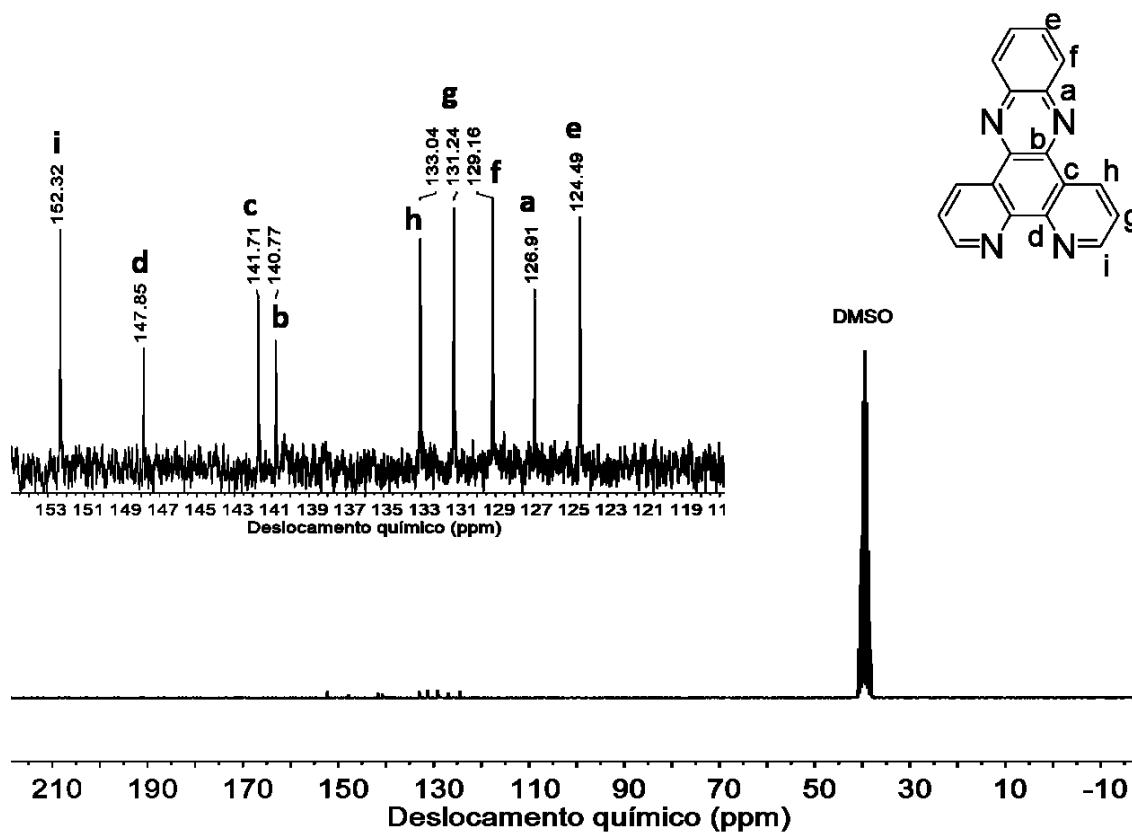
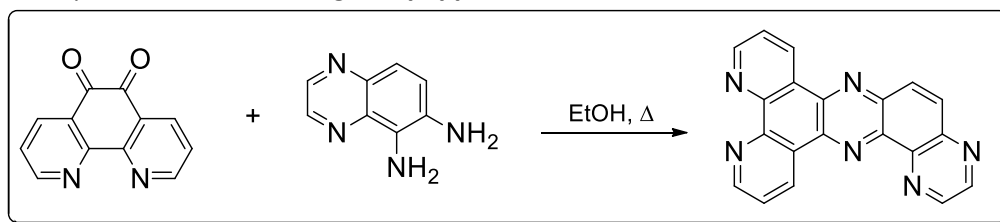
Figura 44 – Espectro no infravermelho do ligante **dppz**, em módulo de ATR.Figura 45 – Espectro no ultravioleta do ligante **dppz**, em CH_2Cl_2 ($\epsilon \times 10^4$).

Figura 46 – Espectro de ^1H NMR do ligante **dppz**, em DMSO-d^6 .Figura 47 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante **dppz**, em DMSO-d^6 .

6.2.6 Síntese do ligante pirazino[2,3-*h*]dipirido[3,2-*a*:2',3'-*c'*]fenazina – **pdppz**

O precursor quinoxalina-5,6-diamina (**qx-5,6-a**) foi sintetizado seguindo os protocolos descritos por Glitz.¹⁵⁴ Já o ligante **pdppz** foi sintetizado de forma similar ao descrito anteriormente para o ligante **dppz**, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 48.

Figura 48 - Esquema de síntese do ligante **pdppz**.



A um balão de 50 mL foram adicionados 0,21 g (1 mmol; 210,19 g mol⁻¹) de **phen-diona** e 10 mL de etanol absoluto. A dispersão foi aquecida até atingir refluxo vigoroso e a completa solubilização do material de partida. Em seguida, foram adicionados 0,16 g (1 mmol, 160,18 g mol⁻¹) de **qx-5,6-a** e a mistura reacional foi aquecida até atingir condição de refluxo por 3 h. Findado o tempo, a mistura foi resfriada no freezer e houve a formação de um precipitado o qual foi filtrado em funil de placa porosa e lavado sucessivamente com etanol e éter etílico gelados, com obtenção de um sólido marrom escuro e rendimento de 83 % (0,28 g; 0,83 mmol; 334,33 g mol⁻¹) em relação à **phen-diona**.

Ponto de fusão: NA.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3084-2991 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1618-1247 (v, C=N e C=C); 812 e 747 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 7,86-7,90 (m, 2H, CH_{ar}); 8,43-8,45 (d, J = 9,33 1H, CH_{ar}); 8,55-8,57 (d, J = 9,36, 1H, CH_{ar}); 9,16-9,16 (d, J = 1,77, 1H, CH_{ar}); 9,27-9,27 (d, J = 1,82, 1H, CH_{ar}); 9,34-9,35 (m, 2H, CH_{ar}); 9,72-9,75 (d, J = 9,44, 1H, CH_{ar}); 9,95-9,97 (d, J = 9,40, 1H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR – NA.

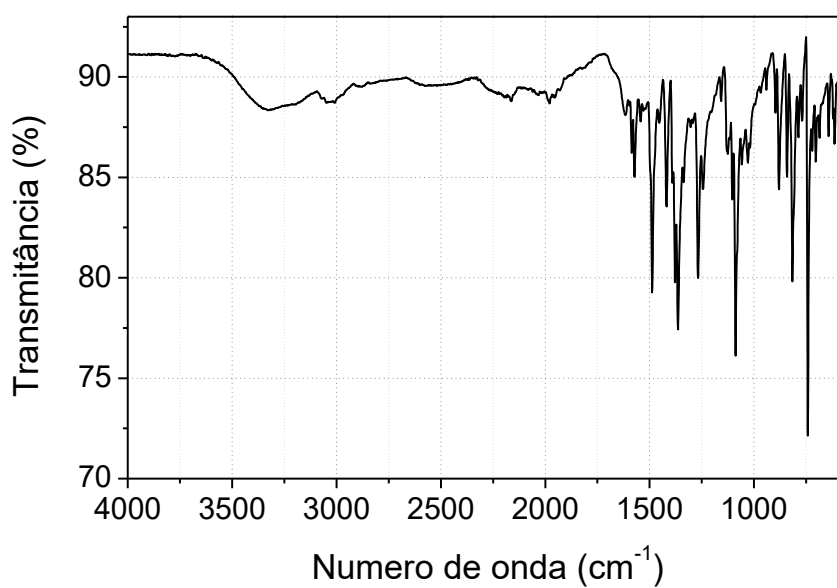
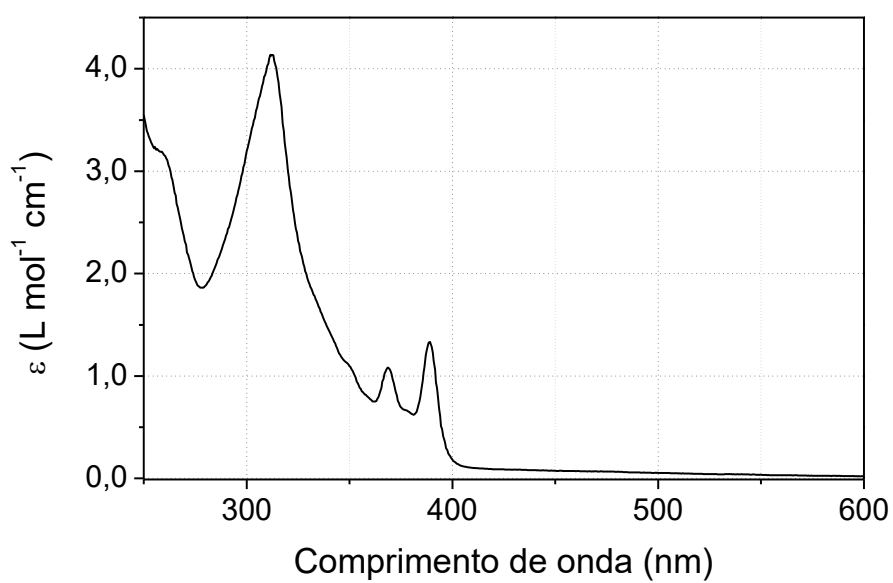
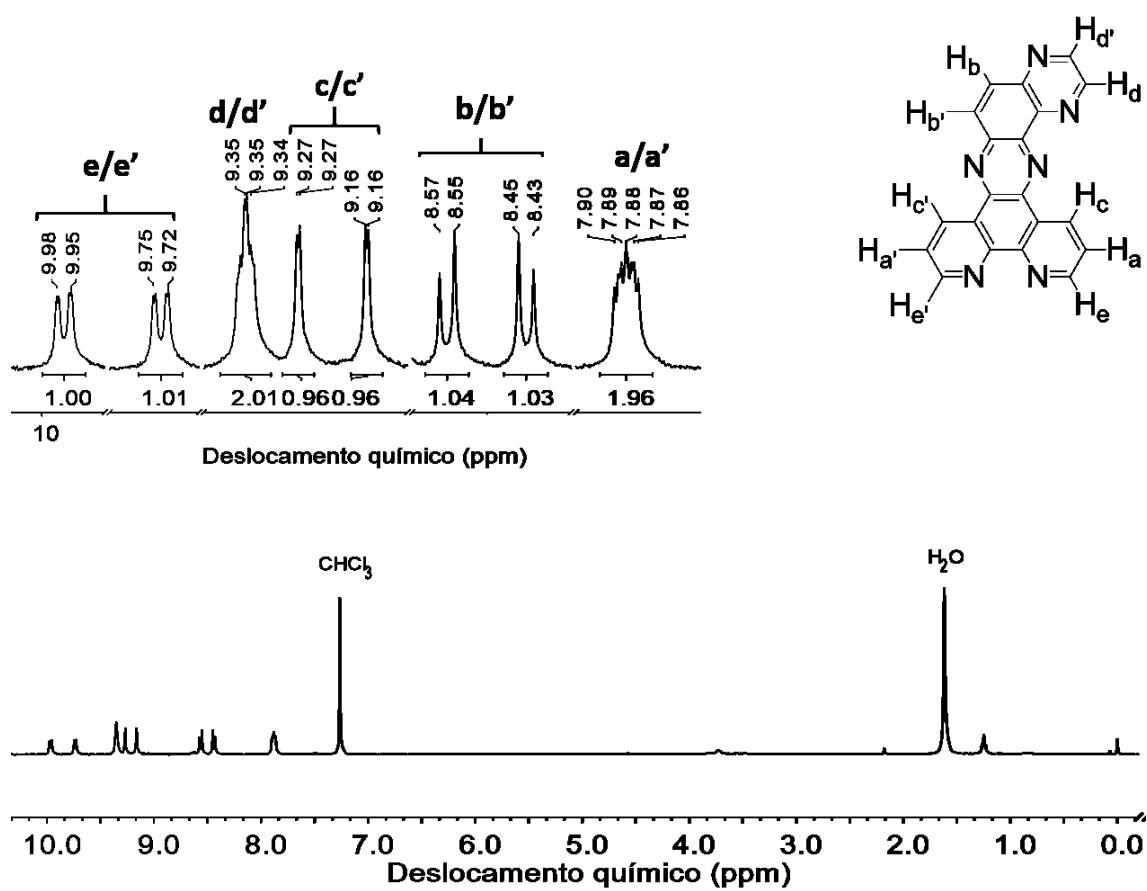
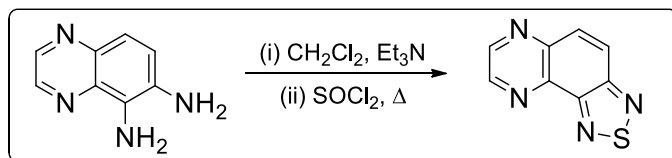
Figura 49 – Espectro no infravermelho do ligante **pdppz**, em módulo de ATR.Figura 50 – Espectro no ultravioleta do ligante **pdppz**, em CH_2Cl_2 ($\epsilon \times 10^4$).

Figura 51 – Espectro de ^1H NMR do ligante **pdppz**, em CDCl_3 .

6.2.7 Síntese do ligante [1,2,5]tiadiazol[3,4,f]quinoxalina – **tdz-qx**

O ligante **tdz-qx** foi sintetizado de forma similar ao já descrito na literatura para a formação de 1,2,5-tiadiazóis,¹⁵² de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 52.

Figura 52 - Esquema de síntese do ligante **tdz-qx**.



A um balão de 125 mL foram adicionados 0,16 g (1 mmol; 160,18 g mol⁻¹) de **qx-5,6-a** e 20 mL de CH₂Cl₂. Em seguida, foram adicionados 0,56 mL (4 mmol; 101,19 g mol⁻¹; 0,726 g mL⁻¹) de trietilamina (Et₃N), a dispersão resultante foi agitada por 0,5 h. Em sequência, a mistura foi resfriada em banho de gelo e foram adicionados, com o auxílio de um funil de adição, 0,14 mL (2 mmol; 118,97 g mol⁻¹; 1,64 g mL⁻¹) de SOCl₂ diluído em 10 mL de CH₂Cl₂ (*devido a formação de vapores ácidos no meio reacional, realizar a adição com a capela ligada*). Após a adição, a mistura reacional foi aquecida até atingir condição de refluxo por 5 horas. Findado o período, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o sólido obtido foi solubilizado em CH₂Cl₂ (30 mL) e extraído com solução saturada de bicarbonato (2 vezes de 10 mL). As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente foi novamente removido sob pressão reduzida, com obtenção de um sólido escuro e rendimento de 74% (0,14 g; 0,74 mmol; 188,21 g mol⁻¹) em relação à **qx-5,6-a**.

Ponto de fusão: 226,8-234,2 °C.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3084-2850 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1504-1281 (v, C=N e C=C); 711 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; DMSO-d₆, δ_H em ppm, J em Hz): 8,16-8,18 (d, J = 9,50, 1H, CH_{ar}); 8,32-8,34 (d, J = 9,50, 1H, CH_{ar}); 9,14-9,16 (dd, J = 7,45-1,93, 2H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR - (50 MHz; DMSO-d₆, δ_C em ppm): 123,85 (CH); 131,71 (CH); 137,50 (C); 144,58 (C); 145,19 (CH); 146,48 (CH); 152,34 (C); 155,17 (C).

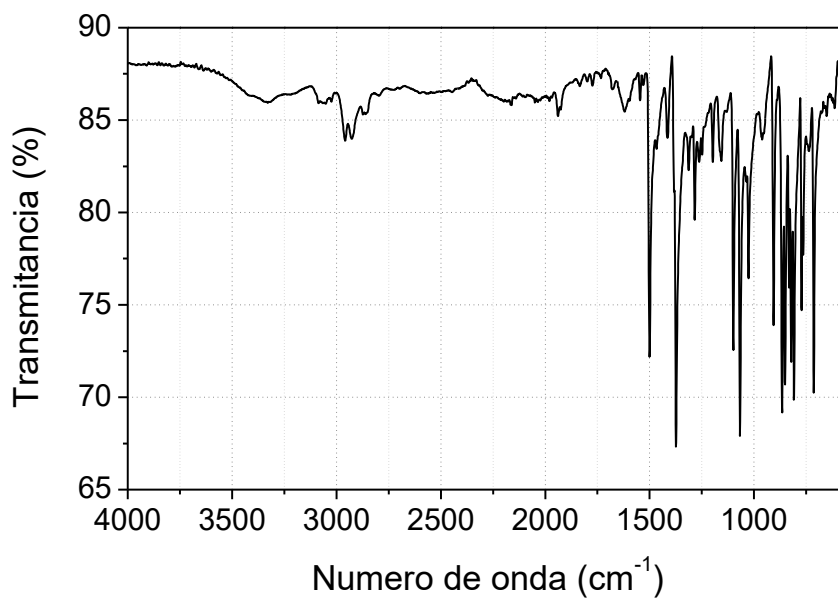
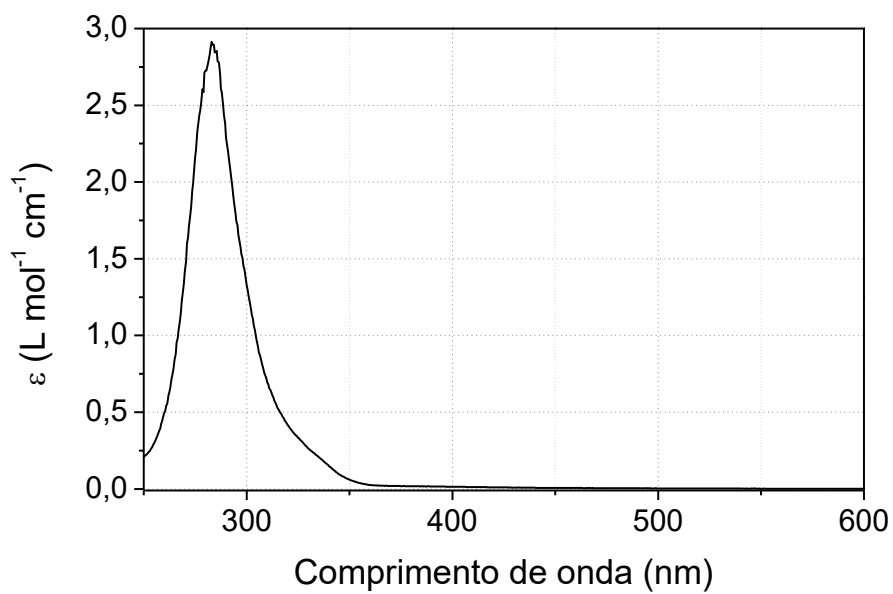
Figura 53 – Espectro no infravermelho do ligante **tdz-qx**, em módulo de ATR.Figura 54 – Espectro no ultravioleta do ligante **tdz-qx**, em CH₂Cl₂ ($\epsilon \times 10^4$).

Figura 55 – Espectro de ^1H NMR do ligante **tdz-qx**, em DMSO-d^6 .

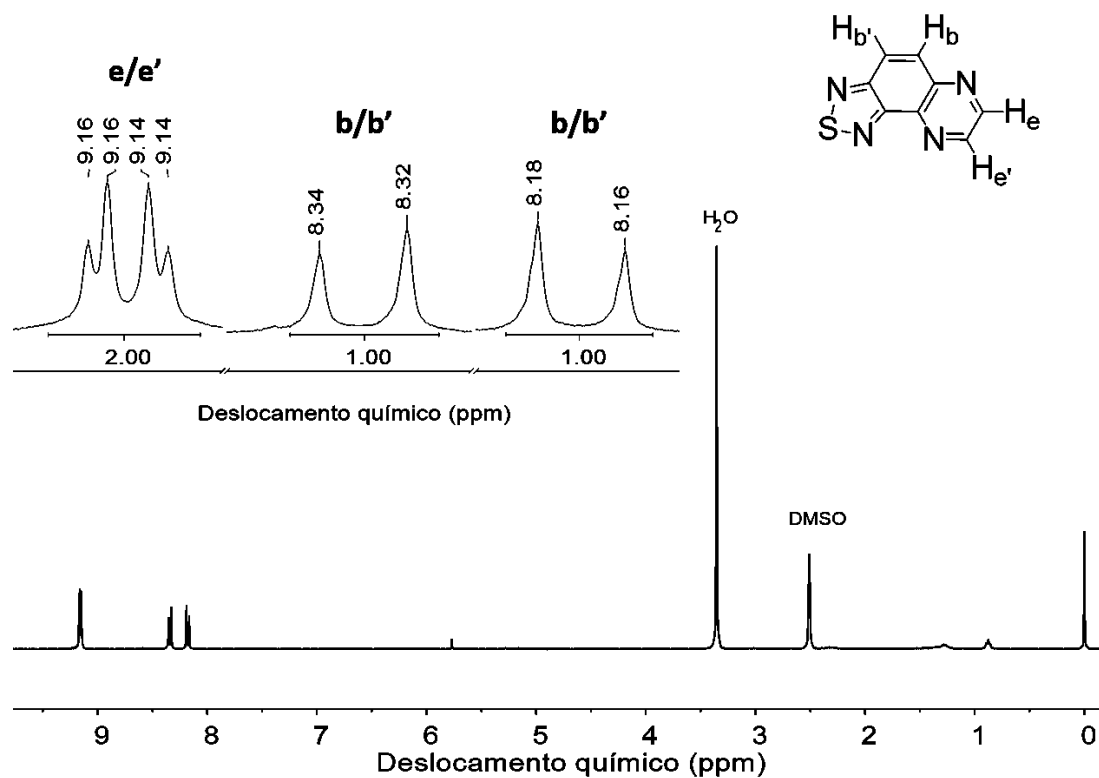
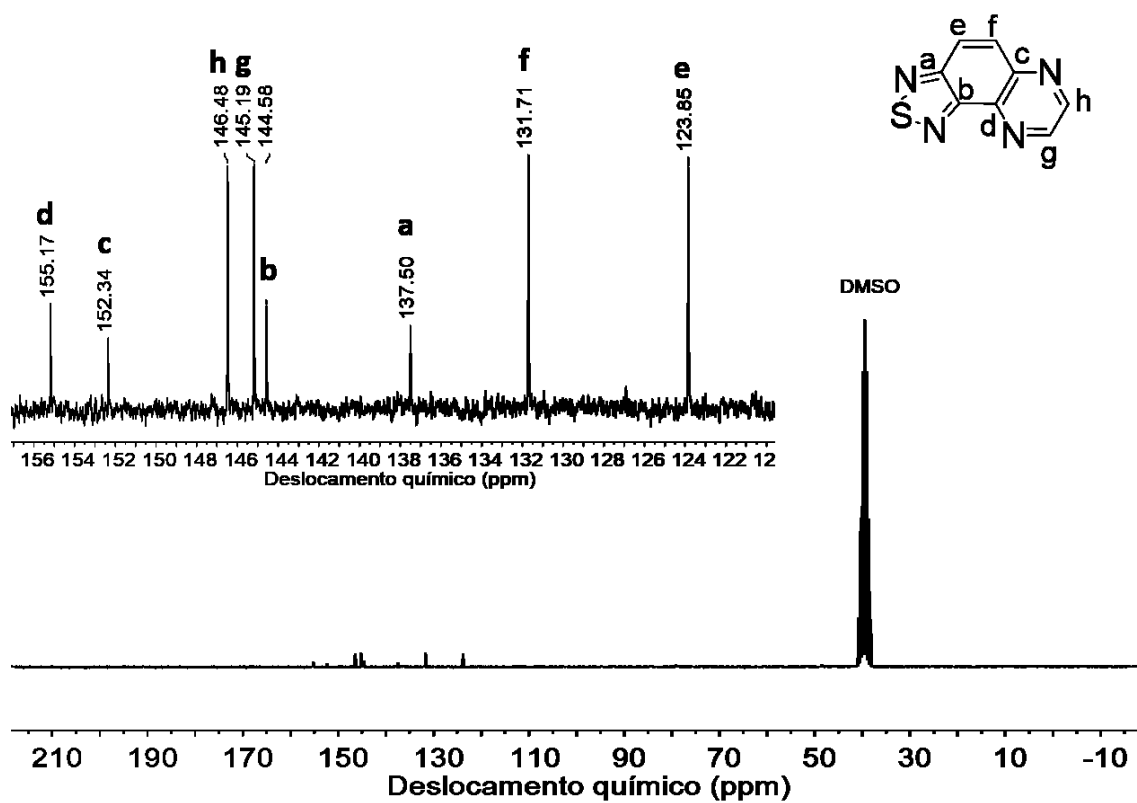


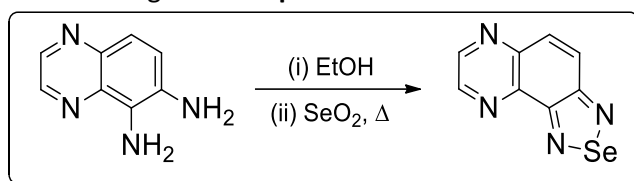
Figura 56 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante **tdz-qx**, em DMSO-d^6 .



6.2.8 Síntese do ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4,]quinoxalina – sdz-qx

O ligante **sdz-qx** foi sintetizado de forma similar ao já descrito na literatura para a formação de 1,2,5-selenodiazóis,¹⁵² de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 57.

Figura 57 - Esquema de síntese do ligante **sdz-qx**.



A um balão de 125 mL foram adicionados 0,16 g (1 mmol; 160,18 g mol⁻¹) de **qx-5,6-a** e 25 mL de EtOH. A dispersão foi aquecida até a completa solubilização do material de partida. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, 0,12 g (1,1 mmol; 110,96 g mol⁻¹) de SeO₂ solubilizados em 1 mL de H₂O em temperatura de ebulição. Após a adição, a mistura reacional foi colocada em condição de refluxo por 2 horas. Findado o período, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo sólido obtido foi solubilizado em CH₂Cl₂ (30 mL) e extraído com H₂O (duas vezes de 10 mL). As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente foi novamente removido sob pressão reduzida, com obtenção de um sólido vermelho escuro e rendimento de 67% (0,16 g; 0,67 mmol; 235,10 g mol⁻¹) em relação à **qx-5,6-a**.

Ponto de fusão: 227,2-232,1 °C.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3193-2919 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1613-1194 (v, C=N e C=C); 736 e 704 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; DMSO-d₆, δ_H em ppm, J em Hz): 7,96-7,98 (d, J = 9,62, 1H, CH_{ar}); 8,05-8,07 (d, J = 9,62, 1H, CH_{ar}); 9,04-9,06 (dd, J = 7,57-2,08, 2H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR - (50 MHz; DMSO-d₆, δ_C em ppm): 126,38 (CH); 130,92 (CH); 139,55 (C); 144,71 (CH); 144,98 (C); 145,93 (CH); 156,99 (C); 159,65 (C).

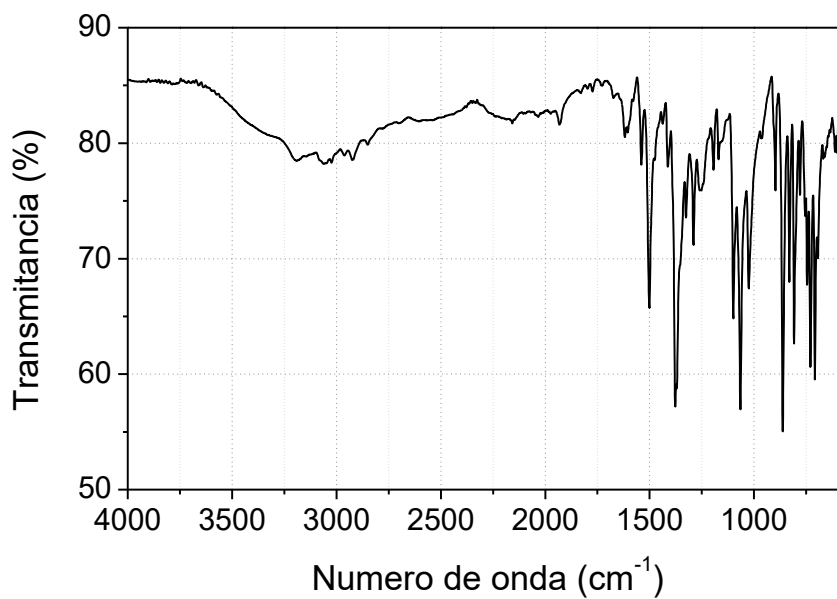
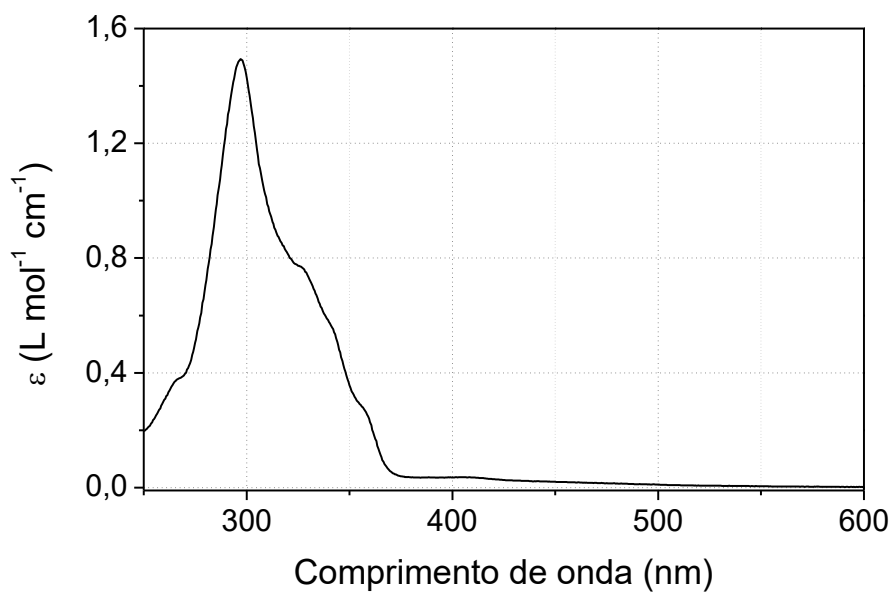
Figura 58 – Espectro no infravermelho do ligante **sdz-qx**, em módulo de ATR.Figura 59 – Espectro no ultravioleta do ligante **sdz-qx**, em CH₂Cl₂ ($\epsilon \times 10^4$).

Figura 60 – Espectro de ^1H NMR do ligante **sdz-qx**, em DMSO-d^6 .

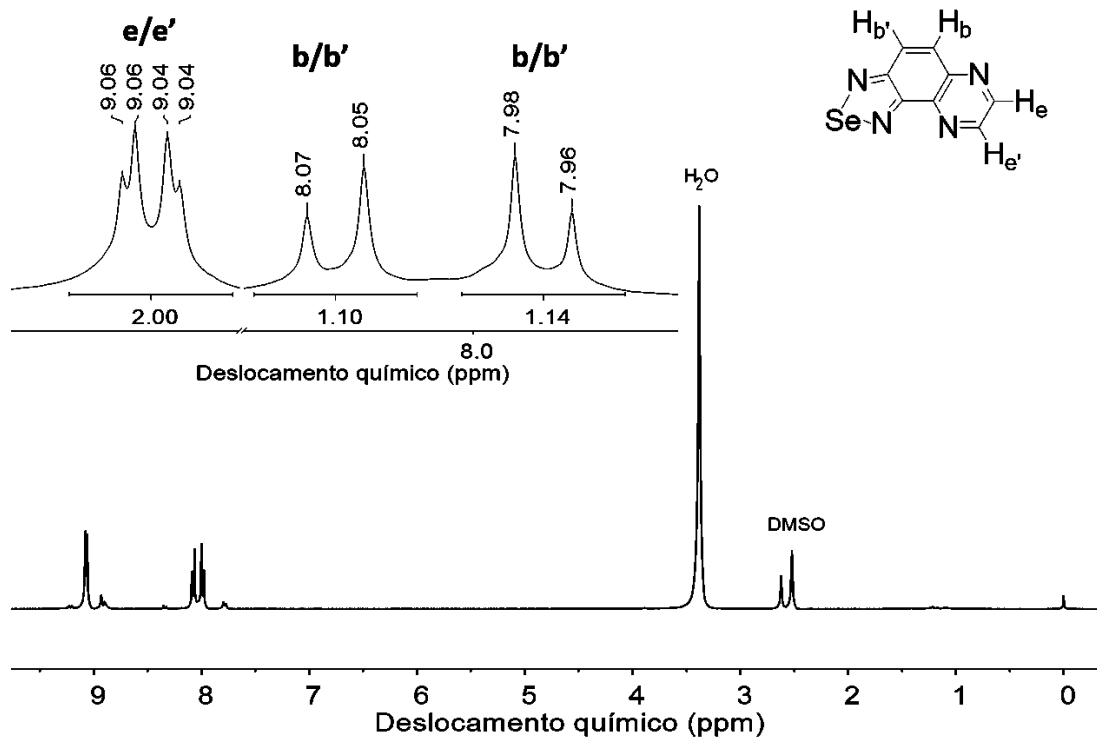
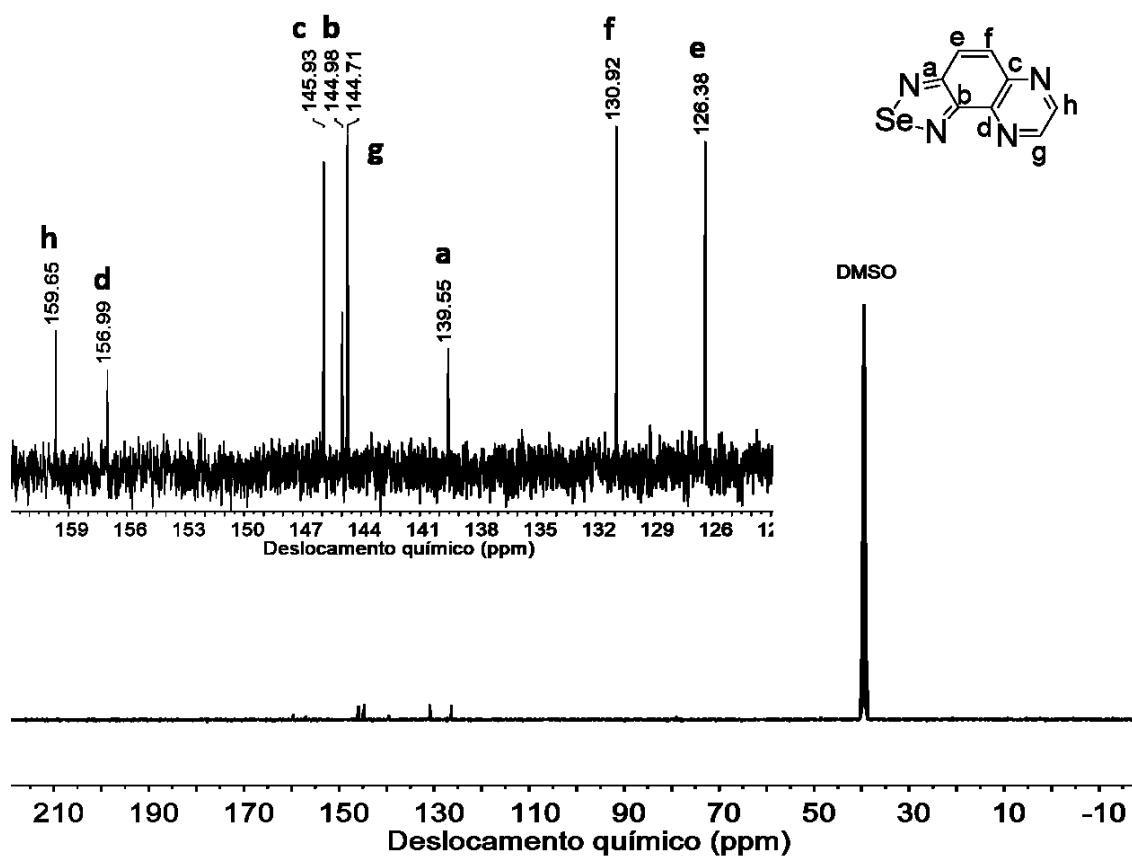


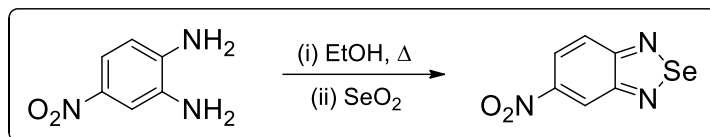
Figura 61 – Espectro de ^{13}C NMR do ligante **sdz-qx**, em DMSO-d^6 .



6.2.9 Síntese do precursor 4-nitro[1,2,5]selenodiazol – 4n-sdz

O precursor **4n-sdz** foi sintetizado de forma similar ao descrito para o ligante **sdz-qx**, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 62.

Figura 62 - Esquema de síntese do precursor **4n-sdz**.

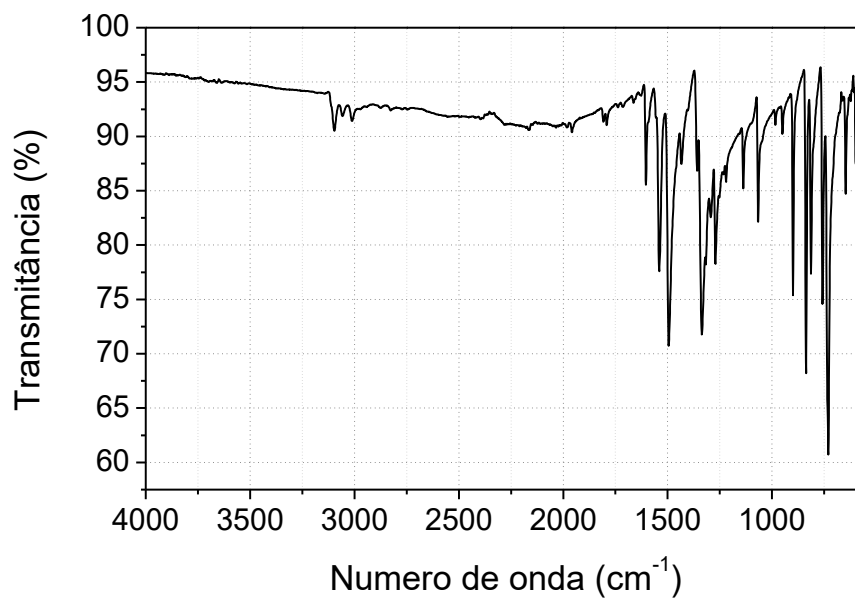
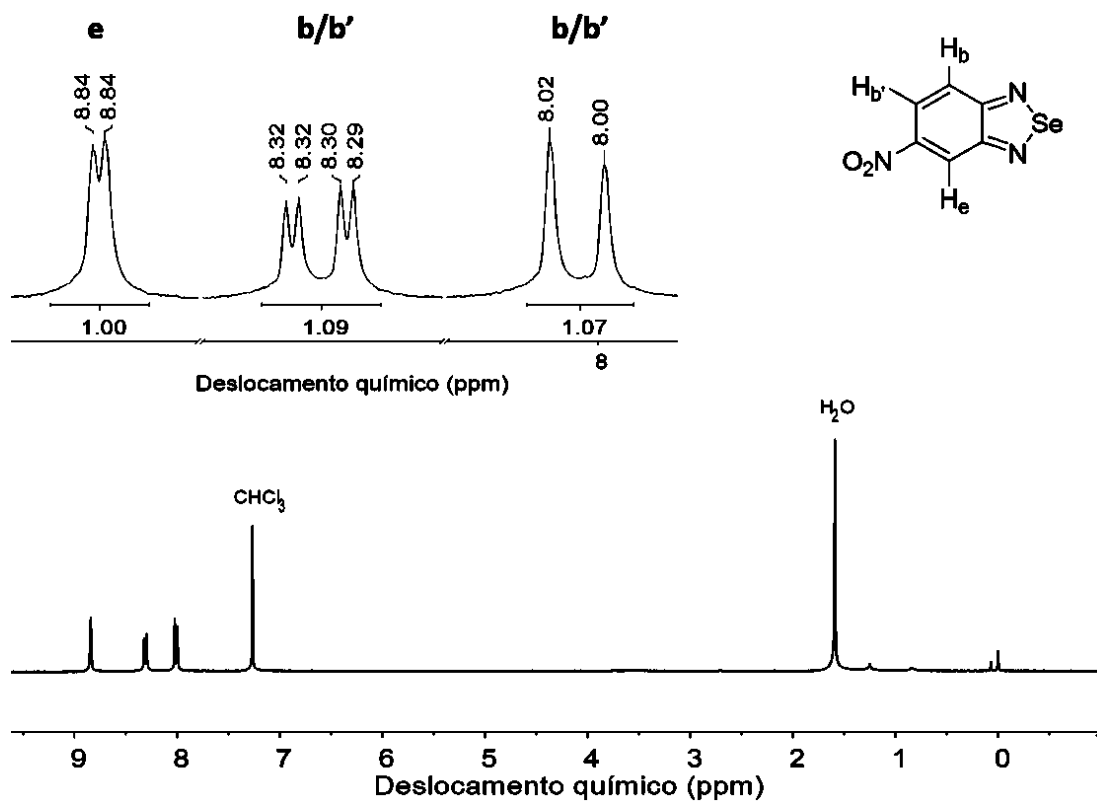


A um balão de 125 mL foram adicionados 1,60 g (10 mmol; 160,18 g mol⁻¹) de **qx-5,6-a** e 50 mL de EtOH. A dispersão foi aquecida até a completa solubilização do material de partida. Em seguida, foram adicionados gota a gota 1,22 g (11 mmol; 110,96 g mol⁻¹) de SeO₂ solubilizados em 5 mL de H₂O em temperatura de ebulição. Após a adição, a mistura reacional foi colocada em refluxo por 2,5 horas. Findado o período o solvente foi removido sob pressão reduzida e o resíduo sólido obtido foi solubilizado em CH₂Cl₂ (30 mL) e extraído com H₂O (duas vezes de 10 mL). As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente foi novamente removido sob pressão reduzida, com a obtenção de um sólido amarelo escuro e rendimento de 72% (1,64 g; 7,20 mmol; 228,07 g mol⁻¹) em relação à **qx-5,6-a**.

Ponto de fusão: 228,1-232,0 °C.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3095-3014 (ν, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1605-1258 (ν, C=N e C=C); 758 e 726 (δ, C-H_{ar}).

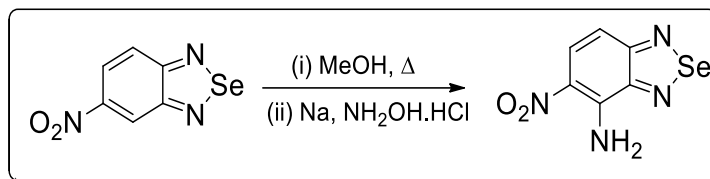
Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 8,00-8,02 (d, J = 9,72, 1H, CH_{ar}); 8,29-8,32 (dd, J = 9,74, 1H, CH_{ar}); 8,84-8,84 (d, J = 2,11, 1H, CH_{ar}).

Figura 63 – Espectro no infravermelho do precursor **4n-sdz**, em módulo de ATR.Figura 64 – Espectro de ¹H NMR do precursor **4n-sdz**, em CDCl₃.

6.2.10 Síntese do precursor 3-amino-4-nitro[1,2,5]selenodiazol – 3a4n-sdz

O precursor **3a4n-sdz** foi sintetizado de forma similar ao reportado na literatura,¹⁵⁵ de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 65.

Figura 65 - Esquema de síntese do ligante **3a4n-sdz**.



A um balão de duas bocas de 125 mL foram adicionados, sob atmosfera de argônio, 0,91 g (4 mmol; 228,07 g mol⁻¹) de **4n-sdz** e 30 mL de MeOH seco, esta mistura foi aquecida até atingir refluxo.

Em outro balão de duas bocas de 50 mL foram adicionados, sob fluxo de argônio e banho de gelo, 10 mL de MeOH seco e 0,46 g (20 mmol; 22,95 g mol⁻¹) de sódio metálico. Após o sódio ser consumido o banho de gelo foi removido e a mistura reacional foi aquecida até atingir a temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados, ainda sob atmosfera inerte, 1,05 g (6 mmol; 175,14 g mol⁻¹) de cloridrato de hidroxilamina. A dispersão foi mantida sob agitação por 0,5 hora com formação de precipitado. Findado o tempo, a agitação foi removida e o precipitado foi decantado por ação da gravidade. O sobrenadante foi transferido via agulha de transferência para o balão contendo a mistura de **4n-sdz**, com escurecimento da solução. O meio reacional foi mantido em refluxo por 2,5 horas. Em seguida, a mistura resultante foi resfriada *overnight* no freezer, com formação de um precipitado, o qual foi coletado com o auxílio de um funil de placa porosa, lavado sucessivamente com MeOH e éter etílico gelados. O sólido de coloração marrom escura foi obtido com rendimento de 61 % (0,59 g; 2,44 mmol; 243,08 g mol⁻¹) em relação à **4n-sdz**.

Ponto de fusão: 251,7,8-254,4 °C.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3419 e 3298 (ν, N-H); 3077-2835 (ν, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1610-1247 (ν, C=N e C=C); 801 e 736 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ^1H NMR - (400 MHz; CDCl_3 , δ_{H} em ppm, J em Hz): 7,05-7,07 (d, $J = 10,06$, 1H, CH_{ar}); 8,22-8,25 (d, $J = 10,08$, 1H, CH_{ar}).

Figura 66 – Espectro no infravermelho do precursor **3a4n-sdz**, em módulo de ATR.

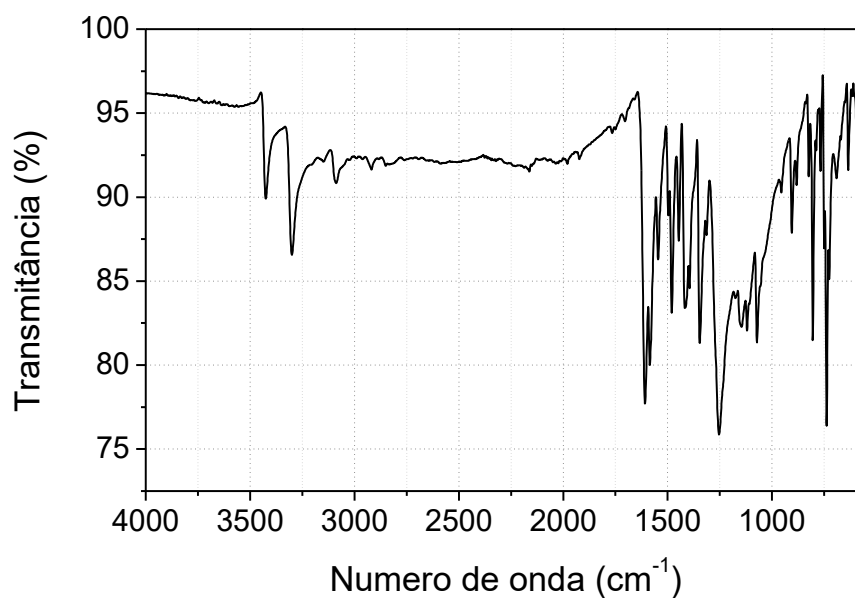
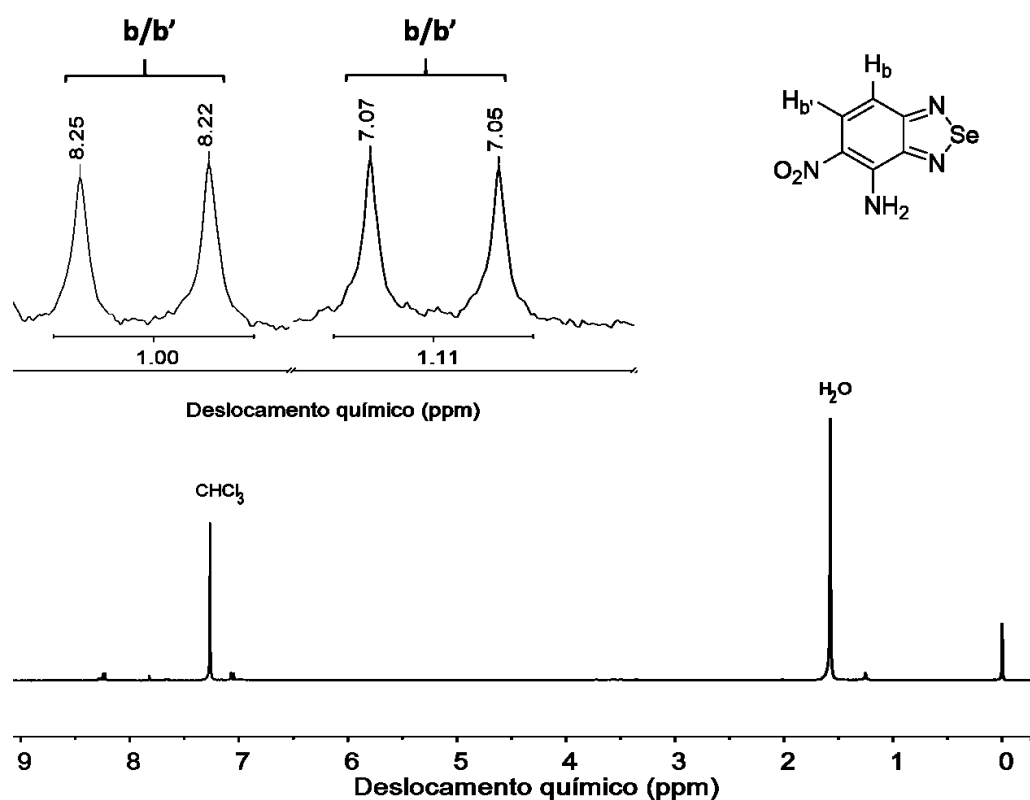


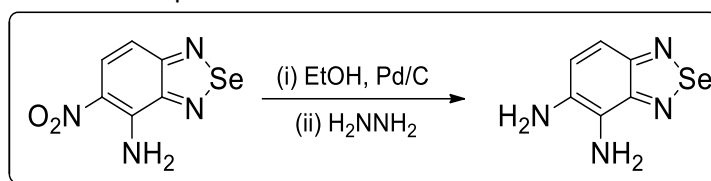
Figura 67 – Espectro de ^1H NMR do precursor **3a4n-sdz**, em CDCl_3 .



6.2.11 Síntese do precursor 3,4-diamino [1,2,5]selenodiazol – 34da-sdz

O precursor **3a4n-sdz** foi sintetizado de forma análoga ao descrito na literatura,¹⁵⁵ de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 68.

Figura 68 - Esquema de síntese do precursor **34da-tdz**.



A um balão de 125 mL contendo 40 mL de EtOH foram adicionados, 0,91 g (2 mmol; 243,08 g mol⁻¹) de **4n-sdz** e 0,06 g de catalisador Pd/C 10%. A mistura reacional foi aquecida até atingir condição de refluxo por 3 horas. Em seguida foram adicionados 2 mL (41 mmol; 50,06 g mol⁻¹; 1,03 g mL⁻¹) de hidrazina monohidrata (*devido a toxicidade da hidrazina é preciso fazer a adição com a capela ligada, evitando a intoxicação com vapores*) e o meio reacional é novamente aquecido até atingir condição de refluxo por 4,5 horas. A dispersão é filtrada ainda quente em funil de placa porosa contendo uma fina camada de celite recoberta com papel filtro. O celite foi lavado com EtOH quente e o solvente foi removido a pressão reduzida. O sólido resultante foi solubilizado em CH₂Cl₂ (30 mL) e extraído com água (duas vezes de 10 mL). As fases orgânicas resultantes foram combinadas, secas com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido sob pressão reduzida, com obtenção de um sólido amarelo escuro e rendimento de 86% (0,37 g; 1,72 mmol; 213,10 g mol⁻¹) em relação à 4n3a-tdz.

Atenção: *devido a toxicidade da hidrazina, neutralizar com hipoclorito de sódio diluído todas as vidrarias que entrem em contato com a hidrazina.*

Ponto de fusão: NA.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3393 e 3318 (ν, N-H); 3058-2851 (ν, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1613-1133 (ν, C=N e C=C); 790 e 731 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ^1H NMR - (400 MHz; CDCl_3 , δ_{H} em ppm, J em Hz): 7,17-7,19 (d, $J = 9,10$, 1H, CH_{ar}); 7,38-7,40 (d, $J = 9,10$, 1H, CH_{ar}).

Figura 69 – Espectro no infravermelho do precursor **34da-sdz**, em módulo de ATR.

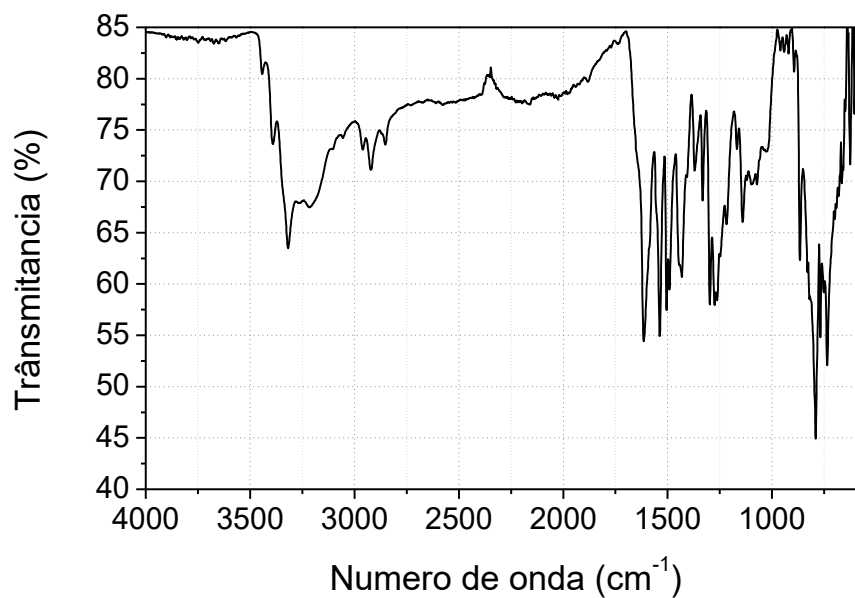
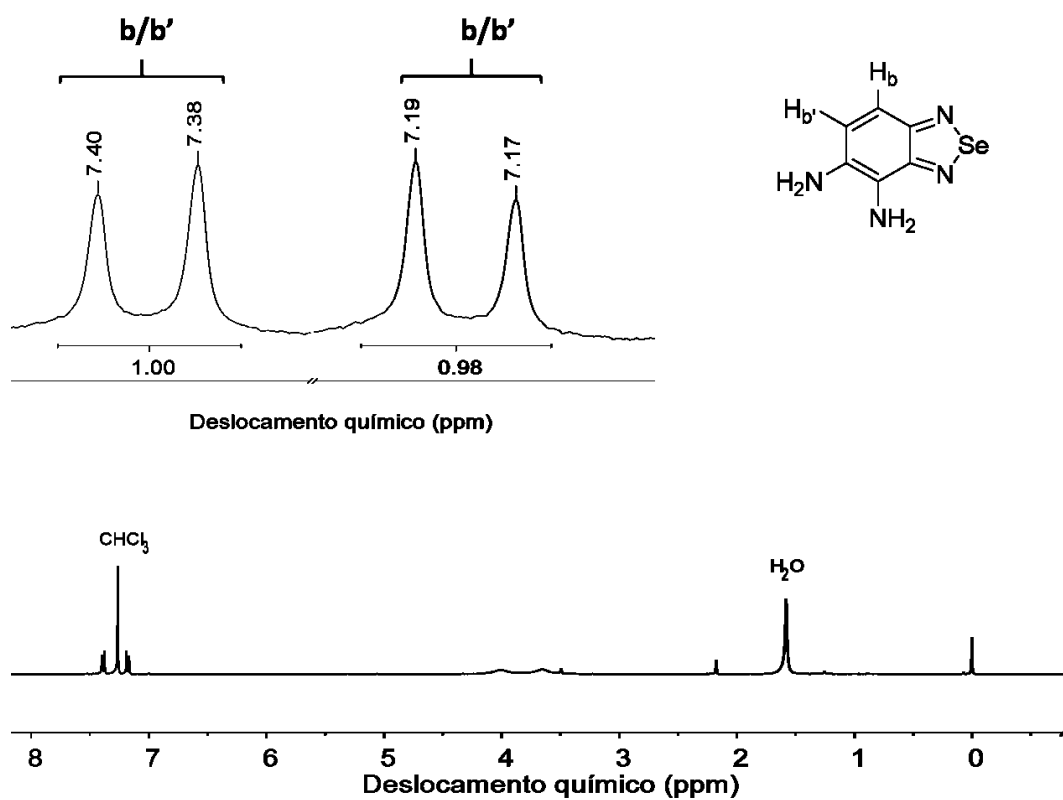


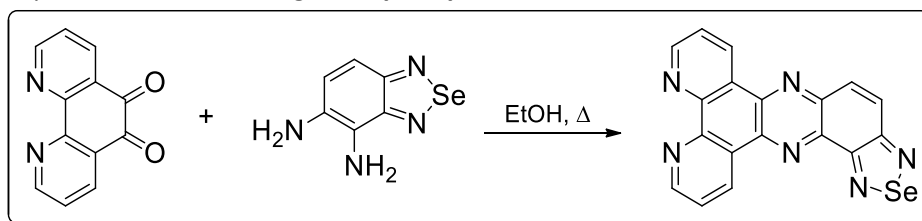
Figura 70 – Espectro de ^1H NMR do precursor **34da-sdz**, em CDCl_3 .



6.2.12 Síntese do ligante dipirido[3,2-*a'*:2',3'-*c'*][1,2,5]selenodiazol[3,4-*h*]fenazina – dps-dzpz

O ligante **dps-dzpz** foi sintetizado de forma similar ao descrito anteriormente para o ligante **dppz**, de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 71.

Figura 71 - Esquema de síntese do ligante **dps-dzpz**.



A um balão de 50 mL foram adicionados 0,21 g (1 mmol; 210,19 g mol⁻¹) de **phen-diona** e 10 mL de etanol absoluto. A solução resultante foi aquecida até atingir refluxo vigoroso e a completa solubilização do material de partida. Em seguida, foram adicionados 0,21 g (1 mmol, 213,10 g mol⁻¹) de **34da-sdz** e a mistura reacional foi aquecida até atingir condição de refluxo por 3 h. Findado o tempo a mistura foi resfriada no freezer e houve a formação de um precipitado, o qual foi filtrado em funil de placa porosa e lavado sucessivamente com etanol e éter etílico gelados, com obtenção de um sólido amarelo claro e rendimento de 83% (0,32 g; 0,83 mmol; 387,26 g mol⁻¹) em relação à **phen-diona**.

Ponto de fusão: NA.

Bandas de IR selecionadas (ATR, cm⁻¹): 3072-2951 (v, C-H_{ar} e C-H_{aliph}); 1575-1335 (v, C=N e C=C); 835-742 (δ, C-H_{ar}).

Sinais de ¹H NMR - (400 MHz; CDCl₃, δ_H em ppm, J em Hz): 7,88-7,92 (ddt, J = 7,08-4,33-2,62, 2H, CH_{ar}); 8,31-8,40 (m, 2H, CH_{ar}); 9,36-9,38 (dt, J = 4,23-2,22, 2H, CH_{ar}); 9,72-9,74 (dd, J = 9,83, 1H, CH_{ar}); 9,89-9,92 (dd, J = 9,82 1H, CH_{ar}).

Sinais de ¹³C NMR – NA.

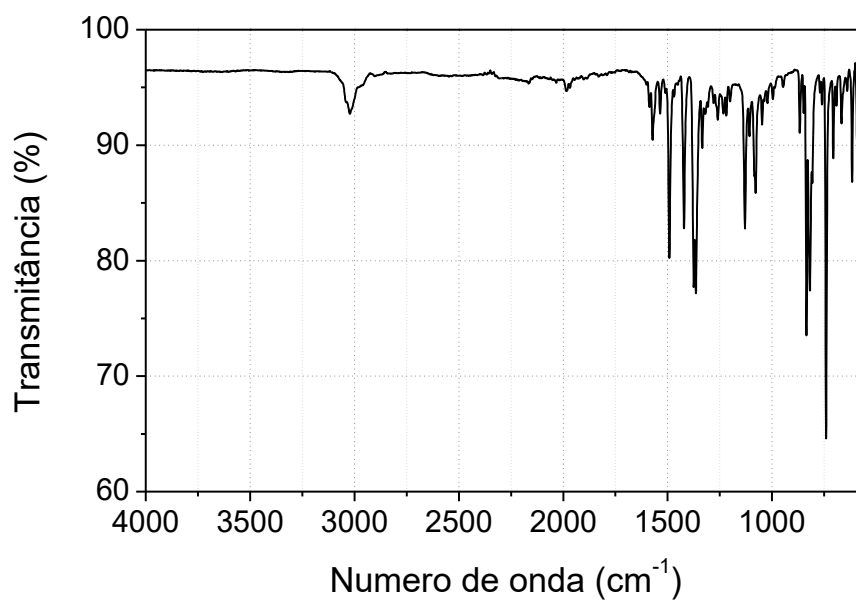
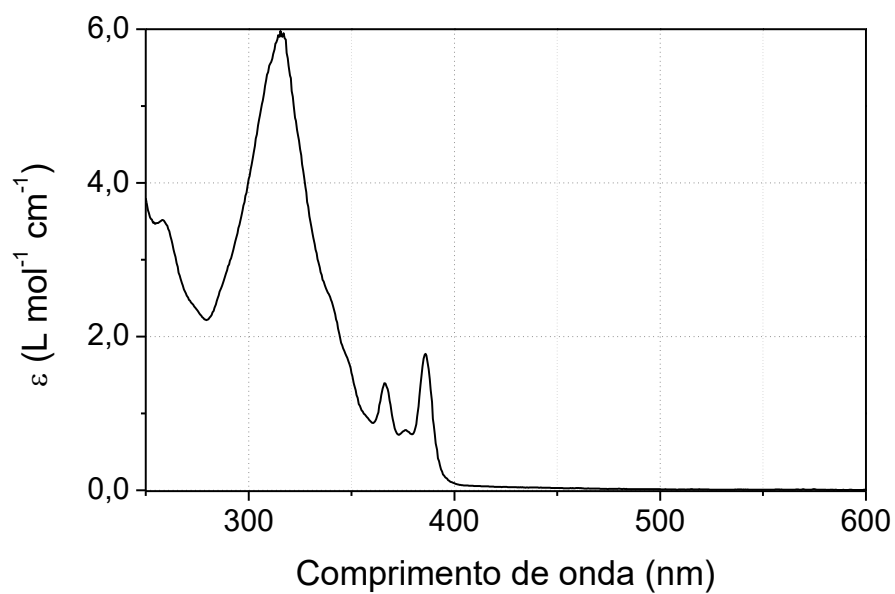
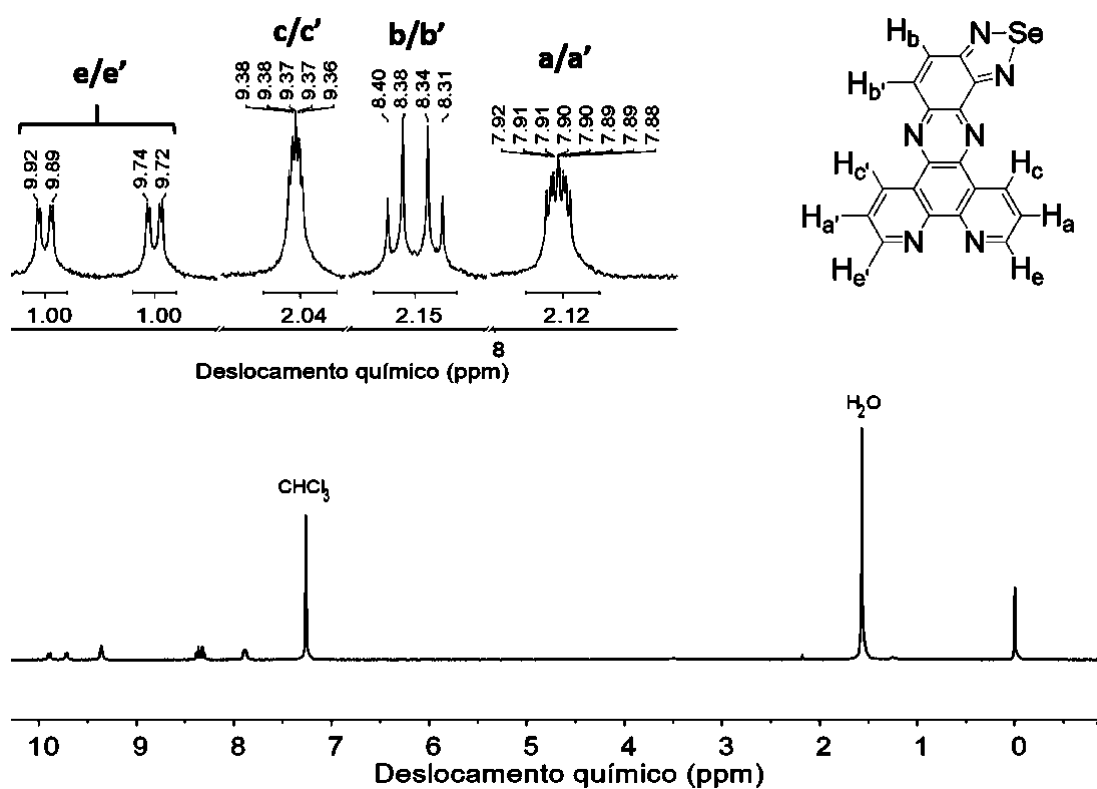
Figura 72 – Espectro no infravermelho do ligante **dps-dzpz**, em módulo de ATR.Figura 73 – Espectro no ultravioleta do ligante **dps-dzpz**, em CH₂Cl₂ ($\epsilon \times 10^4$).

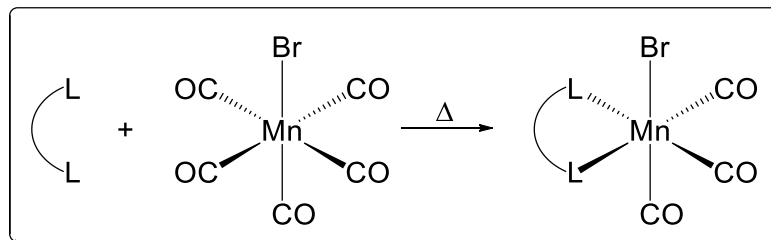
Figura 74 – Espectro de ^1H NMR do ligante **dps-dzpz**, em DMSO-d^6 .



6.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Os compostos organometálicos de manganês foram sintetizados empregando metodologias já descritas na literatura.¹³² A Figura 75 mostra o esquema geral da reação.

Figura 75 - Esquema de síntese dos compostos organometálicos do tipo $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Br}]$.



A um frasco de Schlenk foram adicionados 0,2 mmol de ligante e 5 mL do solvente seco apropriado. As soluções resultantes foram desgaseificadas após 3 ciclos sucessivos de congelamento e fusão do solvente acoplado a uma bomba de vácuo. Após novo congelamento, o frasco de Schlenk foi protegido da luz com papel alumínio, o vácuo foi

removido e foi adicionado 54,98 mg (0,2 mmol; 274,89 g mol⁻¹) de Mn(CO)₅Br. Em seguida, o frasco foi reconectado ao sistema de vácuo e a solução novamente descongelada e aquecida até a temperatura ambiente em ambiente com baixa incidência de luz. Em sequência, a mistura, ainda selada no frasco reacional, foi colocada em banho de areia e aquecida até atingir refluxo brando (*deve-se tomar cuidado com a temperatura e com a pressão interna do sistema*). Os meios reacionais foram mantidos em condição de refluxo brando *overnight*. Em caso de precipitado, o mesmo foi filtrado, coletado e analisado via IR. Já os sobrenadantes foram transferidos para um balão envolto em papel alumínio e o solvente removido a pressão reduzida. Os sólidos resultantes foram coletados, solubilizados em diclorometano e precipitados/cristalizados com adição de solvente apolar adequado (hexano, éter de petróleo ou tolueno). O Tabela 2 mostra os solventes empregados para cada etapa das sínteses, bem como os rendimentos em relação aos materiais de partida.

Tabela 2 – Informações gerais de síntese para as fotoCORMs sintetizadas, onde L = ligante.

L	Solvente		Coloração	R (%)	m (mg)	M (g mol ⁻¹)
	Síntese	Pós síntese				
phS	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (1:4)	Éter de petróleo	Amarelo	72	73,6	511,35
phSe	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (1:4)	Éter de petróleo	Amarelo	72	87,3	605,14
bzlSe	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O (1:4)	Éter de petróleo	Amarelo	68	86,1	633,20
phen	CH ₂ Cl ₂	Hexano	Amarelo	89	71,2	399,08
tdz-qx	CH ₂ Cl ₂	Tolueno	Roxo	71	57,8	407,08
sdz-qx	CH ₂ Cl ₂	Tolueno	Roxo	67	61,3	453,98
dppz	CH ₂ Cl ₂	Tolueno	Amarelo	76	75,9	501,17
pdppz	Tolueno	Éter de Petróleo	Bege	71	78,5	553,21
dps-dzpz	Tolueno	Éter de Petróleo	Bege	72	87,6	606,13

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados aqui apresentados serão subdivididos em três frentes, na primeira faz-se a fundamentação do trabalho por meio de correlações teóricas com moléculas orgânicas modelo, embasando a estrutura dos ligantes sintetizados e conseqüentemente das fotoCORMs. Nesta seção buscou-se, por meio da interpretação das predições de DFT e TD-DFT, um melhor entendimento da estrutura geral dos compostos, ressaltando a importância dos ligantes sobre o efeito de fotodissociação.

As duas seções subsequentes descrevem os resultados encontrados para a síntese e caracterização inicial dos ligantes e dos MCCs. Pelas características dos ligantes e para facilitar as comparações diretas entre os compostos sintetizados, os compostos (em ambas as seções) serão subdivididos em três grupos a destacar: (i) compostos contendo grupos pendentes (**phS**, **phSe**, **bzISe**); (ii) compostos heterociclo aromáticos derivados da **phen** (**tdz-qx**, **sdz-qx**); (iii) compostos heterociclo aromáticos estendidos (**dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**).

7.1 ESTENDENDO O CONCEITO DOADOR-RECEPTOR

Mesmo que o desenvolvimento de moléculas carregadoras de monóxido de carbono ativadas por diferentes gatilhos seja uma área de pesquisa relativamente recente, nos últimos anos houve uma certa saturação dos artigos publicados, sem buscar novas compreensões em relação à otimização do processo de fotodissociação.

Neste momento torna-se pertinente uma conceituação acerca da otimização do processo. Para tanto deve-se levar em consideração que o desenvolvimento de moléculas carregadoras de CO têm como objetivo minimizar os efeitos nocivos de CO no organismo para sua aplicação como fármaco. Logo, neste trabalho foi considerado que otimizar o processo de fotodissociação deve englobar dois quesitos: (i) deslocamento batocrômico dos comprimentos de onda empregados como gatilho; (ii) aumentar a taxa de liberação de CO após o composto ser ativado pelo gatilho.

Apesar de alguns autores ainda procurarem otimizar o processo, poucos são os artigos que tentam justificar o desenvolvimento dos ligantes de forma concisa. Entre as exceções destacam-se os trabalhos de Chakraborty⁶¹ e mais recentemente de Kottelat.^{71,157}

Nestas publicações, ambos os autores tentam fazer alguma correlação entre as propriedades de diferentes ligantes e sua influência na MLCT dos compostos sintetizados, possibilitando o deslocamento batocrômico das bandas e/ou a liberação rápida de CO.

Do ponto de vista da possibilidade de deslocamento batocrômico, diversos autores já comentaram que a energia necessária para a excitação da MLCT pode ser modulado com o uso de ligantes bidentados eletrodeficientes,^{61,71,72} com manutenção do Br na esfera primária de coordenação, formando compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Br}]$.

Já com relação ao ligante bidentado, Kottelat⁷¹ mostrou que o uso de ligantes eletrodeficientes diminui o *gap* entre o HOMO e o LUMO dos compostos, acarretando em deslocamentos batocrômicos da MLCT. Entre os compostos sintetizados foi demonstrado que o uso de azopiridinas contendo substituintes $-\text{CF}_3$ acarretam deslocamentos da MLCT de 51 nm quando comparados a compostos contendo o substituinte $-\text{CH}_3$ nas posições *meta* (de 625 para 676 nm).

Apesar da manutenção ou não do bromo na esfera primária de coordenação, Chakraborty⁶¹ relata que a troca de bromo por CH_3CN , aumenta a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, ocasionando em deslocamentos hipsocrômicos da MLCT. O autor relata que o bromo (ligante de campo fraco) apresenta tanto caráter σ quanto π doador, a acetonitrila (ligante de campo intermediário), é um π receptor. Tal característica aumenta o *gap* de energia entre os orbitais de fronteira, deslocando a banda em torno de 100 nm (de 535 para 435 nm) entre os compostos análogos $[\text{Mn}(\text{qmtpm})(\text{CO})_3\text{Br}]$ e $[\text{Mn}(\text{qmtpm})(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ (qmtpm = 2-quinolina-N-(2'-metiltiofenil)metilenoimina).

Outro ponto interessante ressaltado no mesmo artigo relata o efeito do aumento de conjugação do ligante, onde a inserção de ligantes com incremento de conjugação também favorece o deslocamento batocrômico da MLCT, de 500 para 535 nm entre os compostos $[\text{Mn}(\text{pmtpm})(\text{CO})_3\text{Br}]$ e $[\text{Mn}(\text{qmtpm})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (pmtpm = 2-piridil-N-(2'-metiltiofenil)metilenoimina), respectivamente.⁶¹

Considerando o exposto, percebe-se primeiramente que para promover deslocamentos batocrômicos da MLCT bastaria modular o *gap* HOMO/LUMO, o qual está relacionado com a diferença de energia entre o estado S_0 e os estados S_n ou T_n (com $n > 0$) que promovam a dissociação de CO.

Outro ponto pertinente a ser destacado é o caráter dissociativo da excitação eletrônica. Para que a excitação seja dissociativa é necessário que o HOMO seja composto pelos orbitais $\pi_{CO} + \sigma_{L2} + d_{Mn}$, já os estados excitados dissociativos devem compreender majoritariamente os orbitais π^*_{L1} , os quais são centralizados no centro metálico e no ligante L_1 , o que diminui a ordem de ligação M-CO e promove a dissociação.

Como este ponto é parte do objetivo do trabalho e utilizando os conceitos de grupos doadores-receptores (DA) já empregado no planejamento e desenvolvimento de materiais para aplicação em OLED (diodos orgânicos emissores de luz), é possível, por analogia, subdividir a fotoCORM em três partes básicas: (i) grupo doador; (ii) grupo receptor; (iii) região de conexão.

Como o foco deste trabalho será em fotoCORMs de Mn^I e considerando que a grande maioria dos compostos são octaédricos distorcidos, com três carbonilas coordenando-se facialmente ao centro metálico e contendo ligantes bi ou tridentados, duas estruturas básicas podem ser obtidas: $[Mn(L_1)(CO)_3(L_2)]^{n+}$ (com $n = 0$ ou 1) e $[Mn(L)(CO)_3]^+$.

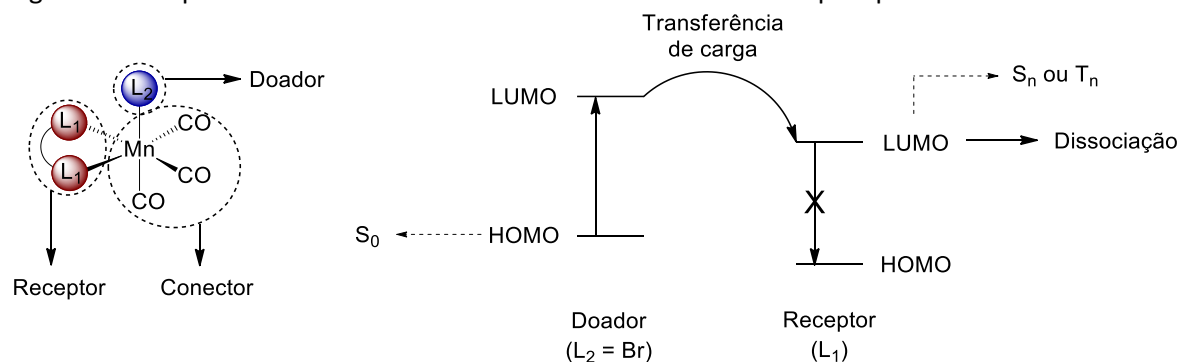
Dos dois possíveis arquétipos estruturais apresentados, o primeiro apresenta maior maleabilidade no desenvolvimento de ligantes, uma vez que permite trocar tanto o ligante bidentado (L_1) quanto o ligante auxiliar (L_2), enquanto que no segundo a modulação das propriedades da fotoCORM deve depender apenas das propriedades do ligante tridentado (L). Levando isto em consideração o primeiro modelo foi escolhido como referência, onde, a região de conexão deve compreender o centro metálico e as três carbonilas.

Por facilidade sintética, em geral o ligante L_2 é fixado como sendo $-Br$, já que o mesmo apresenta bom caráter σ e π doador, o que auxilia na estabilidade geral da fotoCORM no estado sólido e auxilia no deslocamento da MLCT para menores energias. No entanto, a manutenção do bromo na esfera primária de coordenação, faz com que os compostos sintetizados tenham baixa solubilidade em meio aquoso, uma vez que a carga do composto é nula. Apesar disso, algumas estratégias podem aumentar a solubilidade desses compostos, como por exemplo o uso de micelas com caudas hidrofóbicas, a qual já vem sendo testada atualmente no laboratório pela Dr^a Suélen Amorim em seu projeto de pós-doutorado.

Desta forma, com o uso do arquétipo com a forma $[Mn(L_1)(CO)_3(Br)]$ e por analogia com resultados já publicados por outros grupos de pesquisa,^{61,71,157} para que o *gap* HOMO/LUMO seja modulado, bastaria que o ligante L_1 seja alterado a fim de aumentar o

caráter receptor do mesmo, ou seja, bastaria utilizar ligantes bidentados eletrodeficientes. Tal percepção permite montar o esquema disposto na Figura 76, a qual nada mais é que uma extensão do conceito doador-receptor (DA), onde do ponto de vista prático o elétron deve ser transferido do estado fundamental com contribuição de orbitais de L_2 para estados excitados dissociativos que possuem contribuição majoritária do grupo receptor (L_1).

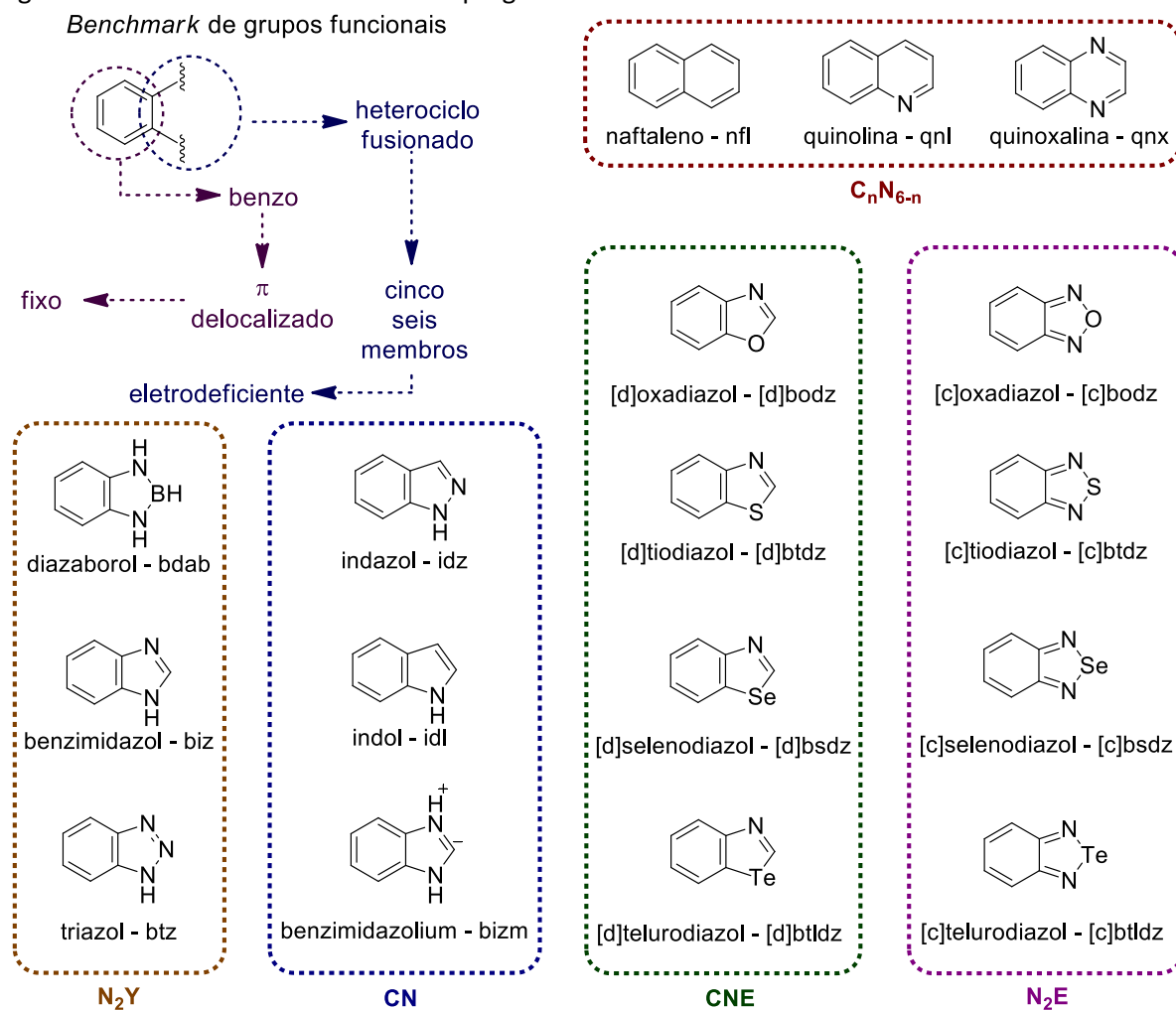
Figura 76 – Esquema mostrando a extensão do modelo doador-receptor para moléculas fotoativadas.



De forma simples e empregando o esquema supracitado, modular a MLCT do primeiro arquétipo de composto é trivial, basta que o HOMO do doador seja o mais alto possível enquanto que o LUMO do receptor seja o menor possível.

Uma vez que se fixe L_2 como $-Br$, basta saber qual a contribuição do ligante L_1 no orbital molecular da fotoCORM, ou melhor, basta saber o quão estável é o LUMO do ligante bidentado. Atualmente, com o uso de ferramentas teóricas, esta predição é relativamente simples, sendo possível realizar um *benchmark* de grupos funcionais. Isto permite que muitas etapas de síntese sejam economizadas, reduzindo tanto custo quanto tempo.

Neste sentido, alguns grupos funcionais fusionados foram testados previamente (Figura 77), onde foram avaliados grupos com diferenças no caráter receptor. Entre os grupos averiguados encontram-se anéis de seis e cinco membros contendo heteroátomos em diferentes regiões do anel aromático.

Figura 77 – Heterociclos fusionados empregados como *benchmark* neste trabalho.

As correlações teóricas foram realizadas empregando-se o software Orca e as energias dos orbitais de fronteira bem como o *gap* entre os orbitais foram plotados nas Figuras 78 e 79.

Figura 78 – Energia dos orbitais de fronteira dos heterociclos fusionados empregados na prospecção de grupos funcionais (▼ HOMO e ▲ LUMO).

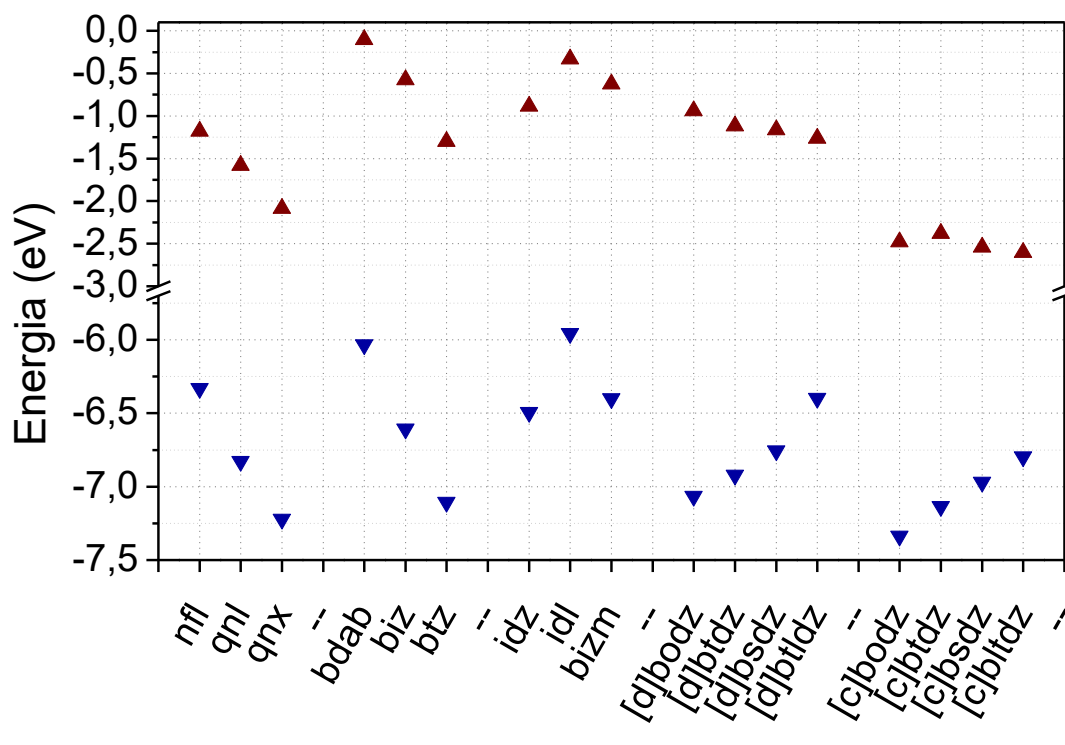
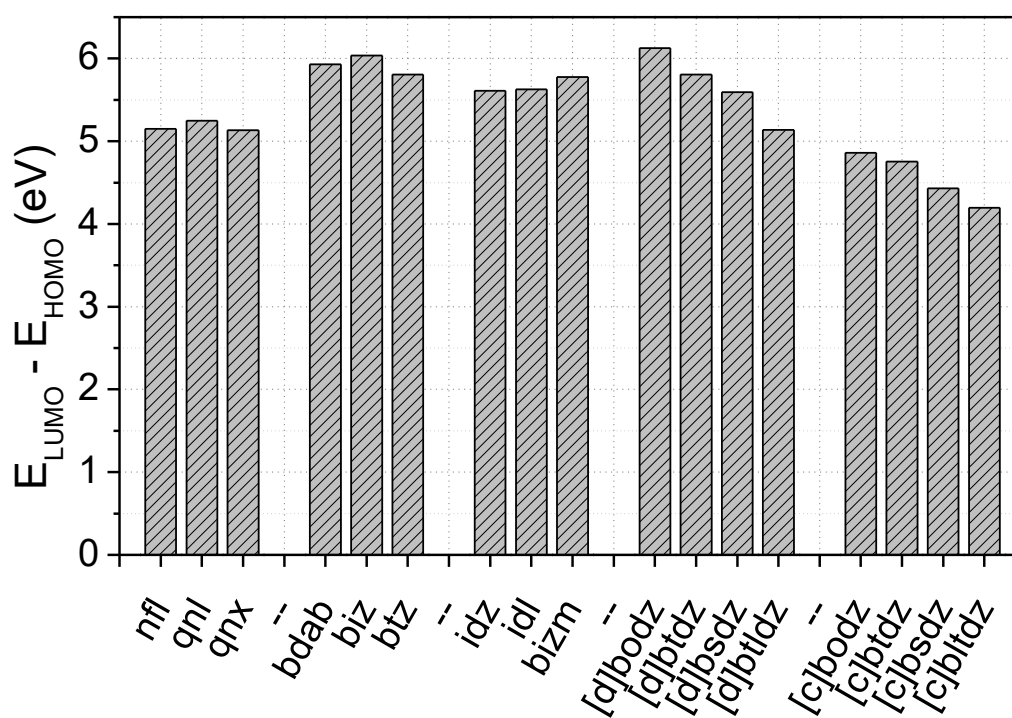


Figura 79 – Diferença de energia entre os orbitais de fronteira dos heterociclos fusionados empregados na prospecção de grupos funcionais.



Dos valores de energia obtidos de HOMO e LUMO, pode-se tirar algumas conclusões: (i) a adição de heteroátomos diminui tanto a energia do HOMO quanto do LUMO; (ii) a adição de átomos eletronegativos também diminui a energia dos orbitais de fronteira; (iii) átomos pesados adicionados no heterociclo diminuem a energia do HOMO, aumentam a energia do LUMO e conseqüentemente diminuem o *gap*.

Mesmo que a MLCT seja modulada para valores de menor energia, a otimização do processo de fotodissociação também deve englobar a rápida liberação de CO. Para atingir este objetivo é necessário que a fotoCORM desenvolvida tenha um alto rendimento quântico, ou seja, os processos de absorção de fótons e decaimentos radiativos para estados excitados dissociativos devem ser rápidos. Neste sentido dois aspectos devem ser considerados: (i) a probabilidade de uma molécula no estado fundamental ser excitada por um fóton deve ser alta e (ii) os estados excitados S_n e/ou T_n ocupados após a excitação devem ser dissociativos.

A probabilidade de uma excitação eletrônica ocorrer pode ser descrita pela Eq. 33, denominada como integral do momento de transição. Esta equação destaca a importância do que é comumente denominado regras de seleção, onde da esquerda para a direita estão representados os termos vibrônico, eletrônico e orbital. Como no caso de fotoCORMs estamos tratando especificamente de excitações que envolvam MLCTs, estamos tratando de uma excitação puramente eletrônica (ou seja, o termo vibrônico é desprezado). Além disso, neste momento utilizaremos a simplificação de que as transições eletrônicas estão livres de contaminação de spin (não há SOC).

$$M = \langle \psi_{vf}^* | \psi_{vi} \rangle \langle \psi_{ef}^* | \nu_e | \psi_{ei} \rangle \langle \psi_{sf}^* | \psi_{si} \rangle \quad (\text{Eq. 33})$$

Diante dessas considerações, a probabilidade de uma MLCT convencional ocorrer deve depender apenas do termo orbital, o qual deve ser não nulo, enquanto os termos vibrônico e de spin são iguais a um. Matematicamente, para que uma transição seja permitida pela regra de seleção orbital, basta que a multiplicação das representações irredutíveis entre o estado final, o operador do momento de dipolo e o estado inicial apresente como resultado a representação irredutível totalmente simétrica do grupo de ponto da molécula. Ou de forma mais simples, as simetrias entre as funções de onda final e inicial devem ser distintas, o que geralmente é o caso para MLCTs.

Apesar da regra de seleção orbital ser importante, a mesma é facilmente relaxada por distorções geométricas, fato este que faz com que transições *d-d* sejam percebidas via espectros de absorção. Além disto, a mesma é pouco sensível, ou seja, pequenas alterações no operador do momento de transição acarretam em pequenas variações de probabilidade de transição eletrônica.

Contudo, as transições não são livres de contaminação de spin. Como já mencionado, cada transição eletrônica com conservação do momento de spin total, pode acoplar vibronicamente com outros estados, gerando transições proibidas do tipo $S_n \rightarrow T_n$, e mesmo em sistemas que contenham apenas átomos leves, estes acoplamentos podem não ser desprezíveis. A contaminação de spin sobre o processo de transição eletrônica origina dois resultados: (i) maior sensibilidade na integral do momento de transição; (ii) a ativação de outros estados excitados, e como já mencionado em seções anteriores, a literatura corrente ainda apresenta poucos resultados sobre a influência de ambos no processo.

Levando isto em consideração e os resultados mostrados anteriormente, a inserção de grupos fusionados contendo heterociclos calcogenados, pode auxiliar no desenvolvimento de ligantes receptores que otimizem o processo de fotodissociação. Mais especificamente, a adição de átomos pesados pode ter um efeito duplo sobre a influência do ligante receptor, provocando tanto o deslocamento batocrômico das MLCTs, quanto modulando a velocidade de dissociação de CO nas fotoCORMS planejadas.

7.2 CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÕES TEÓRICAS DOS LIGANTES

Os ligantes contendo grupos pendentes (**phS**, **phSe** e **bzISe**) foram sintetizados em conjunto com o doutor Marcos Maragno orientado pelo professor Antônio Luiz Braga sendo obtidos com bom grau de pureza e caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de IR, UV, ^1H NMR e ^{13}C NMR.

Já os ligantes derivados de grupos heterociclos aromáticos foram sintetizados empregando metodologias já descritas na literatura com algumas adaptações. As sínteses que envolvem a formação de diazóis heteroaromáticos apresentaram rendimentos abaixo dos descritos na literatura, sendo necessário alguma otimização. Os precursores foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de IR e ^1H NMR e os compostos empregados

como ligantes foram caracterizados por espectroscopia de IR, UV, ^1H NMR e ^{13}C NMR, com exceção da **phen**, a qual já é amplamente caracterizada na literatura.

7.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os ligantes contendo grupos pendentes (**phS**, **phSe** e **bzlSe**), foram sintetizados em duas etapas, onde inicialmente ocorre a redução em meio básico do reagente de partida (dissulfeto ou disseleneto), com formação do tiolato/selenolato correspondente. É este intermediário que realiza a substituição nucleofílica no cloreto correspondente, com liberação de cloreto. Este tipo de reação necessita de meio básico evitando a formação de tióis/selenóis, os quais muitas vezes são tóxicos e possuem um odor desagradável. A redução do grupo pode ser acompanhada pela mudança de coloração da solução, a qual deve ficar praticamente incolor ao longo do processo. Além disso, pela diferença nos grupos é esperado que os ligantes possam ser identificados preliminarmente por espectroscopia na região do IR. As energias das principais vibrações estão dispostas no Tabela 3.

Tabela 3 – Energias das principais vibrações dos ligantes contendo grupos pendentes.

Ligante	ν			δ
	N-H	C-H _{ar} e C-H _{aliph}	C=C	C-H _{ar}
phS	3300	3057-2829	1640-1438	738-691
phSe	3430	3051-2812	1576-1143	732-693
bzlSe	3430	3059-2820	1559-1113	756-695

A análise direta das energias das bandas de estiramento, principalmente das bandas relacionadas aos estiramentos no anel aromático podem fornecer informações com relação à eletronegatividade no calcogênio. A comparação dos estiramentos entre os ligantes **phS** e **phSe** mostra que os estiramentos C=C são mais energéticos no primeiro, o que em geral está relacionado com comprimentos de ligação menores e ligações mais fortes.

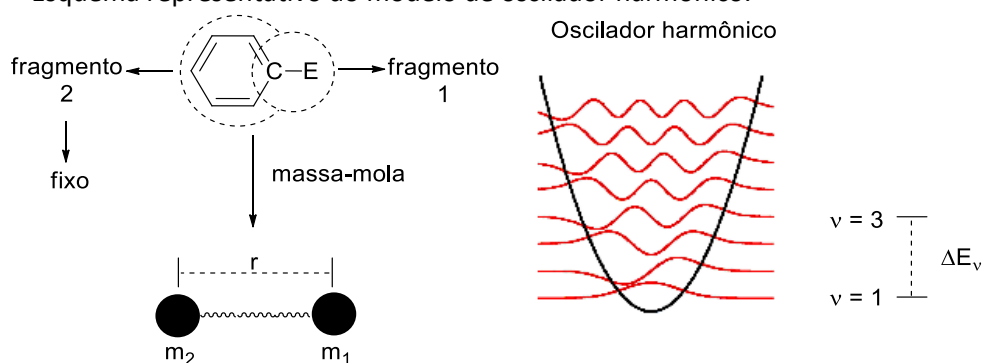
A princípio este resultado parece contraditório, uma vez que a eletronegatividade do enxofre é maior e, portanto, os comprimentos de ligação C-S tendem a ser menores, o que acarretaria em aumento no comprimento de ligação C=C e conseqüentemente em estiramentos C=C menos energéticos. Levando isto em consideração, nestes sistemas tanto a

sobreposição dos orbitais quanto o momento de dipolo do sistema parecem ser pouco importantes.

Uma forma plausível de explicar como a presença de átomos pesados diminui a energia das vibrações é considerar que o selênio, o qual é muito mais pesado que o enxofre, diminui indiretamente a energia entre os modos vibracionais. Tal conceito, fica mais claro quando o sistema é tratado de forma análoga ao problema massa-mola do oscilador harmônico simples, onde por simplicidade, a molécula é dividida em dois segmentos (Figura 76). Nesta hipótese, a energia entre os diferentes modos vibracionais é quantizada e é inversamente proporcional ao momento de inércia das partículas (Eq. 31). Desta forma, quando a massa de um dos fragmentos é aumentada o momento de inércia do sistema aumenta, o que deve diminuir a energia entre os diferentes modos vibracionais, e consequentemente diminui a energia do estiramento entre os átomos de carbono do grupo fenil.

$$E_v = \frac{\hbar^2 \times v \times (v + 1)}{2 \times I} = \left(\frac{\hbar^2 \times v \times (v + 1)}{2 \times r^2 \times \left(\frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \right)} \right) \quad (\text{Eq. 31})$$

Figura 80 – Esquema representativo do modelo de oscilador harmônico.



Particularmente este efeito só é perceptível quando há aumento substancial da massa de um dos fragmentos (uma vez que a distância r entre os fragmentos é pouco significativa), tanto que ao compararmos os ligantes **phSe** e **bzISe**, o incremento é pouco perceptível. Ainda assim, devido ao incremento na massa do segundo fragmento, há uma pequena diminuição na energia entre os modos vibracionais. Este efeito já foi reportado anteriormente para moléculas diatômicas do tipo E-H (onde E = S, Se, Te).¹⁵⁶

De forma simples pode-se dizer que quando os efeitos eletrônicos (indutivos e ressonância) são pouco pronunciados e a distância entre os fragmentos é pequena (quando comparado com o incremento de massa entre os fragmentos), o aumento da massa de um dos fragmentos deve aumentar a resistência do sistema em sair do “repouso” e diminuir o *gap* de energia entre os diferentes modos vibracionais. Apesar desta informação parecer ser pouco importante, o fato dos efeitos indutivos serem menos importantes irão provocar diferenças significativas nas características das fotoCORMs sintetizadas, como será discutido nas seções subsequentes.

Já os ligantes derivados de heterociclo aromáticos fusionados, foram sintetizados empregando modificações de procedimentos já descritos na literatura. O ligante **phen**, foi obtido de fontes comerciais e utilizado sem purificação prévia. Os ligantes heteroaromáticos **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz** foram sintetizados de forma similar a reações de condensação entre 1,2-diaminas e 1,2-dicetonas, pela solubilização da cetona a quente e adição da diamina seguida de refluxo. Após a condensação estes ligantes apresentam baixa solubilidade em meio alcoólico, o que reduz as etapas de purificação das amostras, reduzindo o custo atrelado com os processos de purificação.

Por fim, os ligantes **tdz-qx** e **sdz-qx**, foram sintetizados de forma análoga a reações de formação de 1,2,5-diazóis, sendo que graus de pureza aceitáveis foram obtidos apenas com extração. A fim de averiguar preliminarmente a formação dos ligantes, os pós obtidos foram analisados via espectroscopia na região do IR. As energias das principais vibrações estão dispostas no Tabela 4.

Tabela 4 – Energias das principais vibrações dos ligantes heterociclo aromáticos.

Ligante	ν		δ
	C-H _{ar} e C-H _{aliph}	C=C e C=N	C-H _{ar}
phen	3064-2982	1643-1340	853-736
tdz-qx	3084-2850	1504-1281	711
sdz-qx	3193-2919	1613-1294	736-704
dppz	3075-3047	1629-1329	817-739
pdppz	3084-2991	1618-1247	812-747
dps-dzpz	3072-2951	1575-1335	835-742

A comparação das energias das bandas de estiramento dos anéis aromáticos mostra dois resultados básicos: (i) o aumento da conjugação do sistema diminui a energia de transição entre os diferentes modos vibracionais aromáticos e (ii) o aumento da eletronegatividade do heteroátomo (S ou Se) diminui a energia do estiramento C=C. Antes de mais nada é importante lembrar que a eletronegatividade dos átomos nos ligantes segue a seguinte ordem $N > C \approx S > Se$.

Diferentemente dos ligantes contendo grupos pendentes, os efeitos eletrônicos e por conseguinte as distâncias de ligação entre os centros são mais importantes que o incremento de massa dos fragmentos, com exceção dos ligantes **pdppz** e **dps-dzpz**, nos quais o átomo de Se reduz de forma substancial a energia entre os modos vibracionais aromáticos (pelas razões já supracitadas). Nos demais casos, o aumento progressivo da deslocalização eletrônica (**phen**, **dppz** e **pdppz**) e da adição de centros eletrodeficientes (S) acarreta, de forma geral, em uma diminuição nas energias entre os modos vibracionais, uma vez que há aumento dos comprimentos de ligação C=C. Este efeito é perceptível nas séries: (i) **phen**, **dppz** e **pdppz**; (ii) **phen**, **tdz-qx**.

7.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Assim como a espectroscopia na região do IR, as espectroscopias de ^1H NMR e ^{13}C NMR foram fundamentais para a caracterização dos compostos sintetizados. As integrações dos sinais observados nos espectros de ^1H NMR e o número de sinais nos espectros de ^{13}C NMR permitiram comprovar a formação dos ligantes. Já os deslocamentos químicos possibilitaram inferir sobre a influência dos grupos adicionados na diminuição da blindagem eletrônica no campo nuclear. Os valores de deslocamento, acoplamento, número de hidrogênios e carbonos e as atribuições estão sumarizadas nos Tabelas 5-8 e nas Figuras 77-80. Devido à baixa solubilidade dos compostos **pdppz** e **dps-dzpz**, os espectros de ^{13}C não puderam ser obtidos (solventes testados CDCl_3 e DMSO-d^6).

Os valores de δ encontrados para os ligantes contendo grupos pendentes mostra que quando o átomo de Se está ligado diretamente ao anel aromático (**phS** e **phSe**), os valores de δ dos sinais de ^1H são levemente deslocados para campos mais baixos, e conseqüentemente os sinais de ^{13}C são deslocados para campos mais altos. Além disso, como esperado, a inserção

de um espaçador entre o átomo de Se e o anel aromático (**bzlSe**) acarreta em uma diminuição da contribuição do calcogênio no efeito de ressonância do anel aromático, provocando leves deslocamentos do campo dos sinais atribuídos ao anel aromático de ^1H para campos mais altos, e influenciando principalmente nos sinais dos carbonos α para campos mais baixos.

Os pequenos deslocamentos nos valores de δ entre os três ligantes mostra que o efeito de ressonância na estabilização de fenil calcogênios é semelhante, reforçando os valores de estiramento encontrados no IR para as ligações C=C, onde o aumento da massa reduzida do fragmento é mais significativo que os efeitos eletrônicos.

Figura 81 – Estrutura dos ligantes contendo grupos penderes com a identificação dos hidrogênios.

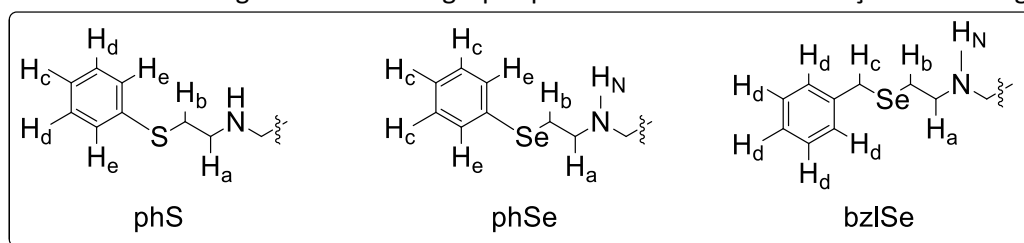


Tabela 5 – Atribuições dos espectros de ^1H NMR dos ligantes contendo grupos penderes (valor médio de δ em ppm e J em Hz).

phS		phSe		bzISe	
1,91 (s, 1H)	H _N	1,76 (s, 1H)	H _N	1,68 (s, 1H)	H _N
2,83 (t, $J = 5,48, 4\text{H}$)	H _a	2,87 (t, $J = 6,6, 4\text{H}$)	H _a	2,63 (t, $J = 6,51, 4\text{H}$)	H _a
3,06 (t, $J = 6,48, 4\text{H}$)	H _b	3,02 (t, $J = 6,6, 4\text{H}$)	H _b	2,75 (t, $J = 6,77, 4\text{H}$)	H _b
-	-	-	-	3,79 (s, 4H)	H _c
7,20 (t, $J = 7,28, 2\text{H}$)	H _c	7,26 (m, 5H)	H _c	7,23 (m, 2H)	H _d
7,29 (t, $J = 7,46, 4\text{H}$)	H _d	7,52 (m, 3H)	H _d	7,30 (d, $J = 4,37, 6\text{H}$)	-
7,37 (d, $J = 7,19, 3\text{H}$)	H _e	-	-	-	-

Figura 82 – Estrutura dos ligantes contendo grupos penderes com a identificação dos carbonos.

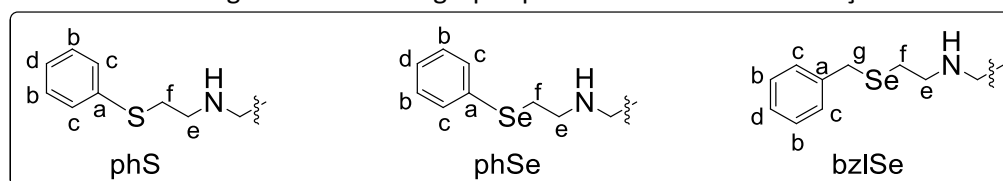


Tabela 6 – Deslocamentos no espectro de ^{13}C NMR dos ligantes contendo grupos pendentos.

	phS	phSe	bzlSe	
C	135,7	133,0	139,4	a
	129,8	129,1	128,9	b
CH	129,0	127,1	128,6	c
	126,3	127,1	126,8	d
CH₂	47,8	48,4	48,6	e
	34,2	28,4	24,6	f
	-	-	27,0	g

Comparando os ligantes **phen**, **tdz-qx** e **sdz-qx**, pode-se perceber que a inserção de 1,2,5-diazóis contendo calcogênios, acarreta em deslocamentos dos sinais de ^1H longe do sítio de coordenação (H_b/H_b') para campos baixos, já os sinais próximos ao sítio de coordenação (H_e/H_e') apresentam leves deslocamentos para campos altos. As mesmas tendências de deslocamento são perceptíveis nos espectros de ^{13}C . Particularmente o menor efeito de blindagem sobre os hidrogênios afastados do sítio indica um menor efeito de blindagem eletrônica sobre os núcleos, indicando que os elétrons devem estar mais deslocalizados. Efeito similar é percebido quando os ligantes **phen**, **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**, que apresentam valores de deslocamento para o H_b e H_e maiores.

Um ponto interessante é que ao contrário dos ligantes contendo grupos pendentos, de forma geral, a adição do átomo de Se provocou em todos os ligantes deslocamentos dos sinais para campos mais altos. Indicando, uma maior blindagem e por conseguinte uma menor deslocalização eletrônica, muito provavelmente devido à menor sobreposição dos orbitais Se-N e menor eletronegatividade do átomo de Se, frente aos análogos de S e contendo apenas C e N neste tipo de 1,2,5 diazol, semelhante ao já reportado para diazois semelhantes.¹⁵²

Ambas as constatações são coerentes com os resultados encontrados para os estiramentos das ligações C=C e C=N, onde o aumento da deslocalização diminui a energia dos estiramentos. E espera-se que estas características sejam traduzidas nos caracteres receptores/doadores dos ligantes, como discutido nas seções subsequentes.

Figura 83 - Estrutura dos ligantes heterociclo aromáticos com a identificação dos átomos de hidrogênio.

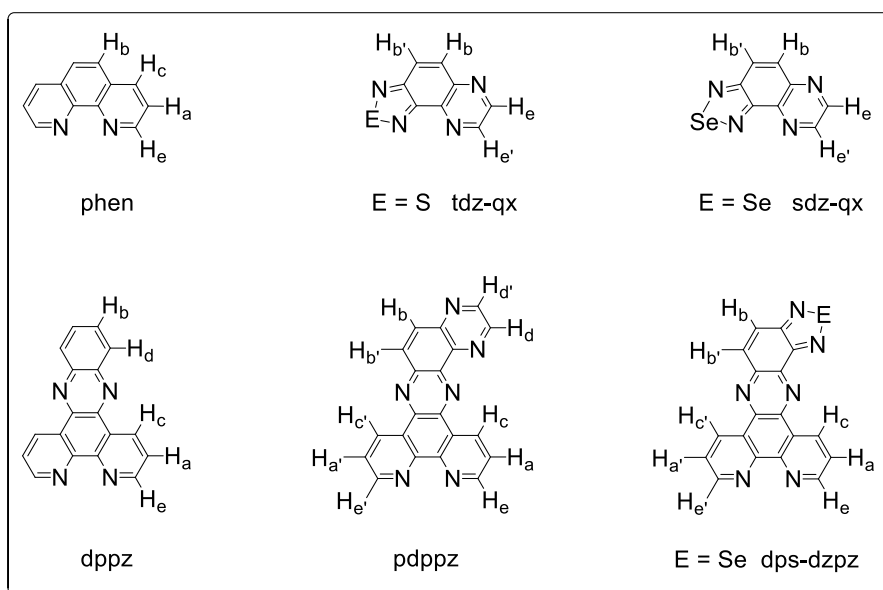
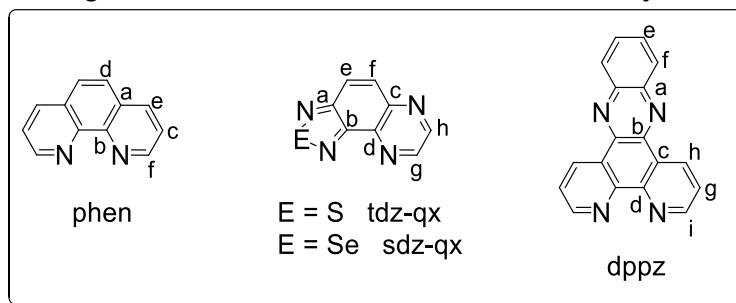


Tabela 7 – Integrais e deslocamentos no espectro de ¹H NMR dos ligantes heterociclo aromáticos

phen³⁰		dppz	
7,33-7,63 (m, 2H)	H _a	7,91-7,94 (dd, J = 8,03-4,38, 2H)	H _a
7,37 (s, 2H)	H _b	8,03-8,06 (dd, J = 6,54-3,40, 2H)	H _b
8,17-8,23 (dd, 2H)	H _c	8,34-8,37 (dt, J = 6,82-3,45, 2H)	H _c
9,16-9,19 (dd, 2H)	H _e	9,19-9,20 (dd, J = 4,45-1,75, 2H)	H _d
-	-	9,47-9,50 (dd, J = 7,97-1,72, 2H)	H _e
tdz-qx		sdz-qx	
8,16-8,18 (d, J = 9,50, 1H)	H _b /H _{b'}	7,96-7,98 (d, J = 9,62, 1H)	H _b /H _{b'}
8,32-8,34 (d, J = 9,50, 1H)	H _b /H _{b'}	8,05-8,07 (d, J = 9,62, 1H)	H _b /H _{b'}
9,14-9,16 (dd, J = 7,45-1,93, 2H)	H _e /H _{e'}	9,04-9,06 (dd, J = 7,57-2,08, 2H)	H _e /H _{e'}
Pdppz		dps-dzpz	
7,86-7,90 (m, 2H)	H _a /H _{a'}	7,88-7,92 (ddt, J = 7,08-4,33-2,62, 2H)	H _a /H _{a'}
8,43-8,8,45 (d, J = 9,33, 1H)	H _b /H _{b'}	8,31-8,40 (m, 2H)	H _b /H _{b'}
8,55-8,57 (d, J = 9,36, 1H)	H _b /H _{b'}	9,36-9,38 (dt, J = 4,23-2,22, 2H)	H _c /H _{c'}
9,16-9,16 (d, J = 1,77, 1H)	H _c /H _{c'}	9,72-9,74 (dd, J = 9,83, 1H)	H _d /H _{d'}
9,27-9,27 (d, J = 1,82, 1H)	H _c /H _{c'}	9,89-9,92 (dd, J = 9,82, 1H)	H _e /H _{e'}
9,34-9,35 (m, 2H)	H _d /H _{d'}	-	-
9,72-9,75 (d, J = 9,44, 1H)	H _e /H _{e'}	-	-
9,95-9,97 (d, J = 9,40, 1H)	H _e /H _{e'}	-	-

Figura 84 - Estrutura dos ligantes heterociclo aromáticos com a identificação dos carbonos.

Tabela 8 – Deslocamentos no espectro de ^{13}C NMR dos ligantes heterociclo aromáticos.

phen ¹⁵²				dppz				
C	126,55	a		126,9	a	131,24	g	
	146,16	b		140,8	b	133,04	h	
	122,99	c		141,7	c	152,32	i	
CH	126,44	d		147,8	d	-	-	
	135,91	e		124,49	e	-	-	
	150,21	f		129,20	f	-	-	
tdz-qx				sdz-qx				
C	137,5	a	123,8	e	139,6	a	126,4	e
	144,6	b	131,7	f	145,0	b	130,9	f
	152,3	c	145,2	g	145,9	c	144,7	g
	155,2	d	146,5	h	157,0	d	145,9	h

7.2.3 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível

Os espectros eletrônicos dos ligantes também foram obtidos em CH_2Cl_2 e as principais transições eletrônicas foram atribuídas. Os ligantes contendo grupos pendentes apresentaram pequenas diferenças nas bandas de absorção, sendo que as principais transições são atribuídas a transições de carga do tipo $\pi^*_{\text{fenil}} \leftarrow \sigma_{\text{E}}$ envolvendo os calcogênios e os anéis aromáticos. Os dados sumarizados das transições e o comparativo com os resultados teóricos encontram-se no Tabela 9.

Já os ligantes heteroaromáticos podem ser subdivididos em dois grupos: sem a presença de átomos pesados (**phen**, **dppz** e **pdppz**) e contendo átomos pesados (**tdz-qx**, **sdz-qx** e **dps-dzpz**). Como esperado, para o primeiro grupo de ligantes, as principais transições são

do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$. Já para o segundo grupo de ligantes as transições mostram maior deslocalização eletrônica, apresentando transições do tipo $\pi^*_E \leftarrow \pi$ com grande contribuição dos orbitais do heteroátomo (E = S ou Se). Os dados sumarizados das transições e o comparativo com os resultados teóricos encontram-se no Tabela 10.

Tabela 9 – Comparativo teórico/experimental (PBE0, ZORA-def2-TZVP) das principais bandas de absorção no UV dos ligantes contendo grupos pendentes.

Ligante	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{calc} (nm)	f_{osc}
phS	255	6777	277,1	0,000139494
phSe	267	4235	291,5	0,000139856
bzlSe	268	10233	288,6	0,009221834

Tabela 10 – Comparativo teórico/experimental (PBE0, ZORA-def2-TZVP) das principais bandas de absorção no UV dos ligantes heterociclo aromáticos.

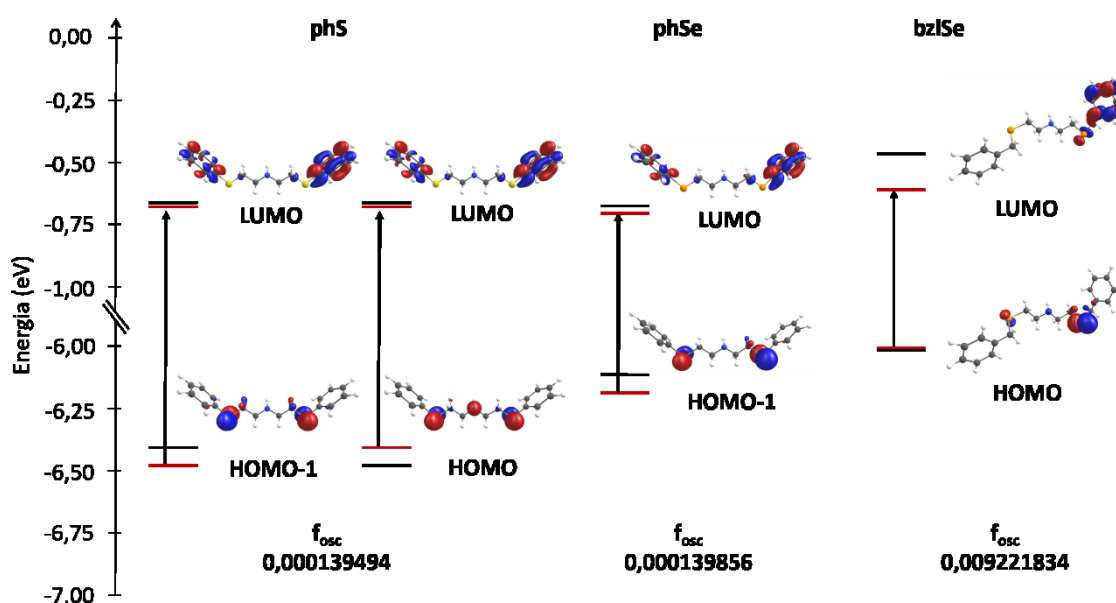
Ligante	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{teo} (nm)	f_{osc}
phen ³⁰	324	-	304,8	0,000002
tdz-qx	420	104,22	442,8	0,033141
sdz-qx	403	363	428,2	0,041264

Apesar da primeira excitação eletrônica não ser a mais proeminente, a análise da mesma pode auxiliar na análise das contribuições tanto dos calcogênios adicionados, quanto do incremento da deslocalização eletrônica proveniente do aumento no número de anéis fusionados, o que deve gerar indícios sobre o efeito dos ligantes nas fotoCORMs sintetizadas. Ressalta-se que nem todas as primeiras excitações apresentadas são as que apresentam a maior força do oscilador, ou seja, não são representativas do λ_{max} das bandas experimentais.

Assim, a representação da primeira transição eletrônica foi obtida e os orbitais que participam majoritariamente da transição $S_0 \rightarrow S_1$ estão representados nas Figuras 81-83, onde novamente por facilidade de comparação os ligantes foram subdivididos em três grupos.

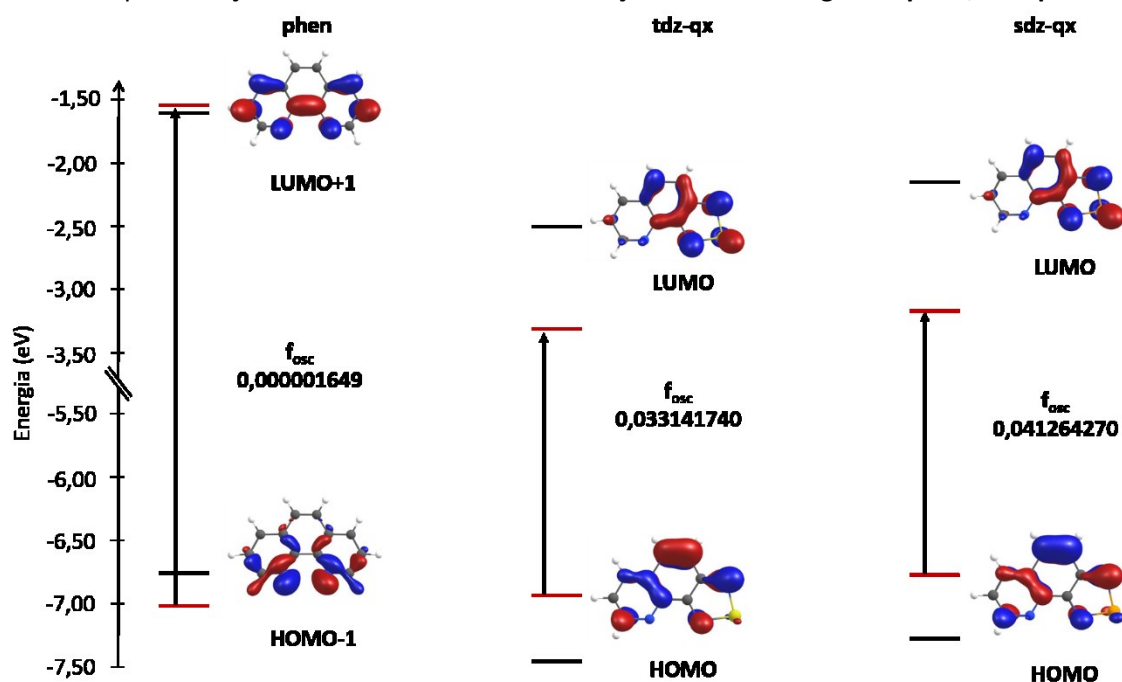
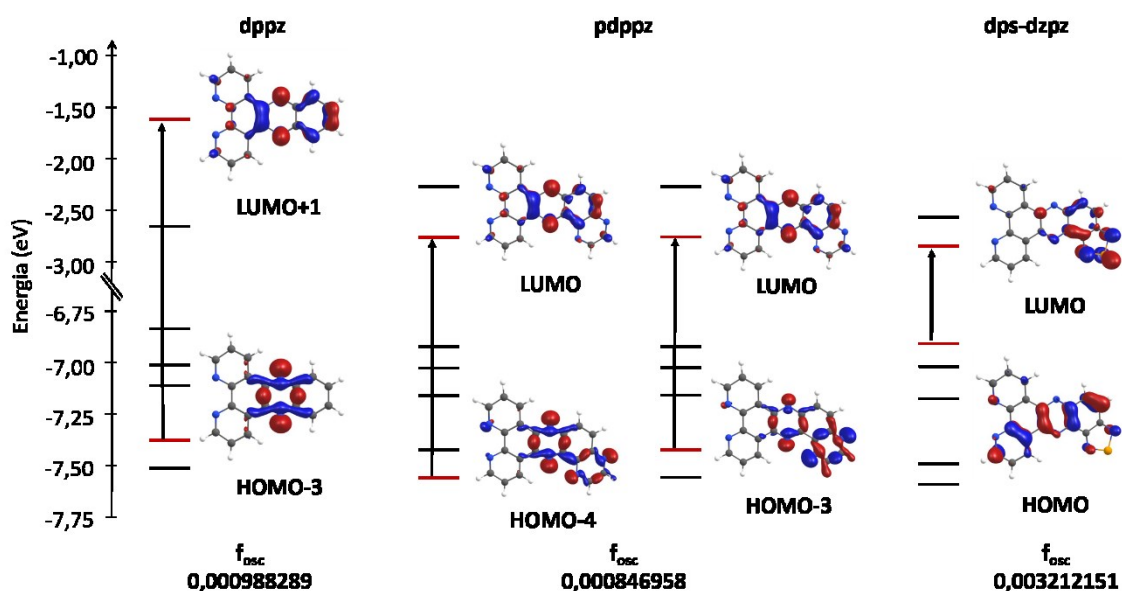
No primeiro grupo, constituído por ligantes contendo grupos pendentes a primeira excitação ocorre entre os orbitais HOMO/HOMO-1 e LUMO/LUMO+1, onde os orbitais ocupados estão localizados nos átomos de S/Se. Além disso, é perceptível que o incremento da massa do átomo altera significativamente a energia dos HOMOs, aumentando a energia dos mesmos.

Figura 85 – Representação dos OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes contendo grupos pendentes.



No segundo grupo, o qual contém os ligantes **phen**, **tdz-qx** e **sdz-qx**, as transições envolvem os orbitais HOMO/HOMO-1 e LUMO, e como esperado as mesmas são altamente deslocalizadas. Por analogia com os compostos anteriores, há forte participação dos átomos de calcogênios no primeiro processo de transição eletrônica, contudo nestes casos o heteroátomo apresenta maior contribuição nos orbitais receptores, consequentemente diminuindo de forma considerável a energia dos mesmos.

Já no terceiro grupo, ao qual pertencem os ligantes **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**, as transições são oriundas de orbitais mais internos HOMO-4/HOMO-3 para LUMO/LUMO+1 quando não há heteroátomo pesado, e do HOMO para LUMO no caso do **dps-dzpz**. Além disso, pode-se observar uma diminuição considerável dos orbitais receptores do **pdppz** frente ao **dppz**. Outro ponto interessante é que no caso do **dps-dzpz**, os orbitais ocupados que participam majoritariamente da transição são significativamente mais energéticos que os outros elementos do grupo.

Figura 86 - Representação dos OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes **phen**, **tdz-qx** e **sdz-qx**.Figura 87 - Representação dos OM envolvidos na transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**.

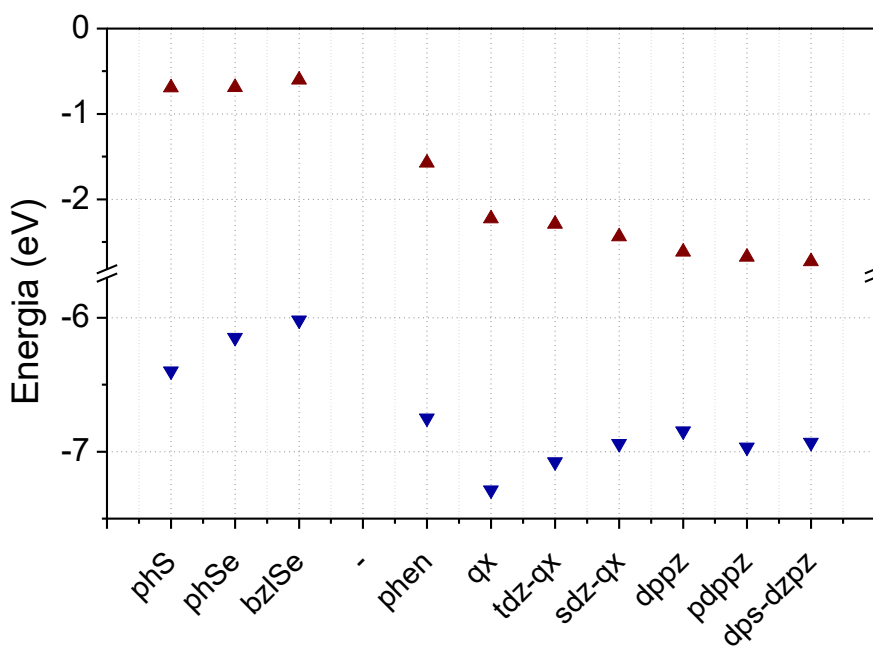
7.2.4 Estudos Computacionais

Levando em consideração as discussões apresentadas no referencial teórico, é esperado que de forma geral a adição de átomos pesados provoque a diminuição da energia do LUMO e aumento da energia do HOMO com diminuição do *gap* de energia.

Para facilitar as comparações (as quais devem manter as mesmas bases de cálculo) os ligantes serão divididos em três blocos: (i) ligantes pendentos; (ii) ligantes heteroaromáticos análogos a **phen** e (iii) ligantes heteroaromáticos com extensão da conjugação. No primeiro bloco estão inseridos os ligantes **phS**, **phSe** e **bzlSe**, no segundo estão inseridos os ligantes **phen**, **tdz-qx**, **sdz-qx** e **qx** (reportado por Glitz¹⁵⁴ e não empregado neste trabalho), já os ligantes **phen**, **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz** estão no terceiro bloco.

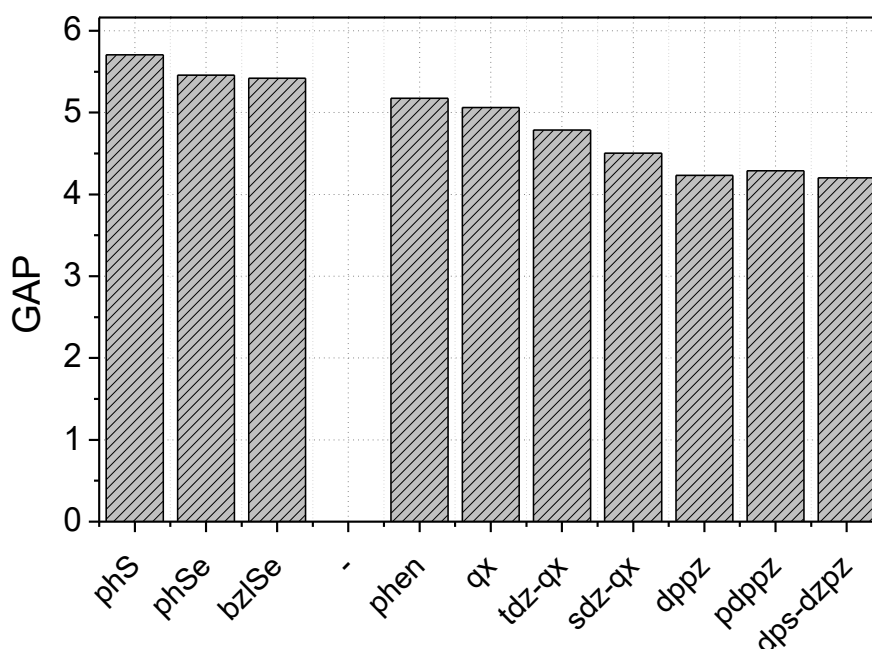
Analisando o primeiro bloco e os resultados das energias dos orbitais apresentadas nas Figuras 84 e 85, nota-se que a inserção de átomos pesados aumenta a energia do HOMO, sem modificar de forma considerável a energia do LUMO.

Figura 88 – Energia dos orbitais de fronteira dos ligantes empregados neste trabalho e do ligante qx^{154} , cálculos via TD-DFT, funcional PBE0, função de base ZORA-def2-TZVP (▼ HOMO e ▲ LUMO).



Esta tendência indica que nesta série de ligantes, há aumento do caráter doador na sequência **phS** < **phSe** < **bzlSe**, com pouca ou nenhuma influência no caráter receptor destes ligantes. Além disso, as pequenas diferenças no *gap* e nas energias do LUMO deste bloco indica que pouco ou nenhum deslocamento da MLCT das fotoCORMs deve ser percebido.

Figura 89 – Diferença de energia entre os orbitais de fronteira dos ligantes empregados neste trabalho e do ligante qx^{154} , cálculos via TD-DFT, funcional PBE0, função de base ZORA-def2-TZVP.



A análise das energias dos orbitais de fronteira do segundo bloco mostra que a inserção do grupo quinoxalina provoca diminuição tanto da energia do HOMO (0,54 eV) quanto do LUMO (0,65 eV) quando comparado ao ligante **phen**. Isto mostra que este grupo aumenta o caráter eletrodeficiente do ligante, diminuindo o caráter doador e aumentando o caráter receptor.

Alterando-se uma das quinoxalinas do ligante **qx** por 1,2,5-diazóis contendo S (**tdz-qx**) ou Se (**sdz-qx**) nota-se um comportamento similar ao já descrito no bloco anterior para os ligantes pendentos, onde é perceptível um aumento da energia do LUMO (de -7,28 para -6,94 eV) e leve diminuição da energia do HOMO (de -2,23 para -2,44 eV). Mostrando que a adição de heteroátomos pesados no ciclo diminui tanto o caráter doador quanto receptor. Além disso os *gaps* de energia dos ligantes **tdz-qx** (4,78 eV) e **sdz-qx** (4,50 eV) são consideravelmente menores do que dos ligantes **phen** (5,17 eV) e **qx** (5,06 eV), indicando que além da melhora do caráter receptor, estes ligantes devem provocar deslocamentos batocrômicos da MLCT consideráveis das fotoCORMs sintetizadas.

Já a comparação das energias dos orbitais de fronteira para o terceiro bloco mostra que o prolongamento do anel heteroaromático entre **phen** e **dppz** provoca diminuição da energia do LUMO (de -1,57 para -2,62 eV), mantendo a energia do HOMO praticamente

idêntica (de -6,75 para -6,85 eV). Isto indica que o prolongamento do anel em uma unidade aumenta a eletrodeficiência do ligante e conseqüentemente o seu caráter receptor.

Incrementos adicionais de anéis, aumentando a conjugação do ligante, como entre os ligantes **dppz** e **pzdppz** parece provocar um valor de *threshold*, principalmente no caráter receptor do ligante, uma vez que as energias de ambos os orbitais são pouco alteradas ($\Delta_{\text{HOMO}} = 0,12$ e $\Delta_{\text{LUMO}} = 0,06$ eV). De forma similar a adição do selênio no ligante **dps-dzpz** provoca pequenas alterações nas energias dos orbitais de fronteira quando comparado com o ligante **pzdppz** ($\Delta_{\text{HOMO}} = 0,03$ e $\Delta_{\text{LUMO}} = 0,05$ eV). Estas pequenas variações são refletidas nos gaps de energia encontrados, logo espera-se pequena diferença na MLCT das fotoCORMs destes compostos.

Este *threshold* das energias dos orbitais de fronteira e conseqüentemente nos *gaps* de energia com o aumento da cadeia heteroaromática já era esperado, uma vez que o incremento da cadeia acaba por minimizar a influência de grupos específicos, como é o caso nos ligantes **pdppz** e **dps-dzpz**.

Imaginando-se que a probabilidade em encontrar um elétron sempre é um (ao redor do ligante), o aumento de anéis faz com que a distribuição de probabilidade em cada átomo seja cada vez menor, uma vez que o valor máximo sempre é unitário e se a contribuição de cada átomo é menor a contribuição de cada grupo é menor, fazendo com que mesmo alterações sensíveis sejam pouco relevantes globalmente, o que acabou sendo refletido nos caracteres receptores e doadores deste bloco.

Neste último bloco, isto é refletido diretamente nas energias dos orbitais de fronteira, e por conseguinte nas fotoCORMs sintetizados com estes ligantes. Do ponto de vista de aplicação apenas o ligante **dppz** (o qual contém 5 anéis) deve provocar os deslocamentos batocrômicos desejáveis.

Além da energia dos orbitais, os elementos de matriz do operador de acoplamento spin órbita (SOCME) entre os primeiros estados ($S_0|T_1$ e $S_1|T_1$) foram calculados, a fim de averiguar a influência do calcogênio e da extensão da conjugação do sistema (Tabela 11). Levando em consideração que estamos tratando apenas dos ligantes e que as principais transições devem ter caráter apenas de transferência de carga (CT), imagina-se que a simetria dos orbitais é pouco influenciada ao longo da transição,

Tabela 11 – Elementos de matriz do operador spin-órbita (em cm^{-1}) e diferença de energia entre os estados $S_1|T_1$.

	$\langle S_0 \mathcal{H}_{SO} T_1 \rangle$	$\langle S_1 \mathcal{H}_{SO} T_1 \rangle$	$\Delta_{S_1-T_1}$ (eV)
phS	4,54	20,67	0,9060
phSe	109,73	3,37	0,7040
bzlSe	204,42	145,59	0,8090
phen	0,02	8,34	1,3140
qx	0,04	8,34	2,4500
tdz-qx	3,82	0,44	2,1180
sdz-qx	8,05	1,15	1,0480
dppz	0,02	11,00	0,9380
pdppz	0,03	9,04	1,1690
dps-dzp	1,44	0,56	0,8030

Desta forma, pela regra de El-Sayed, imagina-se que o efeito principal sobre os valores dos SOC é oriundo da adição de átomos pesados, como pode ser observado pelos incrementos nas séries de ligantes **phS**, **phSe** e **bzlSe**; **qx**, **tdz-qx** e **sdz-qx** e **dppz-dzp** e **pdppz**. Além disso, como pode ser observado o incremento do número de membros do heterociclo fusionado também pode contribuir para o incremento do SOC, entre os estados S_1 e T_1 . Contudo para que efeitos significativos sobre os elementos de matriz do SOC pudessem ser perceptíveis seria necessário estender ainda mais a conjugação do sistema. No entanto, tal estratégia leva a diminuição de solubilidade, e como já discutido sem efeitos significativos sobre os deslocamentos batocrômicos.

Além da mistura de estados evidenciado pelos valores dos SOCME, outro resultado aparente é que a adição do átomo de calcogênio diminui a energia entre os estados S_1 e T_1 , o que deve favorecer a mistura destes estados após a primeira excitação. Em contrapartida, o aumento no número de ciclos heteroaromáticos fusionados não parece contribuir neste sentido. Mesmo que estes resultados sejam exclusivos dos ligantes, é esperado que as mesmas tendências encontradas sejam percebidas nas fotoCORMs sintetizadas, e consequentemente alterar tanto as velocidades quanto os mecanismos de decaimento das fotoCORMs o que reduz consideravelmente o custo computacional e sintético, já que previsões acerca das propriedades das fotoCORMs podem ser obtidas previamente.

7.3 CARACTERIZAÇÃO E CORRELAÇÕES TEÓRICAS DAS FOTOCORMS

Os compostos organometálicos sintetizados foram caracterizados tanto via técnicas no estado sólido quanto em solução. Quando pertinente as propriedades obtidas foram comparadas com os resultados teóricos obtidos via DFT e TD-DFT. Os compostos serão novamente separados em três grupos a destacar: compostos contendo (i) ligantes contendo grupos pendentes (**phS**, **phSe** e **bzlSe**); (ii) ligantes heteroaromáticos pequenos (**phen**, **tdz-qx** e **sdz-qx**); (iii) compostos heteroaromáticos estendidos (**dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**).

7.3.1 Estudos no Estado Sólido

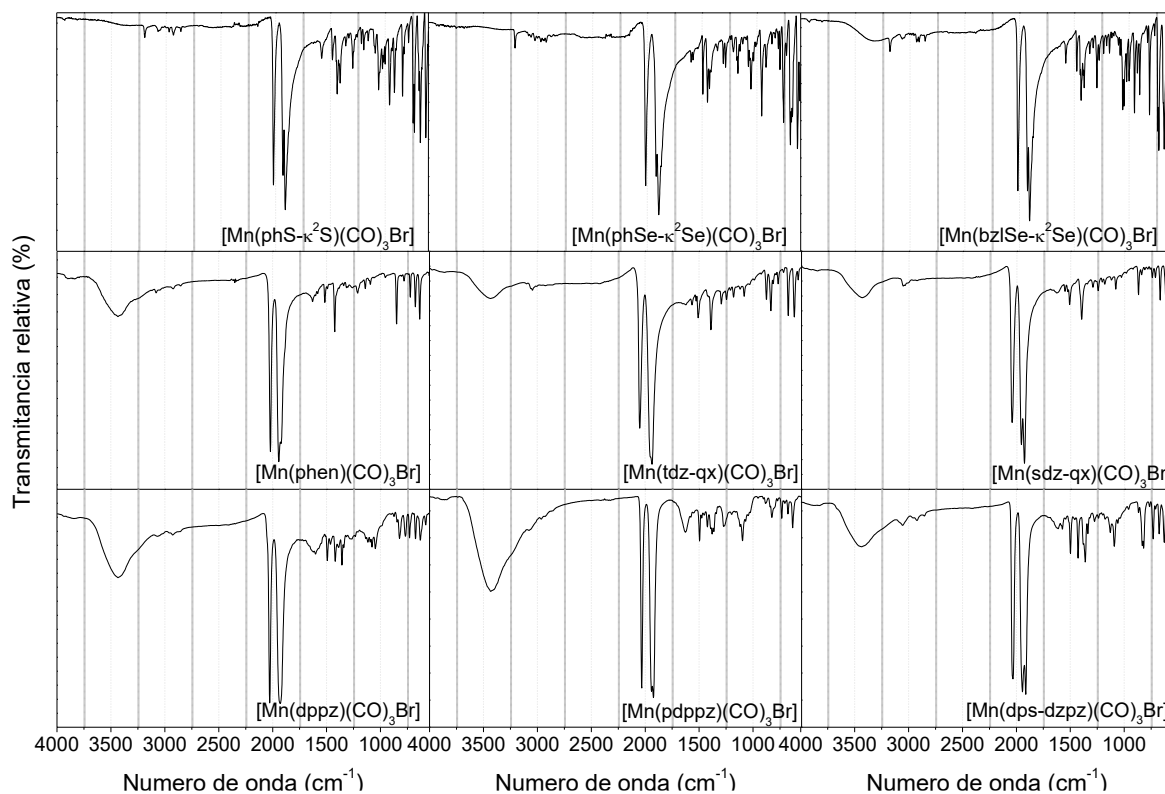
Pelas características dos compostos sintetizados, a técnica de espectroscopia no IR é fundamental para averiguar as modificações na esfera primária de coordenação. Levando-se em consideração que o precursor $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ possui cinco monóxidos de carbono na estrutura primária, qualquer alteração no número de carbonilas coordenadas ao centro metálico deve ser facilmente detectada via IR. Por dois motivos básicos: (i) alteração na energia e (ii) alteração da simetria das bandas ν_{CO} .

Levando-se em consideração que a grande maioria das fotoCORMs de Mn descritas na literatura apresentam na estrutura três moléculas de CO coordenadas, é esperado que ao longo da síntese, os compostos tenham diminuição da energia das bandas ν_{CO} . Tal efeito é facilmente averiguado ao lembrar que o CO é um ligante de campo forte (σ doador e π receptor) e que os ligantes que são empregados devem ser de campo mais baixo. Logo, a diminuição no número de ligantes CO coordenados aumenta a densidade de carga sobre o centro metálico, favorecendo a retroligação M-CO, aumentando a ordem de ligação M-C, e consequentemente tornando os estiramentos ν_{CO} menos energéticos.

Inclusive, é esta alta sensibilidade das bandas ν_{CO} às modificações na estrutura eletrônica do centro metálico que permite que alterações nos ligantes sejam facilmente detectadas pela energia dos estiramentos. Entre os exemplos mais básicos estão compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{L}_2)]$, onde a modificação do ligante L_2 na série H_2O , CH_3OH , Br , py , altera de forma sensível a energia dos estiramentos ν_{CO} , sendo que a banda de estiramento mais energético apresenta os valores de 2040, 2038, 2025, 2023 cm^{-1} respectivamente.¹²¹

Utilizando essas informações, a análise dos espectros na região do IR das fotoCORMs sintetizadas (Figura 90) mostra que há diminuição da energia do estiramento ν_{CO} mais energético, de 2135 cm^{-1} para em torno de 2030 cm^{-1} , entre o precursor e os MCC.

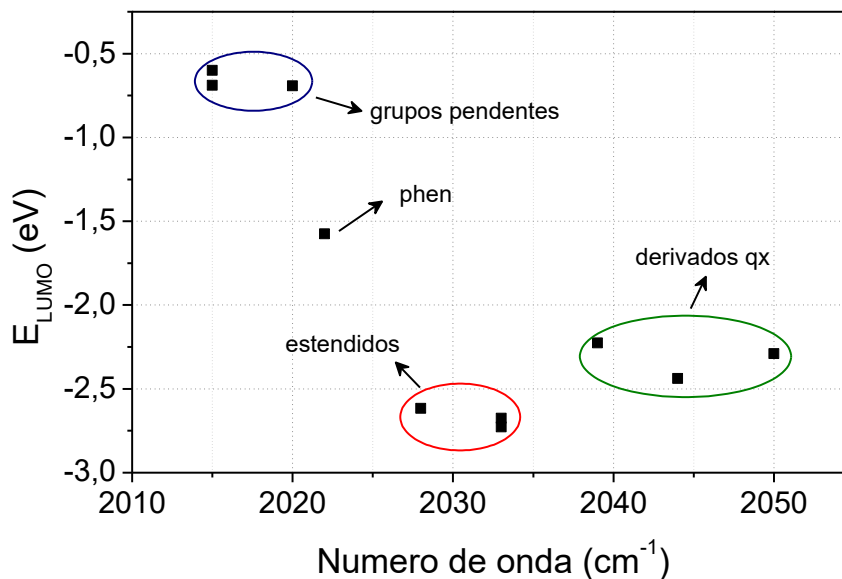
Figura 90 – Espectros na região do IR dos compostos organometálicos sintetizados em ATR (topo) e KBr (demais).



Outro fator interessante e que merece destaque é que a energia relativa das bandas ν_{CO} deve depender do caráter receptor do ligante onde, nesta tese, foi definido como sendo proporcional à energia do LUMO (seção 3.2). Sendo assim, é possível plotar a energia do LUMO versus o número de onda do estiramento simétrico (Figura 91).

De forma geral, neste gráfico é possível identificar que quanto menor a energia do LUMO, ou seja, quanto maior o caráter receptor, menor a densidade de carga sobre o centro metálico, reduzindo a retroligação e aumentando a energia de estiramento. Este resultado já era esperado para a série de ligantes contendo grupos pendentes (**phS**, **phSe** e **bzlSe**), e heteroaromáticos com massas moleculares pequenas (**phen**, **qx**, **tdz-qx**, **sdz-qx**).

Figura 91 – Relação entre a energia do LUMO do ligante e energia do estiramento.



Para correlacionar os ligantes com grupos estendidos (**dppz**, **pdppz**, **dps-dzpz**) basta utilizar analogia semelhante ao já empregado para descrever as mudanças no estiramento com a adição de Se. Neste caso, o incremento da massa devido ao ligante compensa a diferença de caráter receptor dos ligantes fazendo com que os estiramentos sejam deslocados para regiões de menor energia (em torno de 10 cm^{-1}), mesmo que as energias do LUMO sejam $0,3\text{ eV}$ menores.

Além das bandas de estiramento ν_{CO} , destaca-se que as principais bandas provenientes dos ligantes são mantidas com leves deslocamentos na energia. Infelizmente, devido às características do CO como ligante, estas bandas são menos proeminentes, já que a presença de duas interações do tipo π torna o monóxido de carbono altamente polarizável aumentando de forma significativa a probabilidade da transição e consequentemente a intensidade da banda ν_{CO} frente as demais.

Ainda assim, as principais bandas de estiramento dos compostos organometálicos estão dispostas no Tabela 12, juntamente com um comparativo com as energias dos estiramentos C=N e C=C dos ligantes livres. Infelizmente nenhuma correlação pode ser obtida uma vez que os dados de espectroscopia na região do IR foram obtidos em condições diferentes (ligantes e fotoCORM em ATR e fotoCORMs em pastilha de KBr).

Como esperado, quando as amostras são feitas em pastilha, interações entre o meio solvatado (H_2O com $\nu_{\text{w}} = 3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) e a amostra podem ocorrer, provocando leves

deslocamentos e dispersões das energias de estiramento, principalmente quando análises comparativas desta forma são realizadas.^{68,100}

Tabela 12 – Principais bandas de estiramento dos compostos organometálicos e comparativo com as bandas C=N e C=C dos ligantes (L) livres em cm^{-1} .

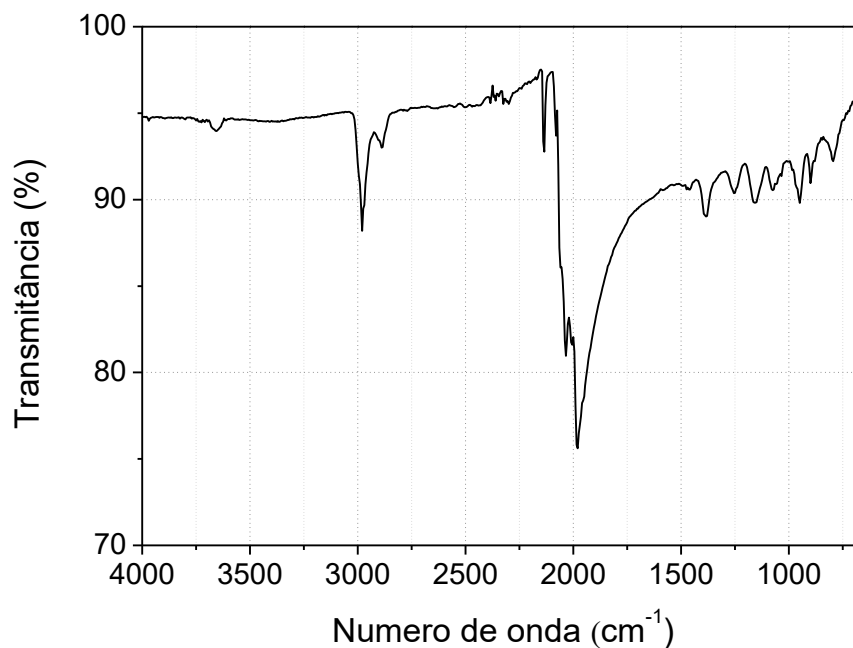
L_1	Livre	$[\text{Mn}(L_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$				
	ν	ν				δ
	C=N C=C	C-H _{ar} e C-H _{aliph}	CO (A ₁)	CO (E)	C=C	C-H _{ar}
phS	1640-1438	3184-2861	2020	1933 e 1912	1610-1433	757
phSe	1576-1143	3194-2866	2015	1919 e 1896	1605-1435	760
bzlSe	1559-1113	3208-2922	2015	1927 e 1908	1602-1430	755
Phen	1643-1340	3076-2852	2022	1944 e 1920	1630-1216	850
tdz-qx	1504-1281	3062-3018	2050	1954 e 1936	1624-1182	834
sdz-qx	1613-1294	3058-2988	2044	1958 e 1930	1620-1186	872
dppz	1629-1329	3076-2866	2028	1930	1628-1288	826
pdppz	1618-1247	3082-2930	2033	1942 e 1923	1624-1095	824
dps-dzpz	1575-1335	3056-2851	2033	1944 e 1913	1629-1090	812

A segunda característica, remete às alterações na simetria entre o precursor $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ e os compostos finais. Neste caso, o composto de partida possui simetria C_{4v} , apresentando cinco bandas ativas no IR com as simetrias $2A_1$, B_1 e E , motivo pelo qual o espectro na região do IR do precursor é bem alargado, como demonstrado na Figura 92. Já os compostos sintetizados devem apresentar simetria local C_{3v} e conseqüentemente três bandas ativas no IR com simetrias A_1 e E , as quais são referentes ao estiramento simétrico (mais energético) e ao estiramento assimétrico duplamente degenerado (menos energético) respectivamente.

Em relação à simetria, o estiramento menos energético acaba sendo mais representativo do que o primeiro, uma vez que o ligante pode impor ou restrições geométricas ou aumentar o momento de dipolo da MCC, acarretando em desdobramento da banda em dois níveis de energia. Esta característica auxilia a identificar o modo de coordenação do ligante L_1 . Particularmente ligantes tridentados simétricos apresentem sobreposição dos

níveis de energia, fazendo com que esta banda tenha perfil alargado,¹³² já em compostos bidentados a simetria é quebrada, diminuindo a degenerescência da banda.

Figura 92 – Espectro na região do IR do precursor $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$.



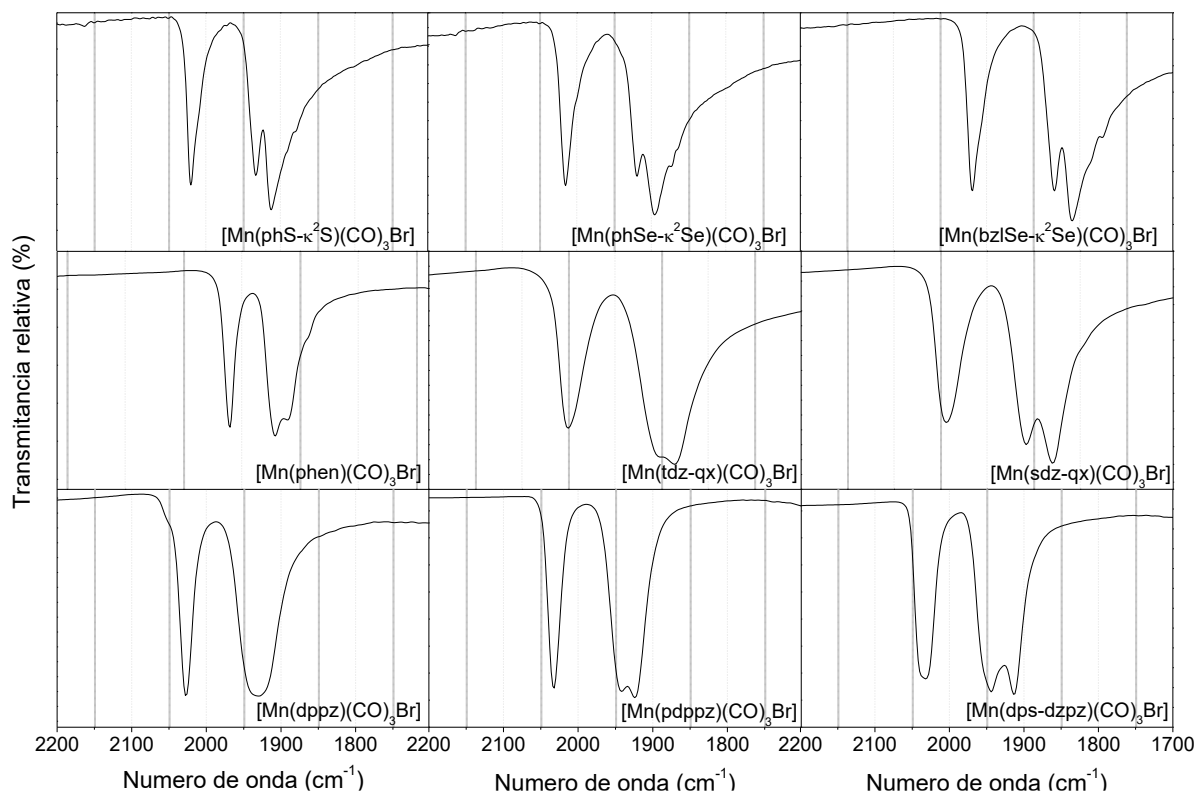
Dito isto, e por analogia com compostos já descritos na literatura, espera-se que os ligantes (**phS**, **phSe** e **bzISe**) adotem configuração tridentada com deslocamento de duas carbonilas e do bromo, formando compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{L}-\kappa^3)(\text{CO})_3]\text{Br}$ e bidentada para os demais ligantes, formando compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]\text{Br}$.

Contudo ao ampliar-se a região de estiramento das carbonilas, é perceptível que todos os compostos sintetizados apresentam quebra da simetria do sistema e consequentemente da banda duplamente degenerada referente ao estiramento assimétrico. Este comportamento é visualmente perceptível pelo alargamento ou mesmo a definição de duas bandas na faixa entre 1960 a 1890 cm^{-1} como pode ser observado na Figura 93.

Apesar deste comportamento ser esperado para os compostos contendo ligantes heteroaromáticos, esta quebra de simetria do estiramento ν_{CO} para os ligantes contendo grupos pendentes indica que a proposta de estrutura inicial, onde os ligantes adotam uma conformação facial do tipo $\kappa^3\text{-L}$, é equivocada. Esta quebra da simetria é similar ao aspecto de

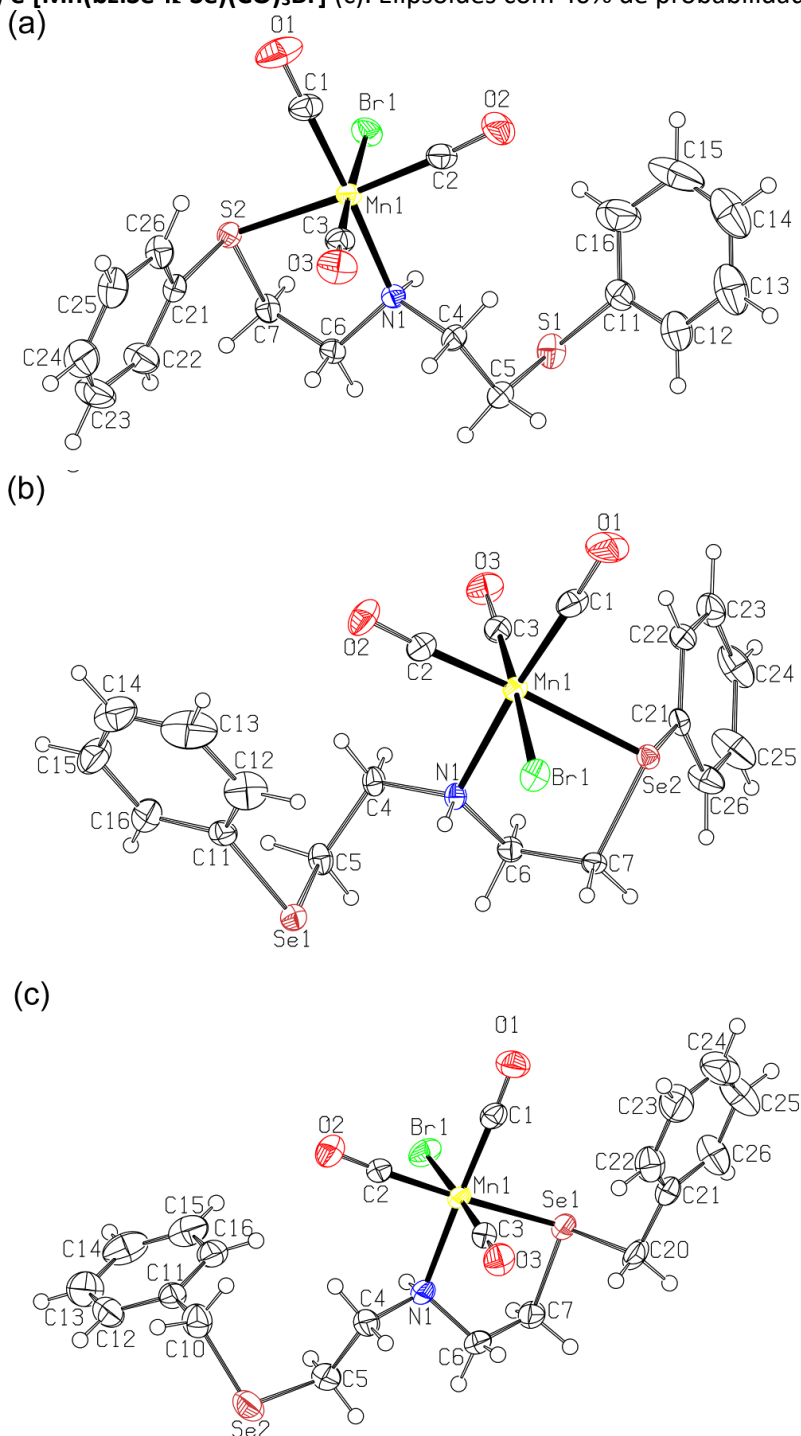
compostos bidentados, e portanto a análise preliminar das bandas indica que os ligantes **phS**, **phSe** e **bzlSe** adotam modo de coordenação bidentado, formando compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{L}-\kappa^2\text{-E})(\text{CO})_3\text{Br}]$.

Figura 93 – Espectro na região do IR dos compostos organometálicos sintetizados, com foco na região entre 2200 a 1700 cm^{-1} .



Tais constatações foram confirmadas após a obtenção de monocristais para os três compostos. As estruturas foram obtidas solubilizando os pós dos compostos em diclorometano. A estas soluções foi adicionado éter de petróleo e as misturas foram evaporadas lentamente em ambiente com temperatura controlada a 25 °C por 2 dias. As representações dos elipsoides das estruturas cristalinas dos compostos $[\text{Mn}(\text{L}-\kappa^2\text{E})(\text{CO})_3\text{Br}]$, são apresentadas na Figura 94. Nos três casos, o bromo permanece coordenado, com o ligante adotando ligação bidentada entre os átomos E-Mn-N, formando anéis quelatos de cinco membros.

Figura 94 – Representação da estrutura dos compostos $[\text{Mn}(\text{phS-}\kappa^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (a), $[\text{Mn}(\text{phSe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (b) e $[\text{Mn}(\text{bzISe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (c). Elipsóides com 40% de probabilidade.^a



^aCCDB: 1894674, 1894675 e 1894677.

Os compostos contendo os ligantes **phS** e **phSe** apresentam os sistemas cristalinos monoclinico ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \geq 90^\circ$) e grupo espacial P 21/n. Já o composto derivado do ligante **bzISe** está contido no sistema triclinico ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \gamma \neq \beta$) e grupo espacial P -1. Isto indica

que o maior grau de liberdade oriundo da adição de um espaçador metileno entre o anel aromático e o calcogênio diminui a simetria do arranjo cristalino, acarretando em menor simetria nos ângulos dos parâmetros de rede. Em contrapartida, a troca de S para Se não interfere de forma significativa, uma vez que as dimensões da célula unitária são praticamente inalteradas (Tabela 13). Comportamento este esperado, já que o incremento de raio atômico de van der Waals entre os elementos é pequeno de 1,80 para 1,90 Å, entre os átomos de S e Se respectivamente.

Em relação aos parâmetros estruturais, os comprimentos de ligação Mn-C, Mn-Br e CO são coerentes com os valores encontrados na literatura para compostos tricarbônicos de manganês, com pequena ou nenhuma variação.^{70,77,101,109} Isto indica que a adição de um ligante macio diretamente na esfera de coordenação altera muito pouco a geometria do composto final. Relação esta coerente com as energias de estiramento já discutidas anteriormente, onde foi mostrado que nesta série de ligantes há pequena variação de energia. Os principais comprimentos e ângulos de ligação das estruturas obtidas estão dispostos no Tabela 13. Ademais, é possível perceber uma pequena influência sobre os comprimentos de ligação Mn-C3 pelo efeito do ligante trans ($L_2 = Br$), onde percebe-se que a adição de um ligante doador como o bromo reduz em torno de 0,02 Å o comprimento Mn-C3 frente aos demais.

A única diferença significativa nos comprimentos de ligação encontra-se na ligação Mn-E, onde há aumento de aproximadamente 0,10 Å na distância de ligação entre o centro metálico e o calcogênio S ou Se. Este incremento é ainda mais significativo quando é comparado o comprimento de ligação entre elementos da primeira série usualmente empregados na esfera primária de coordenação de fotoCORMs (N e O) com os átomos calcogenados, onde há um incremento de aproximadamente 0,25 Å (quando E = S) e 0,35 Å (quando E = Se).

Já com relação aos comprimentos de ligação é perceptível que os ângulos formados E-Mn-N, são sensivelmente comprimidos devido à coordenação com anel quelato de cinco membros, provocando compressão tanto em relação ao octaedro ideal quanto com os ângulos C-Mn-C que não apresentam esta restrição geométrica.

Apesar disso, é importante salientar que estas pequenas alterações geométricas influenciam muito pouco no caráter dissociativo das espécies, servindo apenas para comprovar as possíveis influências do ligante sobre o caráter doador/receptor do mesmo. Do

ponto de vista prática as geometrias nos estados excitados (as quais apresentam atividade fotodissociativa) devem ser significativamente diferentes das estruturas no estado fundamental.

Tabela 13 – Parâmetros da célula unitária e principais comprimentos e ângulos de ligação dos compostos $[\text{Mn}(\text{L}-\kappa^2\text{E})(\text{CO})_3\text{Br}]$.

Parâmetros (Å; °)	L = phS e E = S	L = phSe e E = Se	L = bzISe e E = Se
A	7,9129(3)	8,0565(2)	7,5601(2)
B	20,3755(8)	20,5626(5)	12,4079(4)
C	13,0456(5)	12,9929(3)	13,3682(5)
α	90	90	104,8100(10)
γ	94,8700(10)	94,4920(10)	97,6530(10)
β	90	90	103,0160(10)
Comprimentos de ligação (Å)			
Mn1-C1	1,810(3)	1,803(4)	1,817(5)
C1-O1	1,142(3)	1,145(5)	1,140(6)
Mn1-C2	1,804(3)	1,801(4)	1,806(5)
C2-O2	1,142(3)	1,149(5)	1,141(6)
Mn1-C3	1,795(3)	1,790(4)	1,788(5)
C3-O3	1,143(3)	1,148(5)	1,138(6)
Mn1-N1	2,1255(19)	2,131(3)	2,129(4)
Mn1-E	2,3748(6)	2,4758(7)	2,4625(8)
Mn1-Br1	2,5288(4)	2,5280(6)	2,5344(8)
Ângulos de ligação (°)			
C1-Mn1-C2	88,43(12)	88,39(19)	88,0(2)
C1-Mn1-C3	91,21(12)	90,73(18)	92,2(2)
C2-Mn1-C3	90,67(11)	90,70(18)	92,1(2)
N1-Mn1-E	85,05(5)	85,96(8)	85,11(11)
E-Mn1-Br1	83,918(18)	82,49(2)	82,47(3)

O modo de coordenação κ^2 com ligantes tridentados é pouco usual para compostos tricarbônicos de Mn com ligantes tridentados com alto grau de liberdade e estima-se que parte do motivo para que estes compostos apresentem tal estrutura reside nas baixas temperaturas de síntese empregadas (40 °C). Ainda assim, como foi discutido na seção 7.1, a permanência do bromo na esfera primária de coordenação acaba sendo benéfica para a aplicação dos compostos como fotoCORMs.

Em relação aos compostos derivados de ligantes heterociclo aromáticos, dois (**phen** e **dppz**) tiveram suas estruturas elucidadas previamente por outros grupos de pesquisa.^{79,105} Já os demais, não apresentaram indícios de formação de cristais nas condições testadas até o

momento. Ainda assim, espera-se que os ligantes adotem conformações semelhantes aos ligantes bidentados já descritos.

Neste sentido, cálculos de DFT foram empregados com o intuito de aferir as estruturas dos compostos sintetizados, as frequências analíticas das bandas de estiramento foram comparadas com os resultados experimentais e estão dispostos no Tabela 14. Como pode ser analisado pelos dados obtidos, é notável que existe alguma dispersão entre os valores experimentais e teóricos. Isto ocorre devido à alta sensibilidade das bandas de estiramento ν_{CO} , que devem depender do meio.

Tabela 14 – Comparativo entre as frequências analíticas e os valores experimentais das bandas ν_{CO} .

L_1	CO (A_1)	Calculado	Corrigido	CO (E)	Calculado	Corrigido
phS^a	2020	2054	2012	1933 e 1912	2014 e 2021	1973 e 1980
phSe^a	2015	2052	2010	1919 e 1896	2010 e 2024	1969 e 1983
bzlSe^a	2015	2048	2007	1927 e 1908	2024 e 2026	1983 e 1985
phen^b	2022	2085	2022	1944 e 1920	2022 e 2009	1961 e 1949
tdz-qx^b	2050	2102	2039	1954 e 1936	2034 e 1936	1972 e 1960
sdz-qx^b	2044	2101	2038	1958 e 1930	2036 e 2025	1975 e 1964
dppz^b	2028	2086	2023	1930	2012 e 2003	1952 e 1943
pdppz^b	2033	2094	2031	1942 e 1923	2023 e 2013	1962 e 1953
dps-dzp^{b,z}	2033	2096	2033	1944 e 1913	2025 e 1913	1964 e 1955

^a funcional empregado ω b97x-D3.

^b funcional empregado B3LYP.

Em geral cálculos de otimização de estrutura são conduzidos sem aplicação de nenhum efeito de solvatação nem de estabilização de cargas por campos externos, ou seja, no vácuo. Desta forma é esperado que os resultados calculados sejam levemente distintos dos valores experimentais obtidos. Além disso, valores de propriedades eletrônicas são altamente dependentes do tipo de funcional adotado, sendo muitas vezes parametrizado para casos específicos. Por tal motivo, algum fator multiplicativo é adotado para corrigir os valores encontrados, sendo o mesmo dependente do funcional empregado, prática esta adotada por outros grupos de pesquisa para compostos tricarbonílicos de Mn.^{72,73}

Levando isto em consideração foram adotados os valores de 0,98 e 0,97 para os funcionais ω B97X-D3 e B3LYP respectivamente, o que remete a valores corrigidos muito

próximos dos experimentais. Além disso, para as fotoCORMs que possuem estruturas, foram encontrados desvios médio quadráticos muito pequenos ($\leq 5\%$) entre as coordenadas otimizadas e as coordenadas cristalográficas. Mostrando que os níveis de teoria empregados são suficiente para a descrição das estruturas, ao menos no estado fundamental.

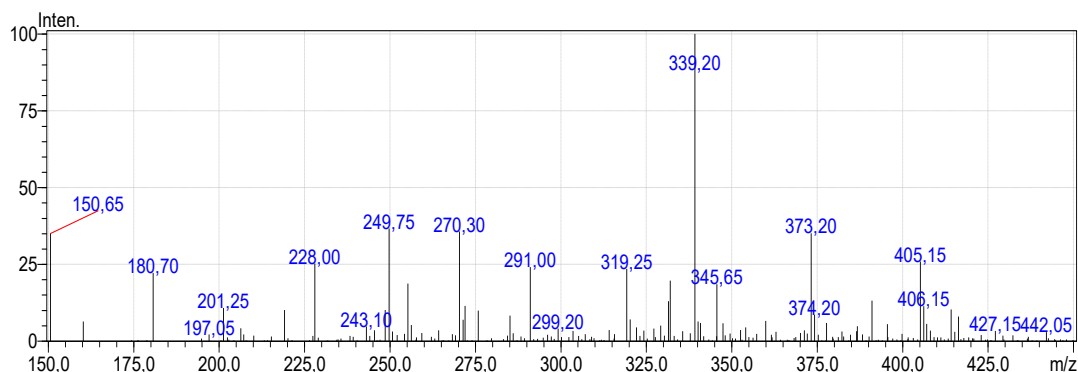
Após a constatação dos modos de coordenação, onde os ligantes adotam conformação bidentada, a pureza dos pós obtidos foi apurada via análise elementar de C, H e N. Os dados obtidos estão dispostos no Tabela 15 juntamente com os valores teóricos e pela análise apresentam percentuais dentro das margens de erro esperada, com bom grau de pureza (a qual também será analisada via ^1H NMR).

Tabela 15 – Comparativo entre os valores experimentais e teóricos da análise elementar de C, H e N para as fotoCORMs $[\text{Mn}(\text{L}_1(\text{CO})_3\text{Br})]$ sintetizadas.

L_1	$\text{C}_{\text{exp}} (\%)$	$\text{C}_{\text{teo}} (\%)$	$\text{H}_{\text{exp}} (\%)$	$\text{H}_{\text{teo}} (\%)$	$\text{N}_{\text{exp}} (\%)$	$\text{N}_{\text{teo}} (\%)$
phS	44,81	44,89	3,75	3,77	2,87	2,76
phSe	39,42	39,37	4,83	4,72	1,77	2,81
bzlSe	40,25	40,02	3,56	3,68	2,11	2,22
phen	44,89	45,14	1,87	2,02	7,15	7,02
tdz-qx	32,72	32,45	0,69	0,99	13,67	13,76
sdz-qx	28,87	29,10	1,01	0,89	12,82	12,34
dppz	49,62	50,33	1,41	2,01	11,45	11,18
pdppz	45,76	45,43	1,34	1,45	20,39	20,18
dps-dzpz	38,52	37,53	1,21	0,99	18,32	18,43

7.3.2 Espectrometria de Massas e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Após a caracterização dos compostos no estado sólido, estudos em solução foram conduzidos a fim de averiguar a estabilidade e o comportamento das fotoCORMs sintetizadas. Inicialmente todos os compostos foram analisados via ESI-MS, resultando em espectros com alto índice de fragmentação e com baixas intensidades globais dos fragmentos detectados, como demonstrado na Figura 95. Em nenhum dos casos foi possível aferir picos referentes às amostras.

Figura 95 – Espectro de ESI-MS obtido para o composto $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ 

Este resultado chama a atenção, já que espectros de MS para compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3]^+$ já publicados na literatura apresentam pequena fragmentação onde, em geral, o pico base é idêntico ao íon molecular.^{68,158} Mesmo que a fragmentação seja apreciável, as intensidades relativas dos picos mostra que compostos tricarbônico neutros são dificilmente ionizados, impedindo a visualização das fragmentações via MS. Além disso, estratégias de protonação da espécie com ácido fórmico, ou mesmo via aplicação de luz não permitiram a identificação dos íons moleculares.

Além disso, isto é um indício da estabilidade das fotoCORMs em CH_3CN (solvente empregado na análise), onde nem o monóxido de carbono nem o bromo coordenado ao centro metálico devem apresentar troca substancial com o solvente.

Devido à impossibilidade em realizar as medidas de MS, e como as fotoCORMs apresentam configuração d^6 spin baixo, os espectros de ^1H NMR foram obtidos e são apresentados nas Figuras 96-104. As atribuições dos sinais estão sumarizadas nos Tabelas 16 e 17.

As atribuições para o composto $[\text{Mn}(\text{bzISeK}^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ não foram realizadas devido as incertezas pela presença de acoplamentos secundários, acarretando em desdobramento dos sinais alifáticos ocasionados pelo alto grau de liberdade do ligante. Este comportamento pode ser observado na Figura 98. Já as atribuições do composto $[\text{Mn}(\text{pdppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ apresentou a supressão de dois sinais de ^1H , muito provavelmente relacionados aos hidrogênios terminais presentes na extremidade da quinoxalina e portanto não foi atribuído, Figura 103.

Figura 96 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{phS-}\kappa^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .

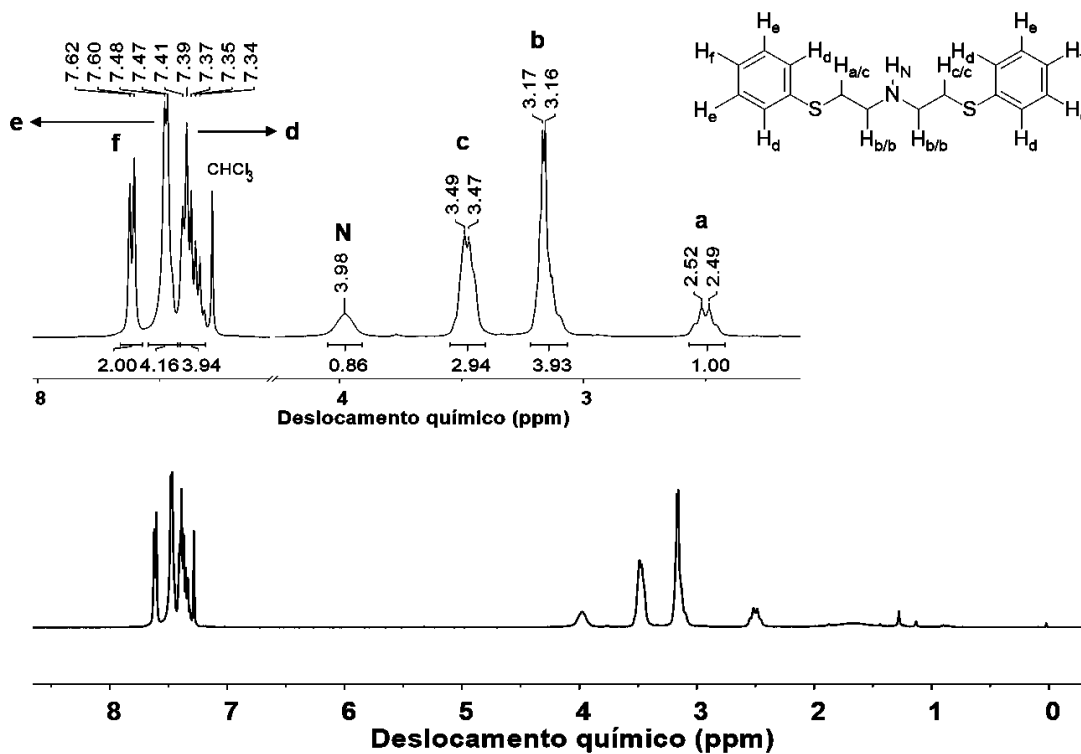


Figura 97 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{phSe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .

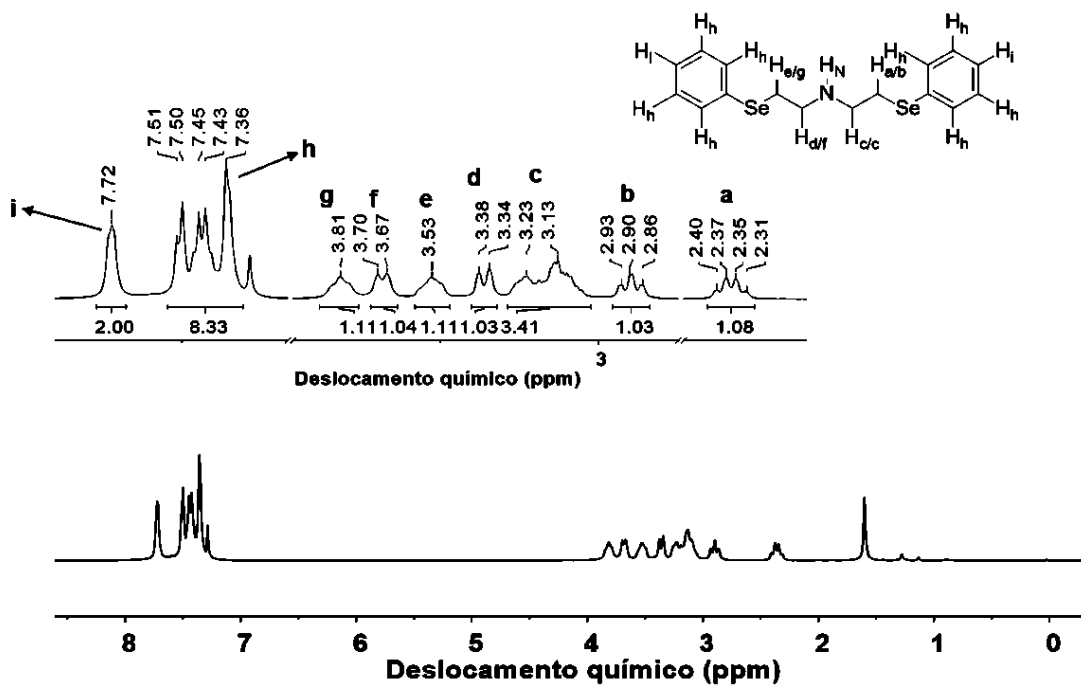


Figura 98 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{bzISe-}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .

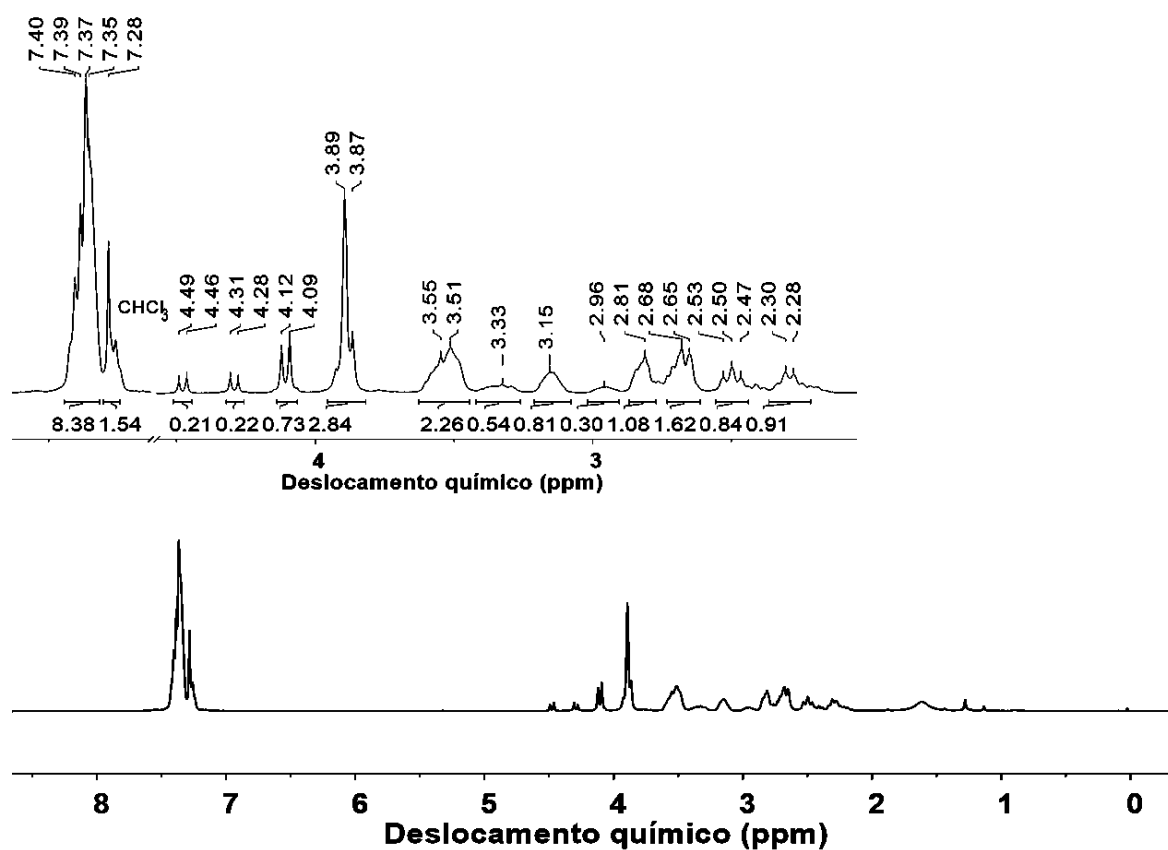


Figura 99 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .

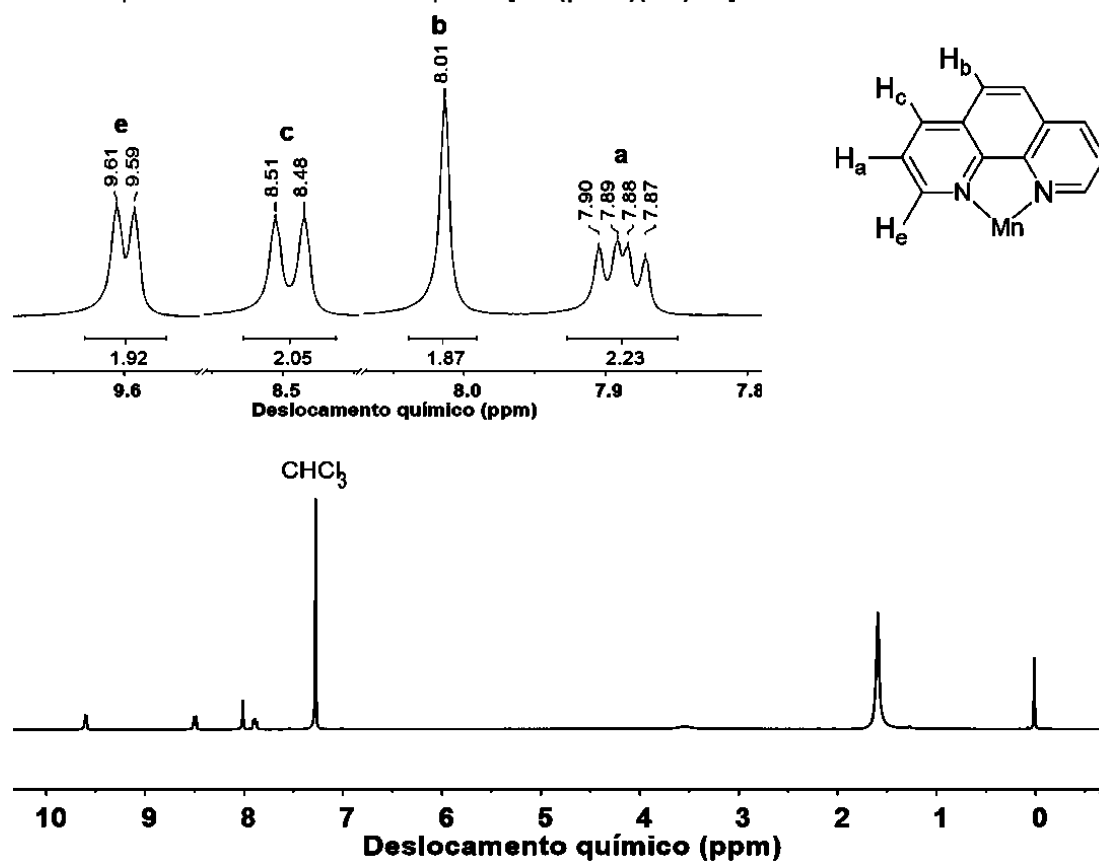


Figura 100 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{tdz-qx})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em DMSO-d^6 .

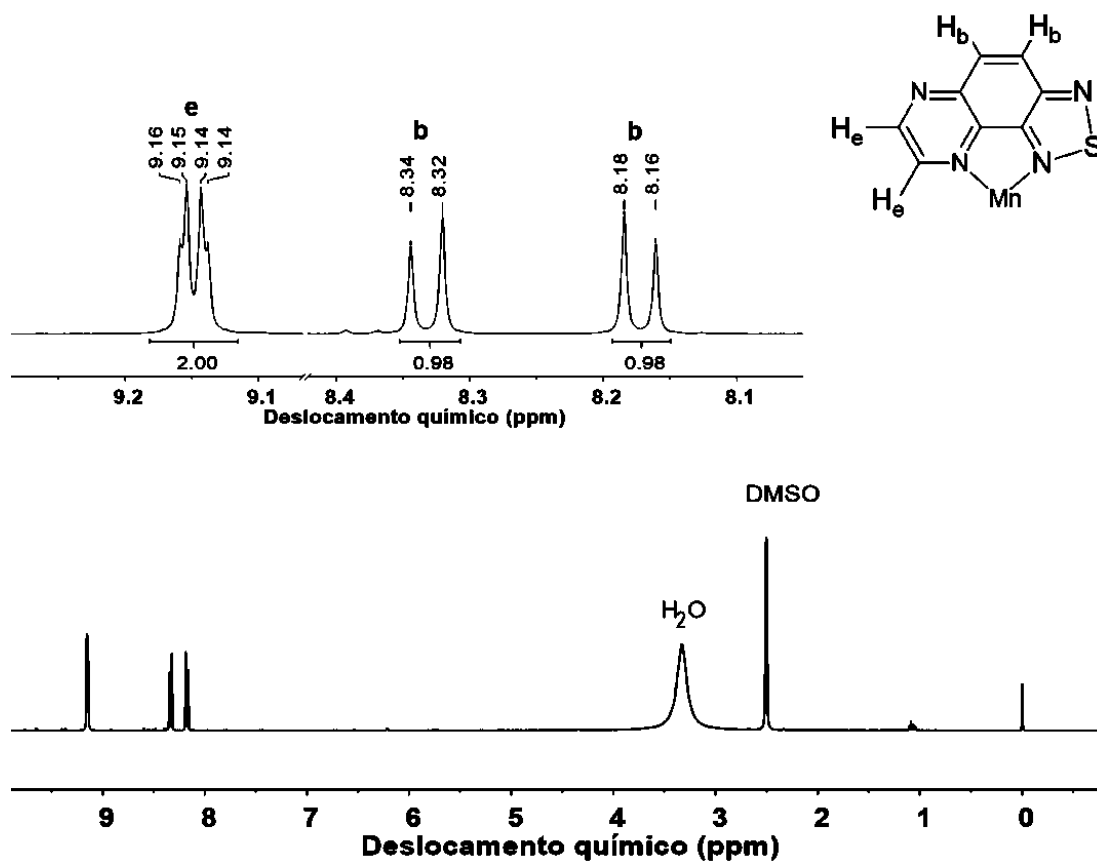


Figura 101 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{sdz-qx})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .

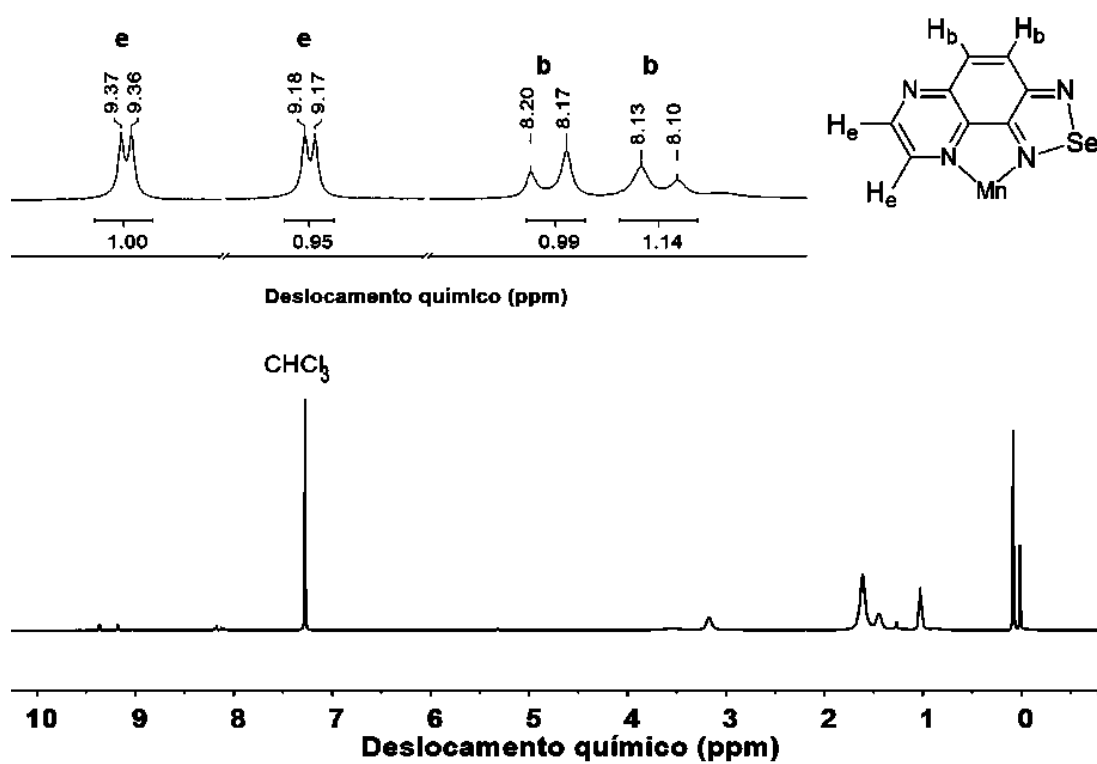


Figura 102 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{dppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em DMSO-d^6 .

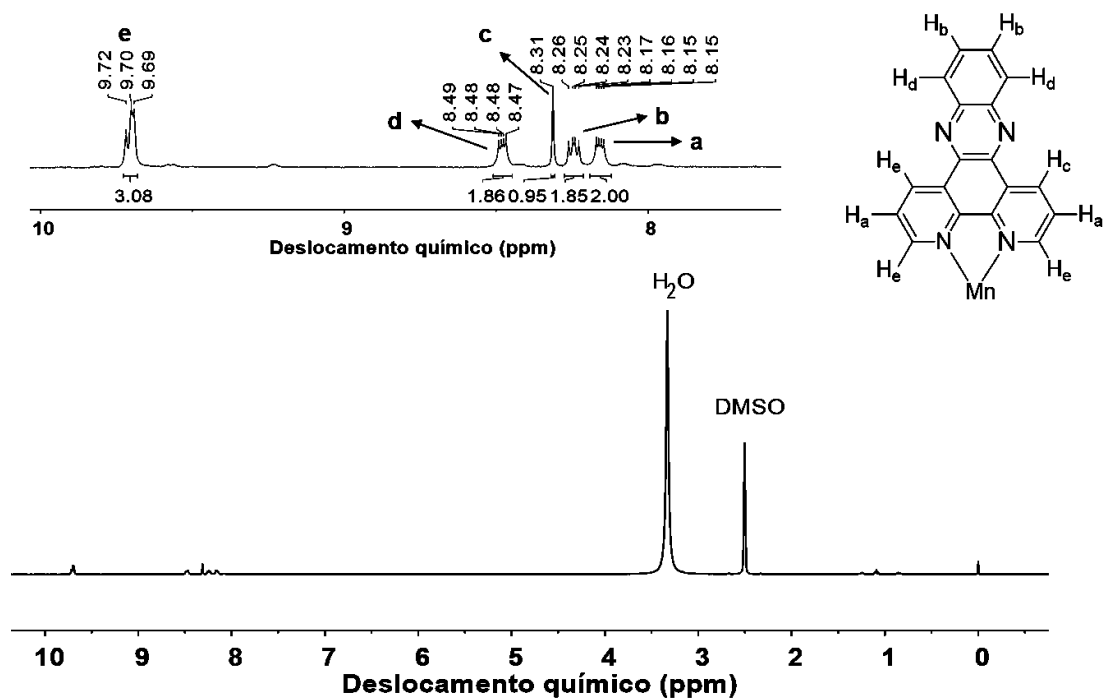


Figura 103 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{pdppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .

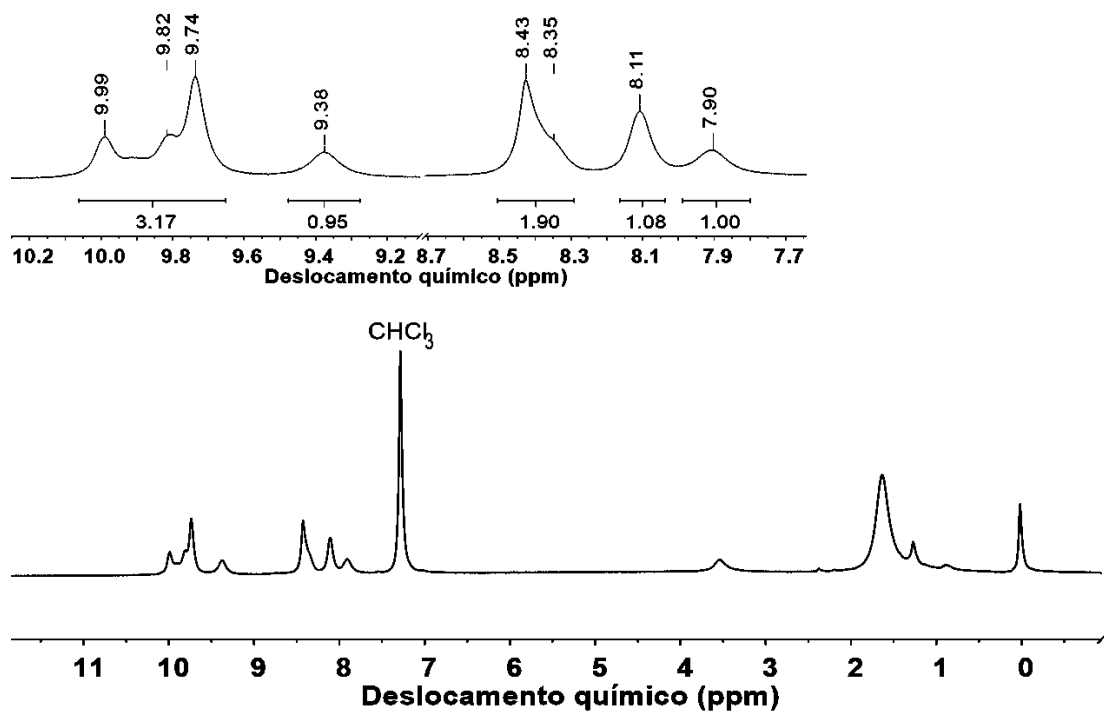
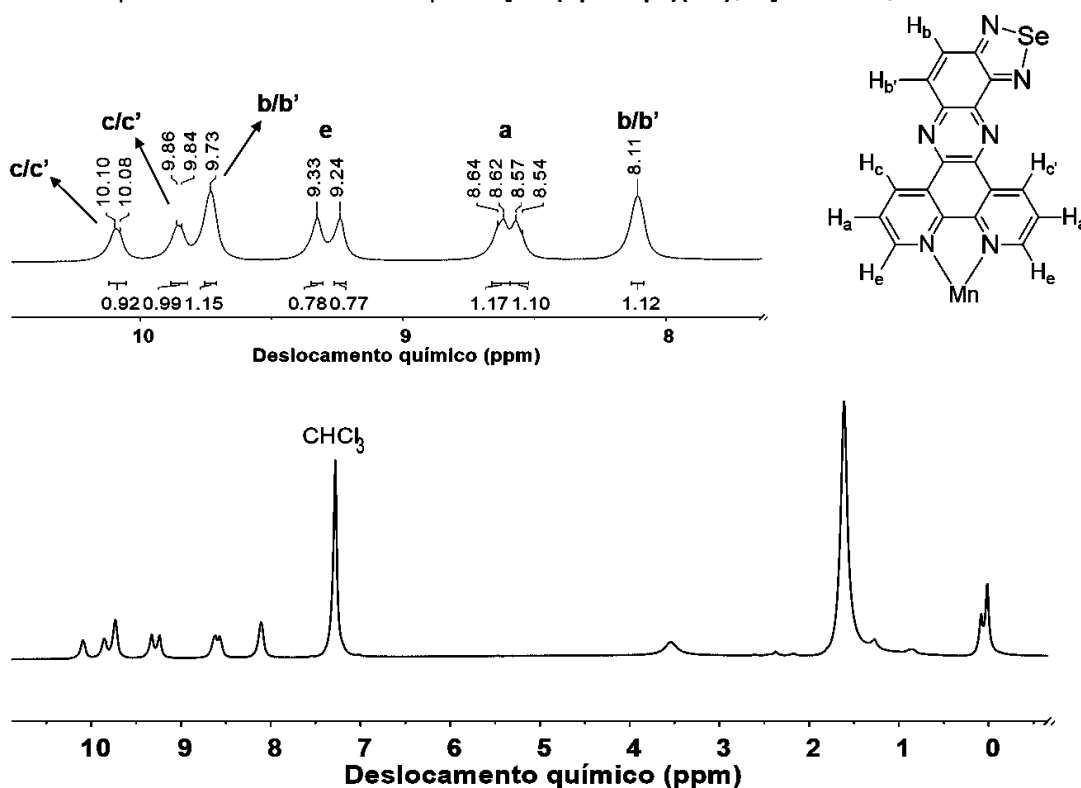


Figura 104 – Espectro de ^1H NMR do composto $[\text{Mn}(\text{dps-dzpz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CDCl_3 .Tabela 16 – Atribuições dos espectros de ^1H NMR das fotoCORMs contendo ligantes com grupos pendentes (valor médio de δ em ppm e J em Hz).

phS			phSe		
3,98 (s, 1H)	H_N	2,36 (q, 14,18, 1H)	H_a	3,68 (d, $J = 11,57$, 1H)	H_f
2,50 (d, $J = 12,11$, 1H)	H_a	2,90 (t, 13,50, 1H)	H_b	3,8 (m, 1H)	H_g
3,16 (d, $J = 4,28$, 4H)	H_b	3,18 (m, 2H)	H_c	7,45 (m, 8H)	H_h
3,50 (d, $J = 4,28$, 3H)	H_c	3,36 (d $J = 13,24$, 1H)	H_d	7,72 (s, 2H)	H_i
7,37 (m, $J = 14,22$, 4H)	H_d	3,53 (m, 1H)	H_e	-	-
7,47 (d, $J = 4,63$, 4H)	H_e	-	-	-	-
7,61 (d, $J = 7,61$, 2H)	H_f	-	-	-	-
bzISe					
2,29 (m, 1H)		3,15 (s, 0,8H)		4,30 (d, $J = 11,25$, 0,2H)	
2,50 (m, 1H)		3,33 (m, 0,5H)		4,48 (d, $J = 11,41$, 0,2H)	
2,67 (m, 2H)		3,53 (m, 2,2 H)		7,28 (m, 2H)	
2,81 (m, 1H)		3,88 (m, 2,8H)		7,38 (m, 8H)	
2,96 (s, 3H)		4,11 (d, $J = 11,79$, 0,7)		-	-

Tabela 17 – Atribuições dos espectros de ^1H NMR das fotoCORMs contendo ligantes heterociclo aromáticos (valor médio de δ em ppm e J em Hz).

phen¹⁵²		dppz	
7,89 (dd, $J = 8,16-5,07$, 2H)	H _a	8,16 (dd, $J = 6,34-3,24$, 2H)	H _a
8,01 (s, 2H)	H _b	8,24 (dd, $J = 7,85-5,40$, 2H)	H _b
8,50 (d, $J = 8,13$, 2H)	H _c	8,31 (s, 1H)	H _c
9,60 (d, $J = 5,05$ 2H)	H _e	8,48 (dd, $J = 6,18-3,51$, 2H)	H _d
-	-	9,70 (m, 3H)	H _e
tdz-qx		sdz-qx	
8,17 (d, $J = 9,48$, 1H)	H _b /H _{b'}	8,11 (d, $J = 9,65$, 1H)	H _b /H _{b'}
8,33 (d, $J = 9,49$, 1H)	H _b /H _{b'}	8,19 (d, $J = 9,56$, 1H)	H _b /H _{b'}
9,15 (m, 2H)	H _e /H _{e'}	9,18 (d, $J = 2,69$, 1H)	H _e /H _{e'}
		9,37 (d, $J = 2,67$, 1H)	H _e /H _{e'}
pdppz		dps-dzpz	
8,11 (s, 1H)		7,90 (s, 1H)	H _a /H _{a'}
8,56(d, $J = 8,56$, 2H)		8,11 (s, 1H)	H _b /H _{b'}
9,24 (s, 1H)		8,43 (s, 2H)	H _c /H _{c'}
9,33 (s, 1H)		9,38 (s, 1H)	H _d /H _{d'}
9,73 (s, 1H)		9,85 (m, 3H)	H _e /H _{e'}
9,85 (s, 1H)		-	-
10,10 (s, 1H)		-	-

Pelas atribuições é possível perceber que todos os sinais apresentaram graus de pureza adequado, reforçando os resultados encontrados para o estado sólido, via IR e análise elemental. Ainda assim, dois fatores podem ser destacados: (i) os deslocamentos químicos e (ii) número relativo de sinais.

Ao se comparar os deslocamentos dos sinais de ^1H NMR das fotoCORMs e dos ligantes, é perceptível um deslocamento para campos mais baixos. Este comportamento era esperado uma vez que o centro metálico atua recebendo pares de elétrons dos ligantes. Este efeito aumenta o grau de deslocalização, diminuindo a densidade eletrônica ao redor dos núcleos de hidrogênio, o que provoca uma diminuição do efeito de blindagem eletrônica sobre os spins nucleares, aumentando os deslocamentos químicos.

Em termos de quantidade de sinais, os compostos contendo heterociclo aromáticos mantêm o número de picos, apresentando desdobramentos semelhantes aos dos ligantes. As exceções a este comportamento são os compostos mais conjugados ($L_1 = \text{pdppz}$ e dps-dzpz), os quais apresentam maior alargamento dos sinais e conseqüentemente menor resolução, o que pode estar atrelado à presença de um pequeno percentual de espécies paramagnéticas oriundas da oxidação do centro metálico.

Já as fotoCORMs derivadas de ligantes contendo grupos pendentes, apresentaram maior desdobramento do número de sinais (em relação aos ligantes livres). Este comportamento pode ser racionalizado ao levar-se em consideração o modo de coordenação dos ligantes. Como já destacado nas caracterizações no estado sólido, esta classe de compostos apresenta a conformação $[\text{Mn}(L_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, com o ligante adotando conformação bidentada, impondo restrições geométricas sobre o ligante, desdobrando o número de sinais dos carbonos alifáticos. Além disso, o alto grau de liberdade do braço pendente possibilita que diferentes conformações sejam adotadas (ao menos em solução), o que faz com que algumas integrais tenham valores fracionados, comportamento evidente para o composto $[\text{Mn}(\text{bzISe}-\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$.

Não obstante, pelo número de sinais, pelos deslocamentos dos valores de δ dos sinais atribuídos aos ligantes para campos mais baixos e da manutenção dos valores de δ dos sinais de solvente residual ($\delta_{\text{CHCl}_3} = 7,26$; $\delta_{\text{DMSO}} = 2,50$; $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 3,33$ ppm), estima-se que nenhum dos compostos tenha trocado o bromo coordenado por moléculas de solvente presentes no meio (DMSO ou H_2O), dessa forma mantendo as estruturas propostas no estado sólido.

7.3.3 Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível

Após a averiguação dos graus de pureza dos MCC em solução, e como grande parte deste trabalho necessita da correta avaliação do comportamento das espécies nos estados fundamental e excitado, os espectros de absorção das fotoCORMs foram averiguados. A fim de minimizar influências do solvente, optou-se pelo uso de solvente não coordenante (CH_2Cl_2).

De forma similar à caracterização via UV-vis dos ligantes, os compostos foram divididos em três grupos, sendo o primeiro composto pelos ligantes contendo grupos pendentes (phS , phSe e bzISe), o segundo contendo os ligantes heterociclo aromáticos phen ,

tdz-qx e **sdz-qx**, enquanto o terceiro grupo é formado pelas fotoCORMs contendo os ligantes estendidos **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**.

Para auxiliar nas discussões dos espectros de absorção, foram realizadas correlações teóricas empregando TD-DFT. A fim de demonstrar que o nível de teoria empregado é suficiente para a descrição das transições permitidas, os orbitais representativos das principais transições eletrônicas foram renderizados, permitindo uma melhor atribuição das bandas de absorção.

Para as fotoCORMs derivadas de ligantes contendo grupos pendentes, observa-se bandas na região entre 450 a 350 nm atribuídas à MLCT, proveniente dos orbitais π_{M-CO} e p_{Br} para orbitais π^*_{lig} , os quais estão centralizados principalmente nos anéis aromáticos e calcogênicos, com participação dos orbitais HOMO-1/LUMO+1 e HOMO-2/LUMO+1. A Figura 105 mostra o espectro de absorção para esta série de compostos, já a Figura 106 mostra os orbitais com maior contribuição da MLCT.

Figura 105 – Espectros de absorção ($\epsilon \times 10^{-3}$) para as fotoCOMRs $[Mn(L_1)(CO)_3Br]$, sendo $L_1 = \text{phS}$, phSe ou bzISe .

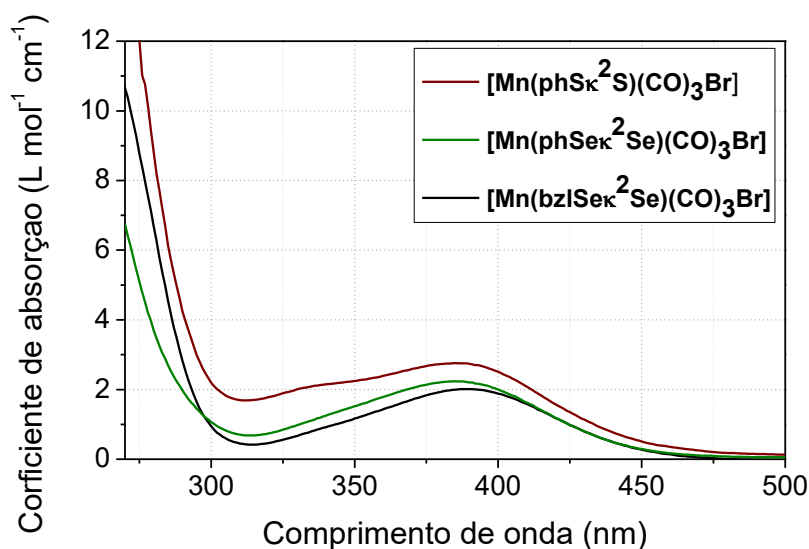
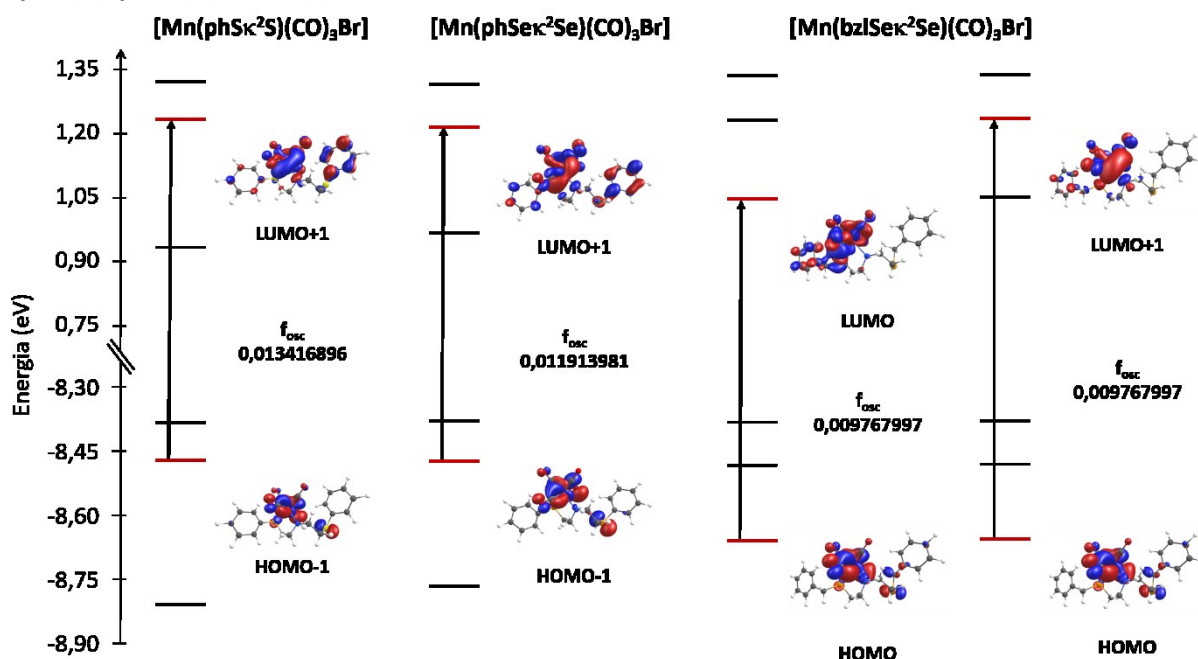


Figura 106 – Principais bandas atribuídas à MLCT para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe ou bzISe (a) e sobreposição entre os espectros experimental e calculado para as espécies com $\text{L}_1 = \text{phS}$ (b), phSe (c); bzISe (d).



Em relação aos deslocamentos, percebe-se que nem a troca de S por Se, nem a adição do espaçador metileno provocou deslocamentos batocrômicos proeminentes das bandas (Tabela 18), comportamento este já esperado levando em consideração as energias dos LUMOs dos ligantes, apresentada nas seções 7.2.3 e 7.2.4. Os resultados indicam que o aumento da maciez dos ligantes não alterou o caráter receptor do ligante L_1 . Além disso, os valores encontrados de λ_{max} da MLCT são compatíveis com valores já encontrados na literatura para compostos com o arquétipo estrutural $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3]^+$.^{100,132}

Tabela 18 – Atribuição da principal transição eletrônica para os compostos contendo ligante com grupos pendentes.

L_1	λ_{exp} (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{calc} (nm)	f_{osc}	Estado	Atribuição
phS	385	2757	403	0,0134	S_2	MLCT $\pi^*_{\text{ph-S}} \leftarrow \pi_{d-\text{CO}}$
phSe	385	2235	401	0,0119	S_2	MLCT $\pi^*_{\text{ph-Se}} \leftarrow \pi_{d-\text{CO}}$
bzISe	388	2014	402	0,0097	S_2	MLCT $\pi^*_{\text{bzI-Se}} \leftarrow \pi_{d-\text{CO}}$

Já em relação ao coeficiente de absorção, nota-se que há diminuição do valor com o aumento do raio atômico do ligante, onde os valores de ϵ apresentam a seguinte ordem **phS**

> **phSe** \approx **bzlSe** (Tabela 18). Mesmo que nestes casos haja diferença na simetria entre as funções de onda inicial (ψ_i) e final (ψ_f), o aumento do raio iônico do calcogênio deve reduzir a sobreposição entre ψ_i e ψ_f . Vale lembrar que a diminuição na sobreposição das funções entre os estados S_0 e S_n deve estar associado com o incremento da massa atômica, a qual deve tornar a aproximação BO inválida. Matematicamente este efeito causa uma diminuição no valor da integral do momento de transição (Eq. 23), sendo refletida diretamente nos valores de ε encontrados nesta série.

Já a análise dos orbitais que participam das transições permitidas para as fotoCORMs derivadas de ligantes heterociclo aromáticos, mostra que os orbitais das bandas MLCT envolvem orbitais π_{M-CO} e p_{Br} para orbitais π^*_{lig} . Além disso é possível destacar que: (i) há grande contribuição dos heteroátomos (S ou Se) nos orbitais S_n (com $n > 0$), (ii) os orbitais S_n (com $n > 0$) apresentam alto grau de deslocalização eletrônica. Novamente ambas as características eram previstas levando em consideração as energias e as contribuições dos orbitais dos ligantes livres apresentadas nas seções 7.2.3 e 7.2.4.

Tentativas em simular o espectro de absorção calculado, empregando as transições eletrônicas obtidas via TD-DFT se mostraram pouco plausíveis, uma vez que a força dos osciladores calculados para as transições pertinentes às MLCTs está fora do desejado, dificultando a sobreposição dos espectros. Mesmo a utilização de outros funcionais como PBE0, B3LYP e ω B97X-D3 (que já foram empregados para outros compostos do grupo) mostraram baixa correlação, ou da energia das excitações, ou da força do oscilador, portanto neste caso o funcional B2PLYP foi escolhido, mostrando boa correlação entre as energias calculadas e experimental das excitações permitidas por spin. A Figura 107 mostra os espectros de absorção, já as Figuras 108 e 109 mostram os orbitais com maior contribuição da MLCT.

Figura 107 – Espectros de absorção ($\epsilon \times 10^{-3}$) para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen}$, **tdz-qx**, **sdz-qx**, **dppz**, **pdppz** e **dpz-dzpz**.

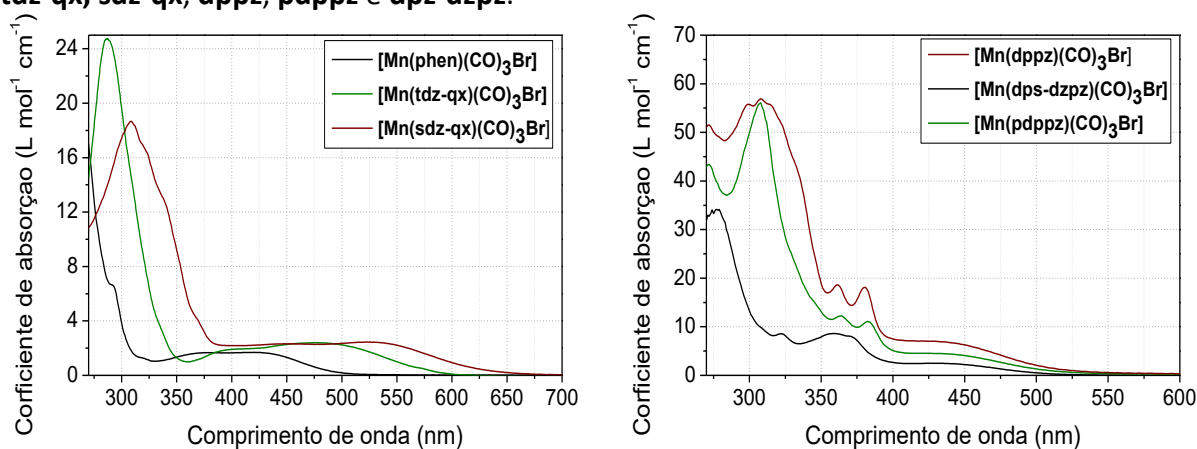


Figura 108 – Principais bandas atribuídas à MLCT para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen}$, **tdz-qx** ou **sdz-qx** (a) e sobreposição entre os espectros experimental e calculado para as espécies com $\text{L}_1 = \text{phen}$ (b), **tdz-qx** (c); **sdz-qx** (d).

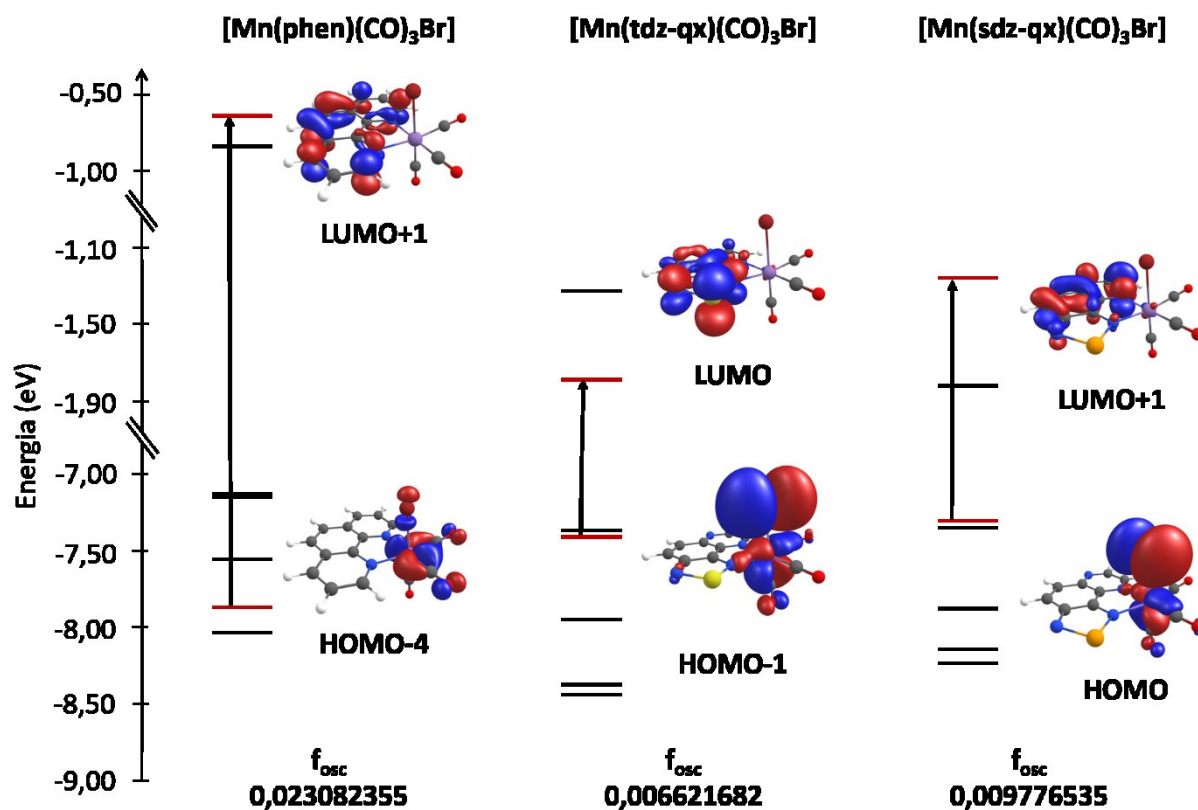
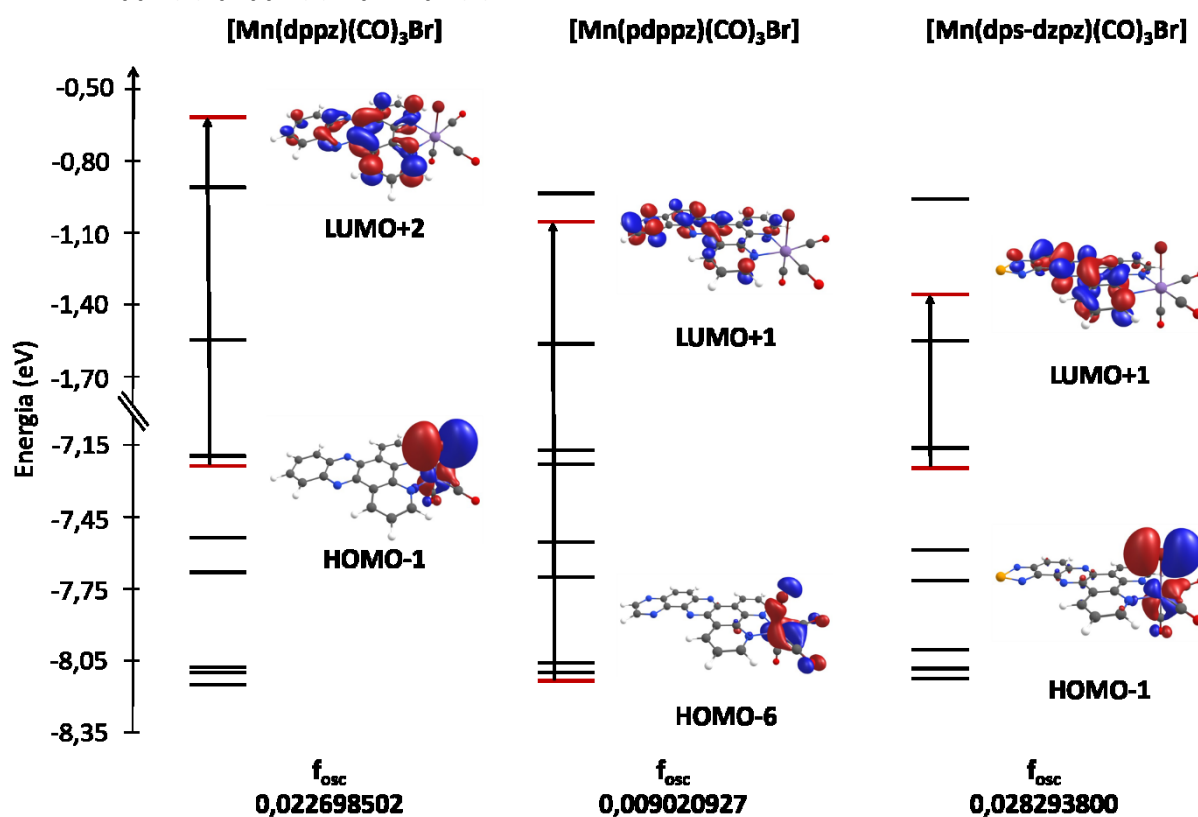


Figura 109 – Principais bandas atribuídas à MLCT para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{dppz}$, **pdppz** ou **dps-dzpz** (a) e sobreposição entre os espectros experimental e calculado para as espécies com $\text{L}_1 = \text{dppz}$ (b), **pdppz** (c); **dps-dzpz** (d).



De forma geral é possível perceber que, nestes casos, o uso de ligantes heterociclos com a adição de átomos pesados (S ou Se) acaba sendo mais efetivo para provocar deslocamentos batocrômicos da MLCT das fotoCOMRs, o que pode ser observado pelos valores de λ_{max} da série de compostos contendo os ligantes **phen**, **tdz-qx** e **sdz-qx**, apresentados no Tabela 19.

Além disso, o incremento do número de anéis fusionados provoca um valor limite com o aumento da conjugação do ligante, sendo que do **dppz** para o **pdppz** não houve deslocamento significativo da MLCT. Outrossim, a adição de um átomo pesado na região terminal do heterociclo (**dps-dzpz**), não influenciou nos deslocamentos do λ_{max} da MLCT, fato este que corrobora a afirmação acima e pode ser observada pelos valores dispostos no Tabela 19. Ambos os efeitos eram esperados levando em consideração os resultados apresentados para os ligantes livres e discutidos na seção anterior (7.2.3 e 7.2.4). Estes efeitos estão associados tanto com o caráter receptor dos heteroátomos adicionados, quanto com o grau de deslocalização eletrônica.

Tabela 19 – Atribuição da MLCT com maior deslocamento batocrômico para os compostos derivados de heterociclo aromáticos.

L_1	λ_{exp} (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{calc} (nm)	f_{osc}	Estado	Atribuição
phen	420	1680	425,9	0,0230	S ₃	MLCT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO}$
	366	1605	354,4	0,0027	S ₇	CT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO-L1}$
tdz-qx	482	2381	492,3	0,0014	S ₃	MLCT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO}$
	389	1785	387,6	0,0344	S ₆	CT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO-L1}$
sdz-qx	536	1399	515,6	0,0097	S ₂	MLCT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO}$
dppz	439	2433	431,4	0,0226	S ₇	MLCT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO}$
	370	8041	387,8	0,0045	S ₁₂	CT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO-L1}$
pdppz	443	4308	433	0,0090	S ₇	MLCT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO}$
	383	11053	384,1	0,0786	S ₁₄	CT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO-L1}$
dps-dzpz	444	6609	440,1	0,0043	S ₃	MLCT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO}$
	380	18127	383,6	0,0114	S ₁₆	CT $\pi^*_{L1} \leftarrow \pi_{d-CO-L1}$

7.3.4 Estudos Eletroquímicos

Compostos organometálicos tricarbonílicos apresentam tendência a possuir potenciais de oxidação extremamente positivos, devido à baixa densidade eletrônica no metal conferida pelas retroligações com as carbonilas, dificultando o processo de oxidação $Mn^I \rightarrow Mn^{II}$, como pode ser observado pelos voltamogramas.^{68,79}

É interessante ressaltar que a oxidação do Mn^I para Mn^{II} acarreta mudanças estruturais dos compostos estudados. De forma similar ao proposto pelo grupo de Kurz,^{98,99} a mudança dos estados de oxidação induzida via aplicação de potencial deve forçar a dissociação de CO com subsequente substituição dos CO remanescentes por solvente e/ou dimerização. Esta característica influencia de forma significativa a reversibilidade dos processos, como pode ser observado nas Figuras 110-112.

Figura 110 – Voltamogramas para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phS}, \text{phSe}, \text{bzISe}$ em CH_2Cl_2 , $[\text{C}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TBAPF}_6] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de trabalho carbono vítreo e referência Ag/AgCl , potencial vs Fc/Fc^+ .

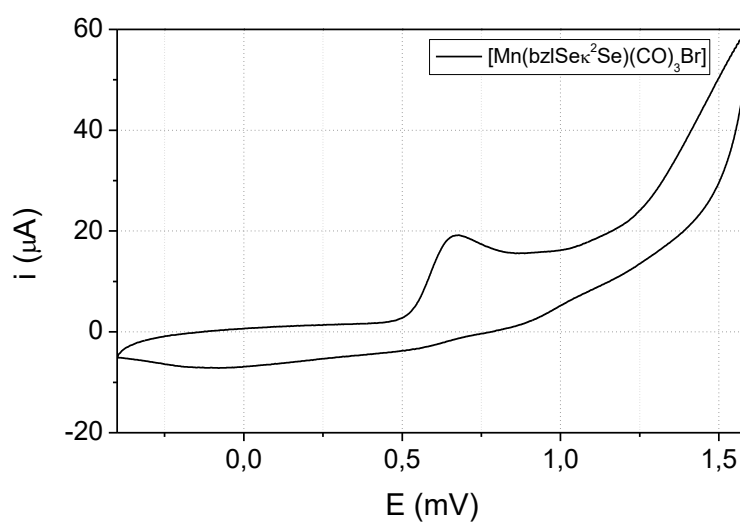
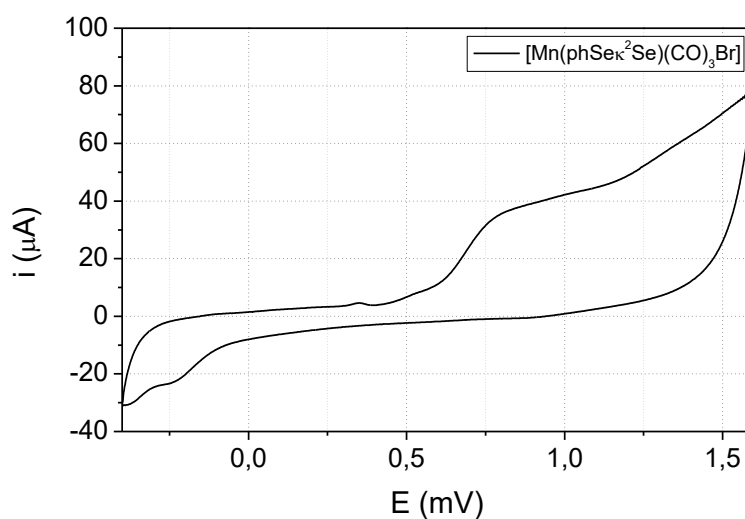
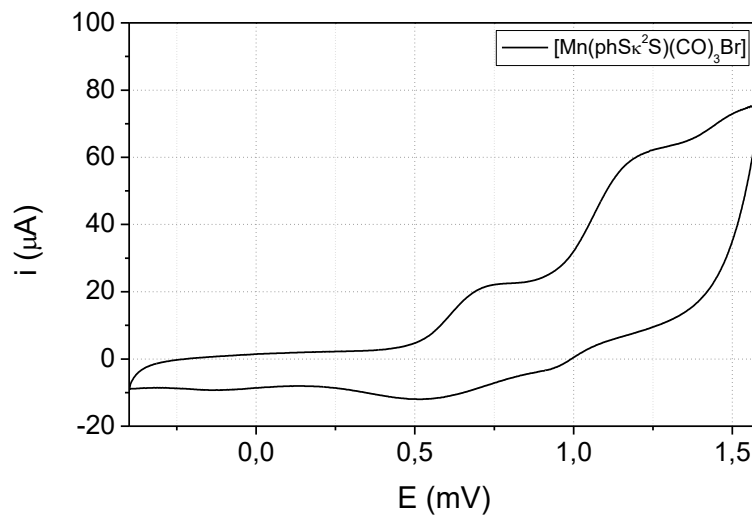


Figura 111 – Voltamogramas para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen, tdz-qx, sdz-qx}$, em CH_2Cl_2 , $[\text{C}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TBAPF}_6] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de trabalho carbono vítreo e referência Ag/AgCl , potencial vs Fc/Fc^+ .

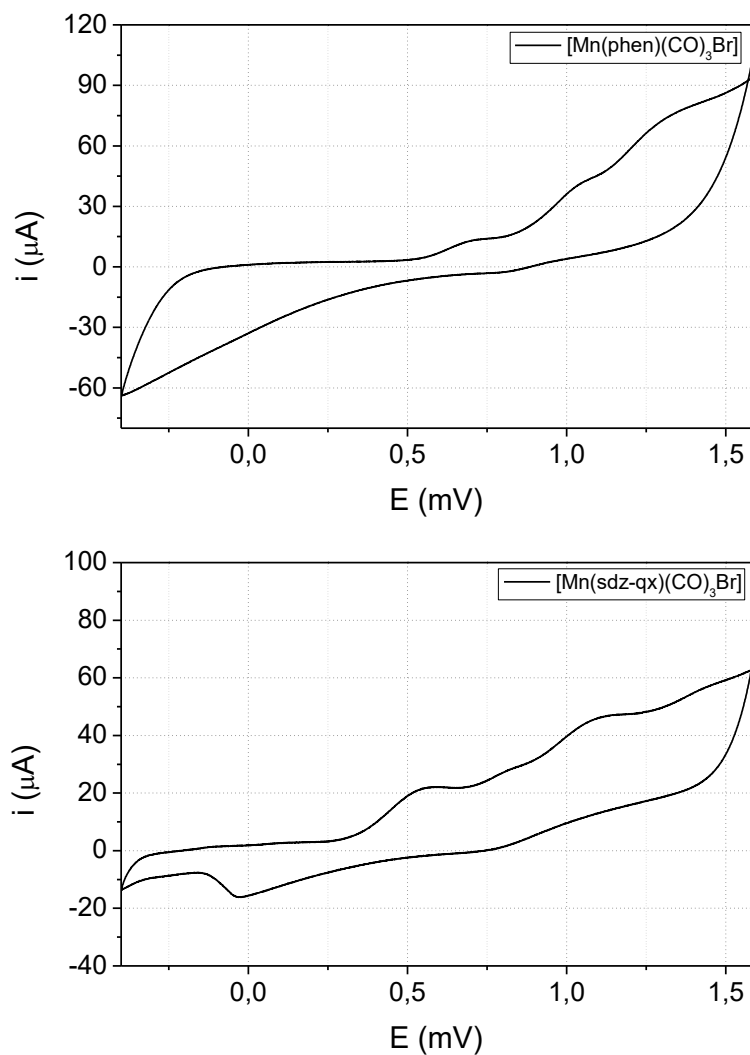
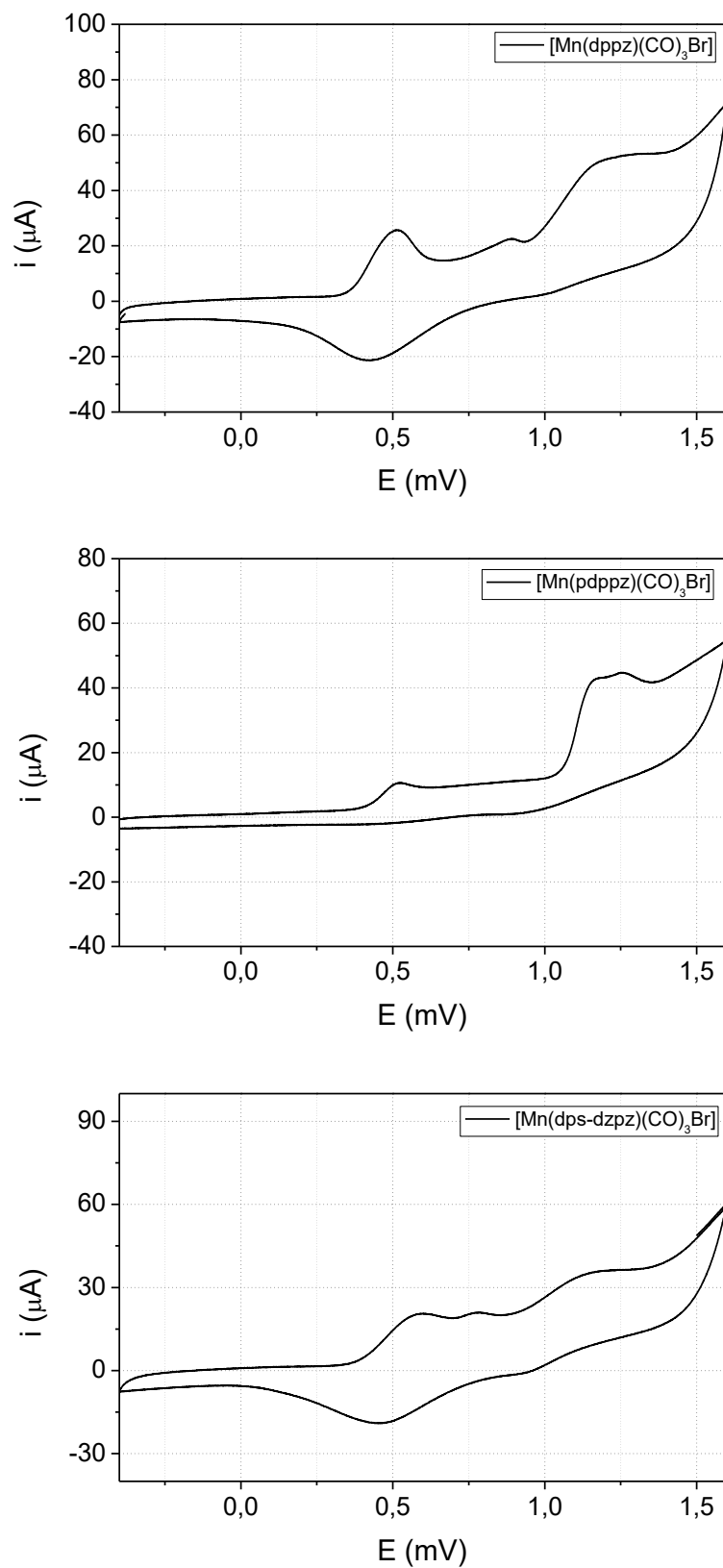


Figura 112 – Voltamogramas para as fotoCOMRs $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz , em CH_2Cl_2 , $[\text{C}] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TBAPF}_6] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de trabalho carbono vítreo e referência Ag/AgCl , potencial vs Fc/Fc^+ .



Todos os compostos apresentaram forte dependência da intensidade dos sinais com o número de varreduras, apresentando supressão rápida das ondas referentes aos processos de oxidação $Mn^I \rightarrow Mn^{II}$, atribuído ao primeiro processo mais deslocado catodicamente.

Uma vez que os voltamogramas foram obtidos em solvente não coordenante, é esperado que ao longo do processo, a espécie inicial seja oxidada, já que não existe espécie coordenante disponível no meio, fazendo com que os processos sejam rapidamente suprimidos, diminuindo a intensidade dos sinais.

A análise dos potenciais (Tabela 20) mostrou que os potenciais dos compostos contendo grupos pendentes (**phS**, **phSe** e **bzISe**) apresentam potenciais muito próximos, indo ao encontro dos resultados já discutidos levando em consideração tanto os deslocamentos batocrômicos quanto as energias dos HOMO dos ligantes discutidos anteriormente (seção 7.2.3 e 7.2.4).

Já os potenciais referentes aos ligantes heteroaromáticos mostraram que nem a adição de calcogêneos nem o incremento do número de anéis fusionados alterou de forma significativa os potenciais, comportamento este que chama a atenção levando em consideração que há diferenças significativas nas energias do HOMO dos ligantes entre os elementos desta série (variação de 0,28 eV). Contudo, como será mostrado na próxima seção, a energia do HOMO das fotoCORMs sofre pouca variação entre os elementos da série, ou melhor, os complexos possuem pouca sensibilidade ao HOMO (fazendo com que os processo de oxidação $Mn^I \rightarrow Mn^{II}$ sejam muito próximos e afetem pouco os deslocamentos da MLCT).

O único composto que foge a esta tendência é **[Mn(phen)(CO)₃Br]**, o qual apresenta potencial de oxidação sensivelmente mais alto, fato corroborado pelos resultados apresentados de HOMO das MCCs na próxima seção. Isto indica que após a coordenação o ligante **L₁** afeta pouco a estabilização do HOMO, sendo que a principal contribuição sobre estes orbitais reside no ligante auxiliar **L₂ = Br**, resultado coerente com os orbitais de fronteira que participam da MLCT.

Tabela 20 – Comparativo entre os deslocamentos batocrômicos e os potenciais referente ao processo $Mn^I \rightarrow Mn^{II}$ para as fotoCORMs sintetizadas neste trabalho.

L_1	λ_{max} (nm)	E_{ox} (V)	HOMO (eV) ^a	L_1	λ_{max} (nm)	E_{ox} (V)	HOMO (eV) ^a
phS	385	0,71	-4,85	tdz-qx	482	0,49	-4,63
phSe	385	0,77	-5,92	sdz-qx	536	0,51	-4,65
bzISe	388	0,66	-4,80	pdppz	443	0,50	-4,64
phen	420	0,70	-4,84	dps-dzpz	444	0,55	-4,69
dppz	439	0,51	-4,65	-	-	-	-

^aHOMO = - ($E_{ox}+4,14$) eV

O segundo processo observado nos voltamogramas em potenciais mais anódicos pode ser explicado por analogia ao mecanismo proposto,^{68,98,99} após a liberação total do monóxido de carbono os compostos sofrem um segundo processo de oxidação, $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ associado a dimerização dos compostos organometálicos.

Além do possível processo de dimerização, os compostos podem apresentar processos secundários que podem ser observados para potenciais acima de 1,0 V. Uma das explicações para esses processos reside nas possíveis alterações conformacionais que compostos tricarbônicos de Mn^I podem sofrer, como alterações da forma de coordenação do ligante entre facial e meridional. Outra possibilidade para o aparecimento de processos adicionais são as possíveis alterações entre os estados de spin baixo e spin alto após o início da liberação de CO. Processos de oxidação do ligante foram descartados pois, em geral ligantes semelhantes apresentam potenciais de oxidação deslocados catodicamente.¹⁵²

7.3.5 Estudos Computacionais

Como parte da proposta deste trabalho está em relacionar as propriedades dos ligantes livres na predição dos deslocamentos da MLCT, os orbitais de fronteira das fotoCORMs foram analisados e as energias dos mesmos estão apresentadas na Figura 111, já o *gap* de energia é apresentado na Figura 112. Como pode ser observado em ambas as Figuras o comportamento geral dos das predições teóricas das fotoCORMs segue a mesma linha de tendência dos resultados apresentados para os ligantes livres. Isto mostra que o principal fator que deve ser modulado para o deslocamento da MLCT das fotoCORMs deve ser o caráter receptor do ligante, traduzido fisicamente pela energia do LUMO.

Figura 113 – Comparativo entre as energias dos HOMOs (esquerda) e LUMOs (direita), dos ligantes e fotoCORMs empregados neste trabalho.

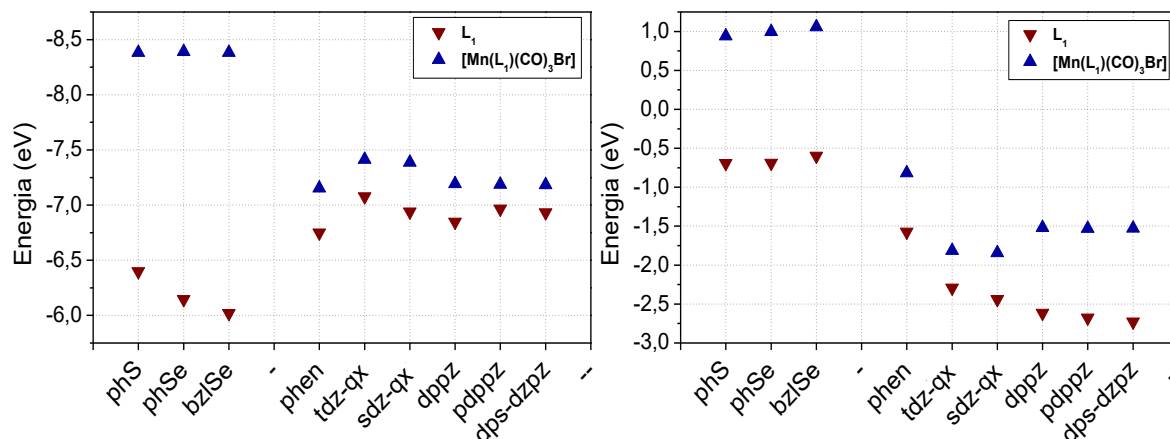
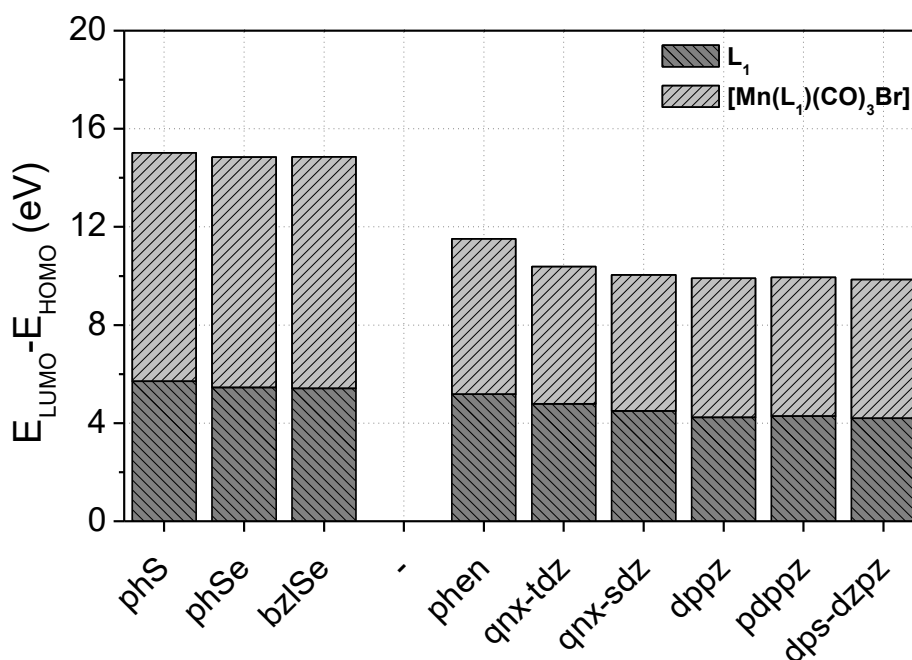


Figura 114 – Diferença de energia entre os orbitais de fronteira das fotoCORMs empregadas neste trabalho, cálculos via TD-DFT, com os funcionais ω B97x-D3 e B3LYP, função de base ZORA-def2-TZVP.

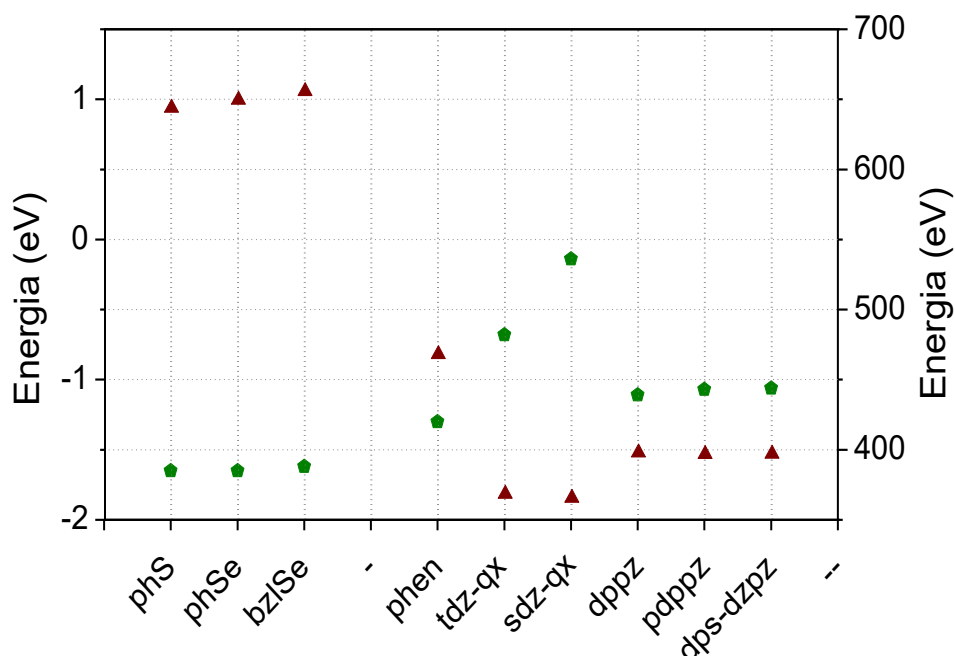


Pelos valores encontrados, pode-se perceber que há um incremento tanto na energia do HOMO quanto do LUMO dos orbitais entre a fotoCORM e o ligante livre, ainda assim, dois fatores chamam a atenção: (i) pouca variação na energia do HOMO quando $L_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe e (ii) incremento significativo da energia do LUMO quando $L_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz .

Particularmente estes resultados mostram que os ligantes phS , phSe e bzISe pouco contribuem para a energia do HOMO das fotoCORMs, fato este que pode ser observado pelo

recorte dos orbitais da MLCT, que mostram pequena contribuição do ligante. Já o incremento das energias do LUMO mostra que o aumento do número de anéis fusionados reforça a ideia de um valor limite sobre o caráter receptor do ligante. Ainda assim, frente ao análogo **phen**, é perceptível que a extensão do ligante contribui para o deslocamento da MLCT. Estas tendências ficam mais claras ao comparar a energia dos LUMOs das fotoCORMs com os valores encontrados para o λ_{\max} (Figura 113).

Figura 115 – Comparativo entre as energias dos LUMOs e o valor encontrado para o λ_{\max} das fotoCORMs empregadas neste trabalho, cálculos via TD-DFT, com os funcionais ω b97x-D3 e B3LYP, função de base ZORA-def2-TZVP.



De forma geral, a adição de heteroátomos é mais eficiente frente ao incremento do número de anéis, que acaba contribuindo muito pouco para o deslocamento da MLCT, ambos os resultados são corroborados pelos espectros de absorção. Tais resultados vão ao encontro do modelo DA adotado e mostra que as correlações teóricas dos ligantes podem ser usadas a fim de prever o comportamento das MCCs sintetizadas com sucesso ao menos no que tange os deslocamentos batocrômicos.

8 ESTUDOS DA ATIVIDADE DE FOTODISSOCIAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO DOS COMPOSTOS DERIVADOS DE LIGANTES CONTENDO GRUPOS PENDENTES

8.1 ESTABILIDADE EM SOLUÇÃO

Os três compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe ou bzISe , tiveram a atividade de fotodissociação de monóxido de carbono avaliada em dois solventes, um coordenante (CH_3CN) e um solvente não coordenante (CH_2Cl_2). A fim de averiguar se os compostos sofrem algum tipo de dissociação induzida por solvente, tanto as MLCTs quanto os estiramentos ν_{CO} foram monitorados ao longo do tempo.

Além da dissociação de CO, esta série de compostos também foi avaliada quanto à estabilidade da estrutura obtida no estado sólido, ou seja, se ocorre a troca do bromo coordenado por alguma molécula presente no meio. Do ponto de vista de aplicação, a troca do bromo coordenado tanto por uma molécula de solvente quanto pela coordenação do braço pendente (formando compostos do tipo κ^3), mudariam de forma considerável as propriedades de fotoliberação. Este processo desencadearia três consequências básicas: (i) os compostos se tornariam catiônicos; (ii) acarretaria em modificações do ν_{CO} ; e (iii) haveria deslocamento hipsocrômico das MLCTs.

Se esta troca na esfera primária de coordenação ocorrer, a mesma deve deslocar de forma significativa tanto a banda de transferência de carga quanto os estiramentos das ligações C-O, uma vez que há a substituição de um ligante com características doadoras por ligantes com características receptoras. Particularmente, a troca de bromo por CH_3CN na esfera primária de coordenação já foi reportada, mostrando que ocorre incremento de 20 cm^{-1} para o ν_{CO} simétrico enquanto que as MLCTs são deslocadas hipsocromicamente em torno de 100 nm .⁶¹ Um exemplo deste comportamento são os compostos $[\text{Mn}(\text{qmtpm})(\text{CO})_3(\text{L}_2)]$, sendo $\text{L}_2 = \text{Br}$ ou CH_3CN (qmtpm = 2-quinolina-N-(2'-metiltiofenil)metilenoimina). Neste caso, a troca do bromo por CH_3CN desloca o valor do ν_{CO} simétrico de 2021 para 2043 cm^{-1} já a MLCT é alterada de 535 para 435 nm .^{79,159}

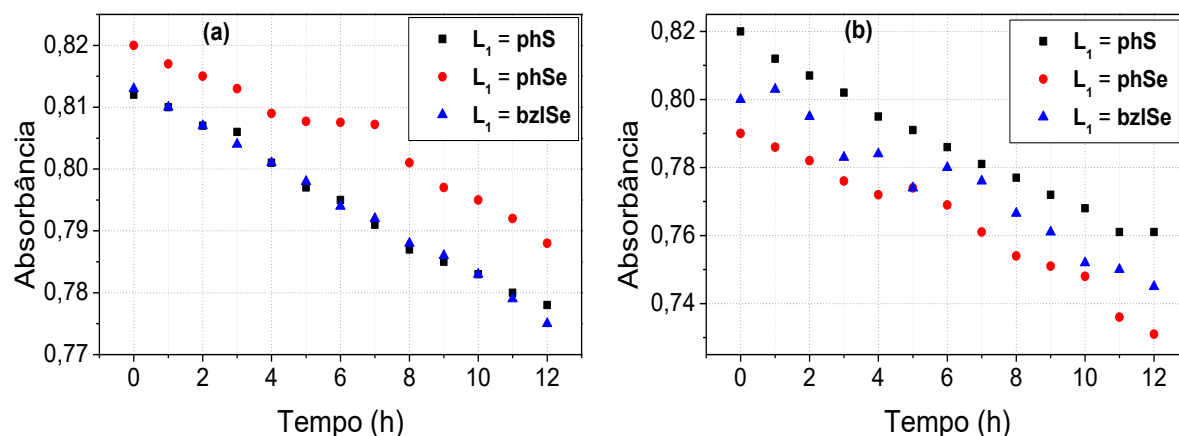
Apesar desta troca parecer propícia para aplicações biológicas, uma vez que torna os compostos catiônicos e aumenta a solubilidade dos mesmos em meio aquoso, esta alteração

na esfera primária de coordenação por ligantes com menor caráter receptor, também muda de forma significativa a MLCT.

Levando em consideração que é a excitação da fotoCORM na banda de transferência de carga que gera o gatilho para o processo de fotoativação, deslocamentos hipsocrômicos das MLCTs podem inviabilizar o uso de fotoCORMs para aplicações biológicas, já que em muitos casos estes deslocamentos podem aumentar a energia de excitação para a região do ultravioleta.⁷⁹

Sabendo da importância em determinar a espécie ativa para o processo de fotodissociação, a estabilidade dos três compostos desta série foi averiguada após incubação em solução por 12 h tanto em meio coordenante quanto em meio não coordenante, as variações do λ_{\max} da MLCT são apresentadas na Figura 116.

Figura 116 – Variação da MLCT ao longo do período de incubação e na ausência de luz para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_2Cl_2 (a) e CH_3CN (b).



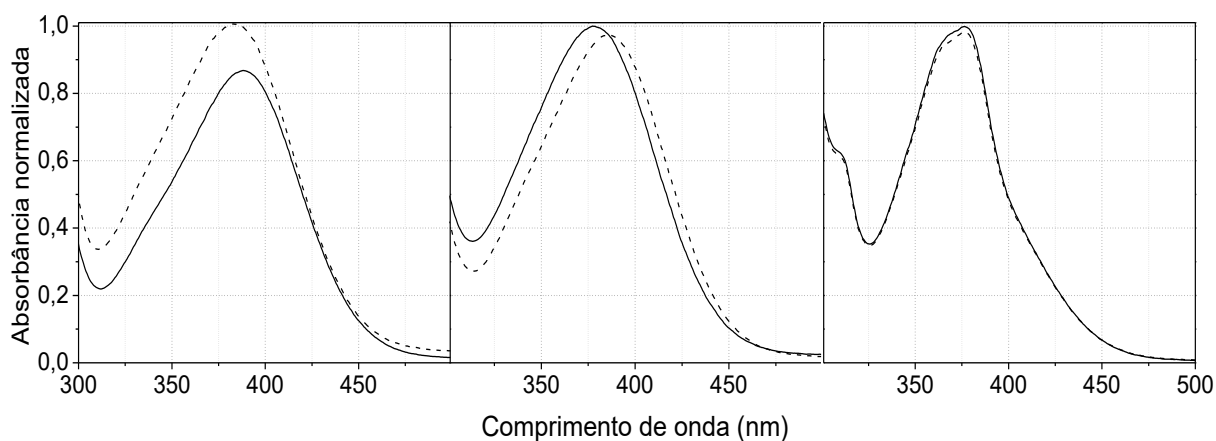
Como pode ser observado, em ambos os solventes os três compostos apresentaram taxa de variação do λ_{\max} desprezível. Contudo, pode-se perceber que a taxa de variação em meio coordenante é maior. Este comportamento era esperado tendo em vista que as análises foram conduzidas em meio aeróbico e que os solventes espectroscópicos não passaram por nenhum processo de remoção de água residual, sendo que esta taxa provavelmente é ocasionada pela oxidação das fotoCOMRs, com liberação concomitante de CO .

Esta pequena taxa de variação pode ser racionalizada ao levar em consideração que a redução de O_2 em água, a qual pode ser representada pela equação: $\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-_{(aq)}$, possui potencial de oxidação de +0,40 V (NHE) e que os potenciais de

redução das espécies $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ são X ($\text{L}_1 = \text{phS}$), 0,71 ($\text{L}_1 = \text{phSe}$) 0,77 ($\text{L}_1 = \text{bzISe}$) 0,66, o que resulta em uma força motriz para a oxidação muito pequena.

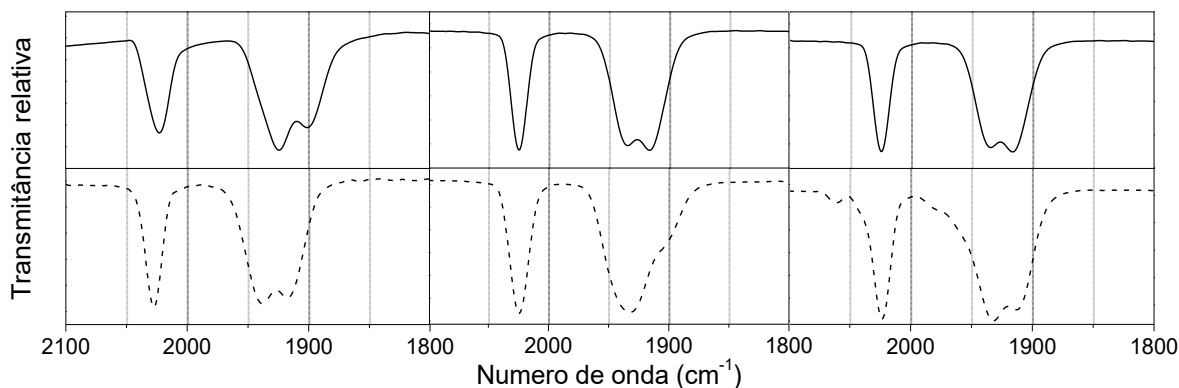
Ao analisar o comportamento global da curva em CH_2Cl_2 e após o período de incubação em CH_3CN (Figuras 115), pequenos deslocamentos hipsocrômicos da MLCT são observados entre o meio não coordenante e o meio coordenante. Estima-se que estas pequenas modificações são oriundas de solvatocromismo do solvente e não representam modificações na estrutura dos compostos, uma vez que a variação é muito menor do que a reportada para troca entre bromo e acetonitrila.^{79,159}

Figura 117 – Variação da MLCT após o período de incubação e na ausência de luz para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).



Esta hipótese foi corroborada ao comparar as bandas ν_{CO} (Figura 116) as quais mostram que tanto as energias quanto as simetrias das bandas seguem o mesmo perfil, mesmo após as 12 horas de incubação. Estes resultados mostram que a troca do haleto coordenado por solvente e posteriormente pelo grupo pendente não é um processo espontâneo (ao menos para este sistema) e novamente reforça à baixa ionização obtida na técnica de ESI-MS.

Figura 118 – Comparativo do ν_{CO} após o período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).



8.2 ENSAIOS DE FOTODISSOCIAÇÃO

Após a análise da estabilidade dos compostos tanto em meio não coordenante quanto em meio coordenante, a série $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ sendo $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe foi avaliada quanto à atividade liberadora de CO. Com o intuito de identificar o λ_{ex} ótimo para o processo de fotodissociação, os compostos foram expostos a quatro comprimentos de onda distintos: violeta ($395 \pm 5 \text{ nm}$), azul ($450 \pm 10 \text{ nm}$), verde ($515 \pm 15 \text{ nm}$) e vermelho ($650 \pm 20 \text{ nm}$), para estas análises foi escolhido solvente não coordenante (CH_2Cl_2).

Apesar de vários comprimentos de onda terem sido utilizados, sabe-se que para que o fenômeno de dissociação de CO ocorra é necessário que, os λ_{ex} devem ser próximos aos comprimentos de onda de absorção das fotoCORMs, ou seja, para que o processo fotodissociativo aconteça é necessário que o λ_{ex} esteja dentro da faixa das bandas de excitação da molécula.

Logo, levando em consideração as faixas encontradas para as MLCTs desta série, é esperado que o processo de dissociação ocorra apenas nas faixas de excitação azul e violeta. No entanto, esta série de compostos apresentou apenas decomposição apreciável na faixa violeta. Nesta faixa de excitação, os compostos apresentam dois comportamentos: (i) aparecimento de uma banda com λ_{max} em torno de 450 nm e (ii) diminuição da MLCT do composto inicial até o virtual desaparecimento de ambas as bandas. Este perfil pode ser analisado na Figuras 117-119.

Figura 119 – Variação da MLCT ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{phSk}^2\text{S})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} , em CH_2Cl_2 .

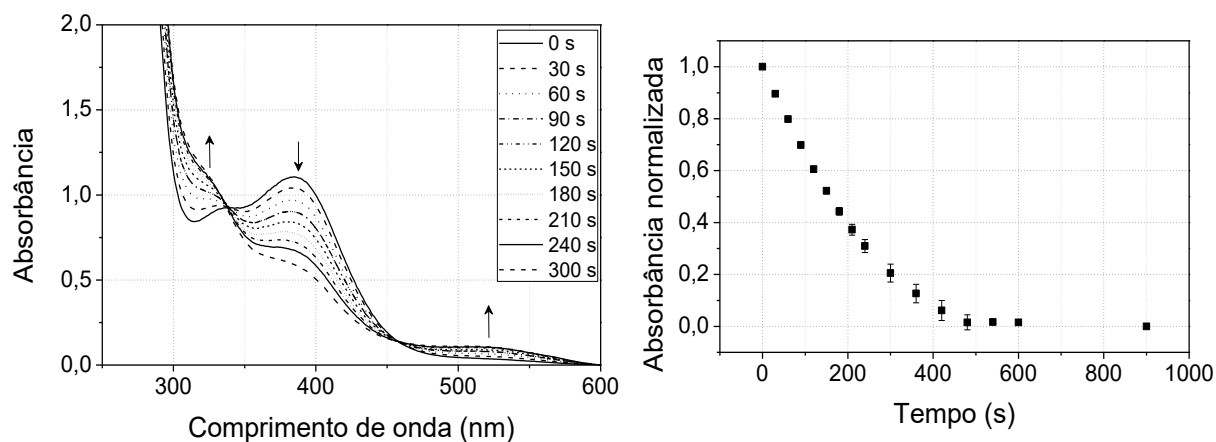


Figura 120 – Variação da MLCT ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{phSek}^2\text{Se})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} , em CH_2Cl_2 .

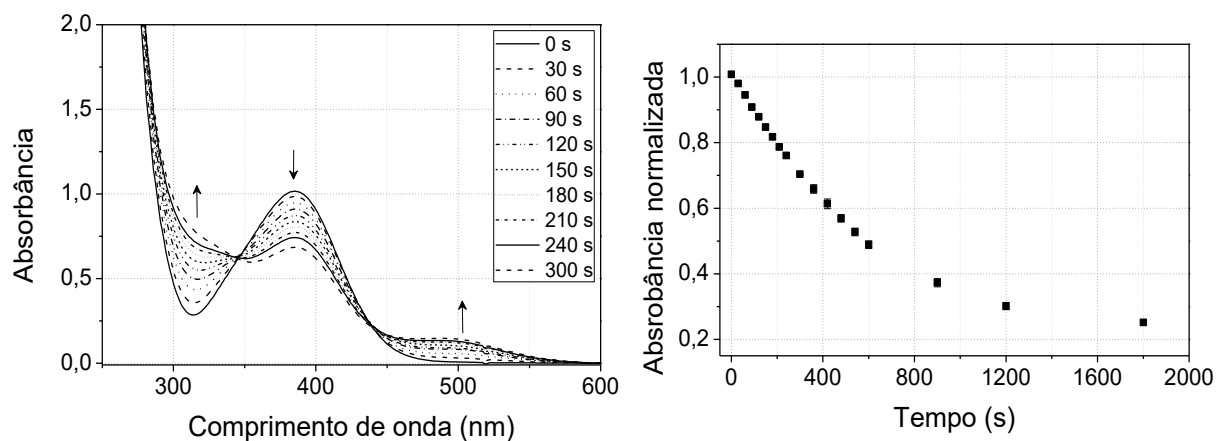
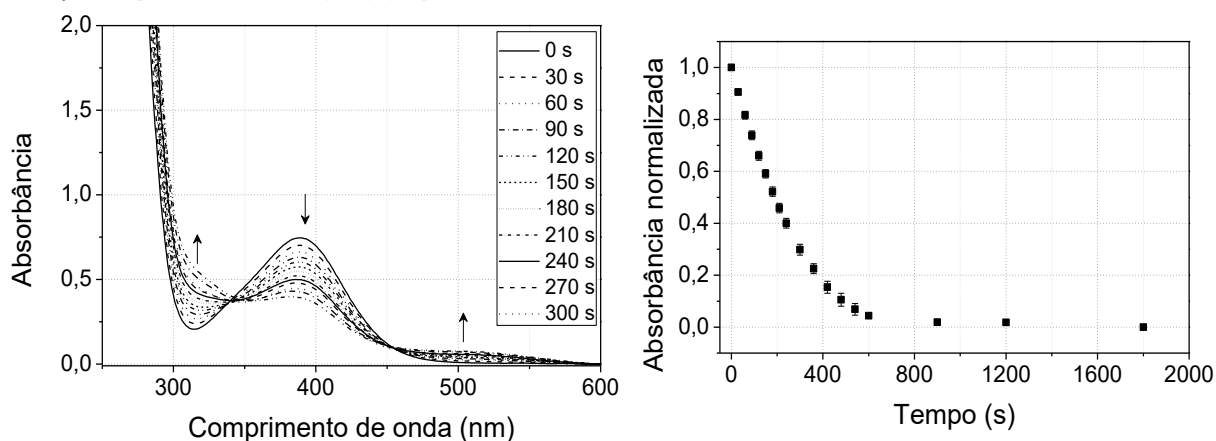


Figura 121 – Variação da MLCT ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{bzSek}^2\text{Se})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} , em CH_2Cl_2 .



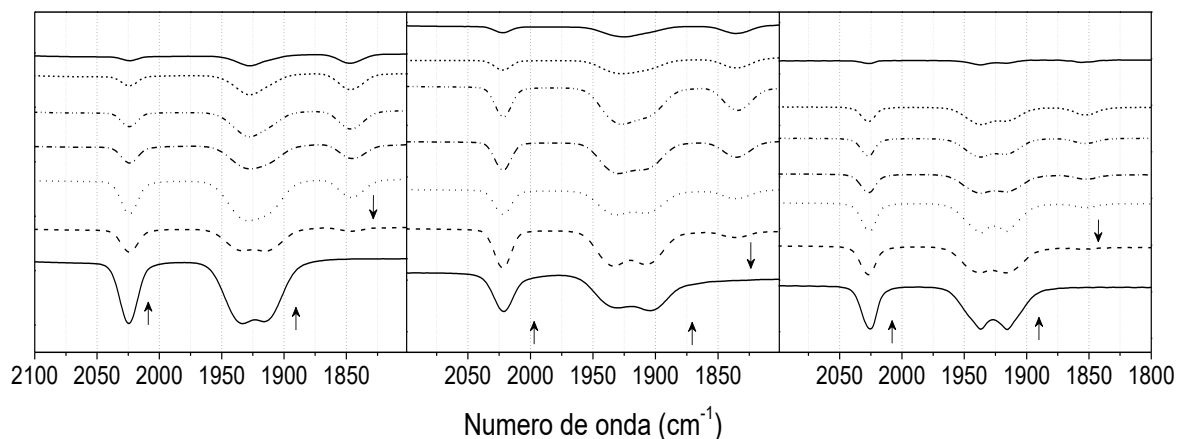
Algo que chama a atenção nestas cinéticas é justamente o aparecimento da segunda banda de absorção, fenômeno que não havia sido reportado na literatura até o momento. Em geral, a fotodissociação de compostos tricarbonílicos de Mn^I com ligantes bidentados apresenta apenas decaimento da MLCT, com algumas modificações das CT, geralmente atribuídas à dissociação do ligante.^{64,66,69}

A presença de um ponto isosbético entre a MLCT original e esta nova banda, nos leva a crer que ao longo do processo de dissociação há a formação de um intermediário estável, o qual vai sendo produzido e consumido ao longo do processo de dissociação. Levando isto em consideração, bem como as propostas recentes de mecanismo^{98,99} e das características de fotoCORMs contendo grupos pendentes,^{100,101} imagina-se que a espécie formada é o intermediário biscarbonil, o qual é formado após a saída do primeiro equivalente de monóxido de carbono. Este processo ocorre rapidamente, uma vez que não há concentração apreciável de moléculas coordenantes no meio. Desta forma, o ligante L_1 coordena-se ao centro metálico ocupando a vacância disponível pela saída do primeiro equivalente de CO e adota o modo de coordenação κ^3 .

Esta hipótese, na qual há a formação de um intermediário biscarbonil, foi corroborada ao analisar as modificações das bandas ν_{CO} , dispostas na Figura 122. Como pode ser averiguado, ao longo do processo de fotodissociação há: (i) diminuição da banda referente ao estiramento simétrico; (ii) alargamento e diminuição da banda referente ao estiramento assimétrico; e (iii) aparecimento de uma nova banda em torno de 1850 cm^{-1} , a qual diminui com o progresso da excitação.

O primeiro comportamento é o esperado, para a dissociação de CO, uma vez que há diminuição da concentração da espécie inicial. Já o segundo e terceiro comportamento, referentes ao alargamento da banda atribuída ao estiramento assimétrico e ao aparecimento da segunda banda, podem ser explicados pela formação do intermediário biscarbonil.

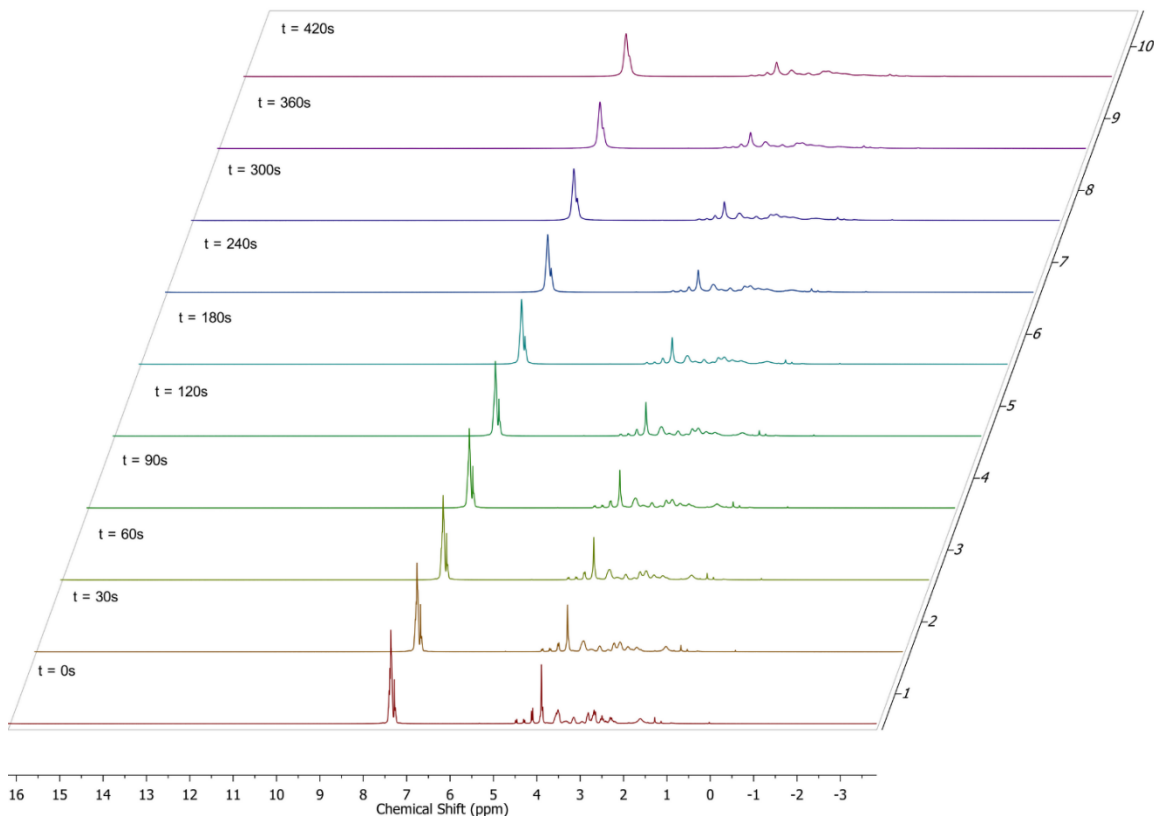
Figura 122 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe , no intervalo entre 0 a 900 s com $\Delta t = 150$ s.



Retomando os conceitos de teoria de grupo, este intermediário deve possuir simetria local C_{2v} (dois estiramentos com simetrias A_1 e B_1 respectivamente) e, que pela saída de um equivalente de CO, as vibrações devem estar deslocadas para menor energia. Especificamente, o estiramento mais energético (simétrico) deve ficar sobreposto ao conjunto duplamente degenerado do composto inicial, já o estiramento menos energético, em torno de 1800 cm^{-1} , é atribuído ao estiramento assimétrico do intermediário biscarbonil.¹⁰⁰

Tentativas em obter alguma correlação das espécies formadas além dos espectros de UV e IR foram infrutíferas, uma vez que os espectros de NMR apresentaram rápido desaparecimento dos sinais. Provavelmente isto ocorre devido às rápidas taxas de oxidação das espécies, sem a possibilidade de identificar o intermediário, nem as espécies formadas após o processo de fotodissociação (ilustrado para o composto $[\text{Mn}(\text{bzISe}^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ na Figura 123).

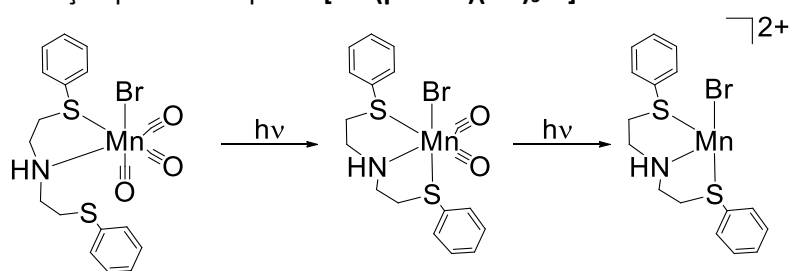
Figura 123 – Variação do espectro de ^1H NMR para o composto $[\text{Mn}(\text{bzISeK}^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$ ao longo do processo de fotodissociação com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5 \text{ nm}$ em CDCl_3



Ainda assim, por analogia aos resultados já encontrados por outros grupos de pesquisa,^{68,98,99} estima-se que o mecanismo passa por duas etapas básicas, onde inicialmente há a formação do intermediário biscarbonil, com posterior saída de dois equivalentes de CO de forma concomitante e rápida. Além disso, devido à estabilidade do intermediário biscarbonil é plausível assumir que o intermediário não sofra processo de oxidação (uma vez que há acúmulo do mesmo) e que o desaparecimento desta espécie também passa por um processo fotoativado.

Uma proposta mecanística recente mostra que após a saída do primeiro equivalente de monóxido de carbono há dissociação do bromo coordenado ao longo do processo, o qual é detectado pelo alargamento do ν_{CO} assimétrico, ao longo do processo, o que não foi detectado para esta série de compostos.¹⁶⁰ Após a completa dissociação das carbonilas ocorre a oxidação da amostra, com entrada na esfera primária de água residual do meio, e posteriormente com a formação de espécies μ -oxo.^{98,99}

Figura 124 – Proposta mecanística para a dissociação de CO das fotoCORMs contendo ligantes pendentes, representação para o composto $[\text{Mn}(\text{phS}\kappa^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$.



Ao comparar as taxas de fotodissociação entre as fotoCORMs com $L_1 = \text{phS}$, phSe e bzISe , é possível perceber que mesmo que os coeficientes de absorção sejam menores para os compostos contendo Se (Tabela 21), a adição do mesmo na esfera primária de coordenação acarretou em um incremento de aproximadamente quatro vezes nas taxas, com pouca influência da adição do espaçador entre o calcogênio e o anel aromático. Este comportamento permite inferir que existe algum efeito oriundo especificamente do incremento da massa do átomo na esfera primária de coordenação e sua influência no valor dos SOCME.

Tabela 21 – Constantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO com $\lambda_{\text{ex}} = 395 \pm 5 \text{ nm}$.

$k (\times 10^3 \text{ s}^{-1})^a$	$t_{1/2} (\text{s})$	$k^{\text{old}} (\times 10^3 \text{ s}^{-1})^b$	ϕ	$\epsilon_{395} (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$[\text{Mn}(\text{phS}\kappa^2\text{S})(\text{CO})_3\text{Br}]$				
$2,33 \pm 0,12$	$294,37 \pm 0,06$	$1,82 \pm 0,01$	$0,0057 \pm 0,0001$	2657
$[\text{Mn}(\text{phSe}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$				
$5,99 \pm 0,21$	$118,45 \pm 0,04$	$7,76 \pm 0,16$	$0,0076 \pm 0,0001$	2128
$[\text{Mn}(\text{bzISe}\kappa^2\text{Se})(\text{CO})_3\text{Br}]$				
$7,26 \pm 0,42$	$94,18 \pm 0,07$	$7,63 \pm 0,31$	$0,0079 \pm 0,0002$	1979

^aObtido pelo decaimento exponencial da curva A vs t , sendo $A = (A_t - A_i) / (A_i - A_f)$.

^bObtido pela lei de velocidade de pseudo primeira ordem da curva de $\ln(A)$ vs t .

Recordando que as excitações mais importantes da MLCT para os três compostos são oriundas dos estados $S_0 S_2$ e $S_0 S_3$, os valores do SOCME para as três primeiras excitações foram calculados e os mesmos encontram-se no Tabela 22. A análise dos valores mostra que há um incremento significativo nos valores do SOC entre os primeiros estados (os quais participam efetivamente da excitação eletrônica), mostrando que provavelmente ao longo do processo de excitação, estas espécies sofrem ISC com o estado T_1 , o que altera de forma sensível o valor

das contantes. Isto nos leva a crer que para este sistema o aumento dos valores de SOC acarreta em um incremento nos valores de fotodissociação de monóxido de carbono. Algo que até o momento era refutado na literatura.

Tabela 22 – Comparativo entre os valores calculados dos SOCME entre o estado S_n e o estado T_n mais próximo para a excitação em $\lambda_{ex} = 395 \pm 5$ nm.

k ($\times 10^3$ s $^{-1}$) ^a	k^{old} ($\times 10^3$ s $^{-1}$) ^b	Estado	SOCME	$E_{S_n-T_n}$	ϵ_{395} (L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)
[Mn(phSkκ^2S)(CO)$_3$Br]					
2,33 \pm 0,12	1,82 \pm 0,01	S $_2$	89,23	0,1012	2657
[Mn(phSekκ^2Se)(CO)$_3$Br]					
5,99 \pm 0,21	7,76 \pm 0,16	S $_2$	96,74	0,0956	2128
[Mn(bzlSekκ^2Se)(CO)$_3$Br]					
7,26 \pm 0,42	7,63 \pm 0,31	S $_2$	110,35	0,1108	1979

^aObtido pelo decaimento exponencial da curva A vs t, sendo $A = (A_t - A_i) / (A_i - A_f)$.

^bObtido pela lei de velocidade de pseudo primeira ordem da curva de $\ln(A)$ vs t.

Infelizmente o comportamento de fotoliberação em CH $_3$ CN não pode ser observado, uma vez que esta série de compostos apresenta precipitação nos momentos iniciais de fotólise, impedindo a correta análise do fenômeno (dispersão de Rayleigh). Mesmo correções matemáticas do processo provararam que a análise dos dados seria pouco confiável. Esta precipitação pode estar associada com a formação de espécies μ -oxo ao longo do processo de fotólise.^{98,99}

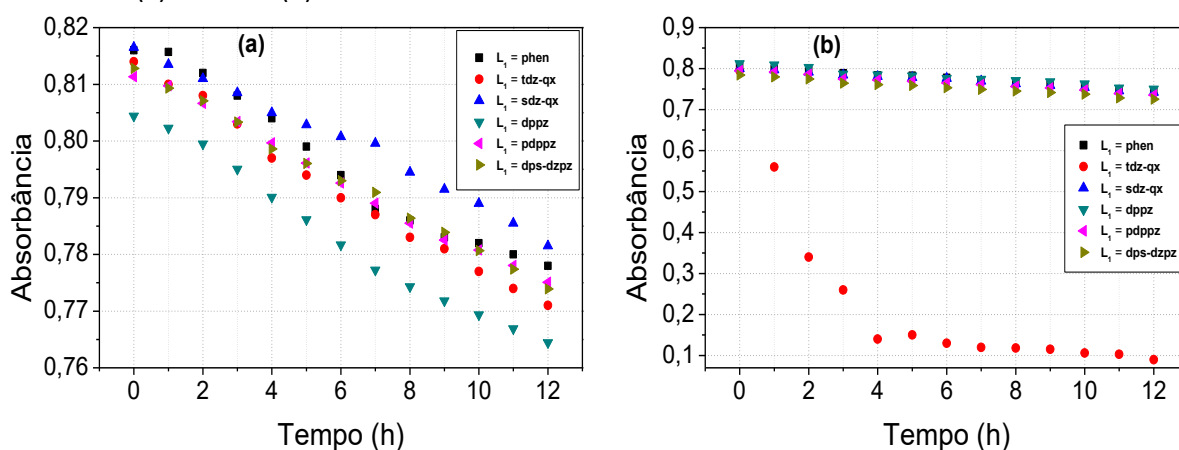
9 ESTUDOS DA ATIVIDADE FOTOLIBERADORA DE CO DOS COMPOSTOS DERIVADOS DE LIGANTES HETEROAROMÁTICOS

9.1 ESTABILIDADE EM SOLUÇÃO

De forma similar aos compostos contendo grupos pendentes, a estabilidade das seis fotoCORMs com o arquétipo $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$, sendo $\text{L}_1 = \text{phen}$, **tdz-qx**, **sdz-qx**, **dppz**, **pdppz** e **dpz-dzpz**, foi averiguada em dois solventes: não coordenante (CH_2Cl_2) e coordenante (CH_3CN). Novamente, a fim de averiguar se os compostos sofrem algum ou tipo de dissociação induzida por solvente, ou a troca do bromo por solvente, tanto as MLCTs quanto os estiramentos ν_{CO} foram monitorados ao longo do tempo.

A estabilidade em solução dos seis compostos foi avaliada após incubação em solução por 12 h, na ausência de luz. Enquanto que em CH_2Cl_2 nenhuma das fotoCORMs apresentou variação apreciável da MLCT, em CH_3CN apenas o composto contendo o ligante **tdz-qx** apresentou variação significativa do λ_{max} da MLCT. Ambos os comportamentos podem ser averiguados nas Figura 125.

Figura 125 – Variação da MLCT ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_2Cl_2 (a) e CH_3CN (b).



Como já esperado, o processo de oxidação em CH_2Cl_2 é praticamente inexistente, enquanto que quando em CH_3CN este processo possui uma taxa maior. De forma similar este comportamento pode ser explicado pela presença tanto de O_2 quanto de H_2O no meio, facilitando o processo de oxidação.

Ainda assim, o comportamento anômalo do composto $[\text{Mn}(\text{tdz-qx})(\text{CO})_3\text{Br}]$ frente aos outros elementos da série chama a atenção, uma vez que os potenciais encontrados são muito próximos entre os elementos da série, apresentando valores de 0,70 ($L_1 = \text{phen}$); 0,49 ($L_1 = \text{tdz-qx}$); 0,51 ($L_1 = \text{sdz-qx}$); 0,51 ($L_1 = \text{dppz}$); 0,50 ($L_1 = \text{pdppz}$); 0,55 ($L_1 = \text{dps-tzdz}$) V. Levando apenas isto em consideração, não é possível explicar este comportamento, já que por analogia e realizando uma diferença direta entre os valores encontrados e o potencial de redução de O_2 em meio aquoso (+0,40 V), seria esperado que o composto $[\text{Mn}(\text{sdz-qx})(\text{CO})_3\text{Br}]$ também apresentasse oxidação.

A análise do comportamento global dos espectros de absorção (Figuras 126 e 127) mostra que a MCC contendo o ligante **tdz-qx** sofre deslocamentos hipsocrômicos significativos, com deslocamento do λ_{max} da MLCT de 482 para 384 nm. Tal constatação, como já discutido anteriormente é semelhante aos deslocamentos apresentados quando ocorrem trocas na esfera primária de coordenação entre o bromo coordenado e a CH_3CN presente no meio.^{79,159}

Figura 126 – Variação dos espectros de absorção após o período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(L_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $L_1 = \text{phen}$, **tdz-qx** e **sdz-qx** (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).

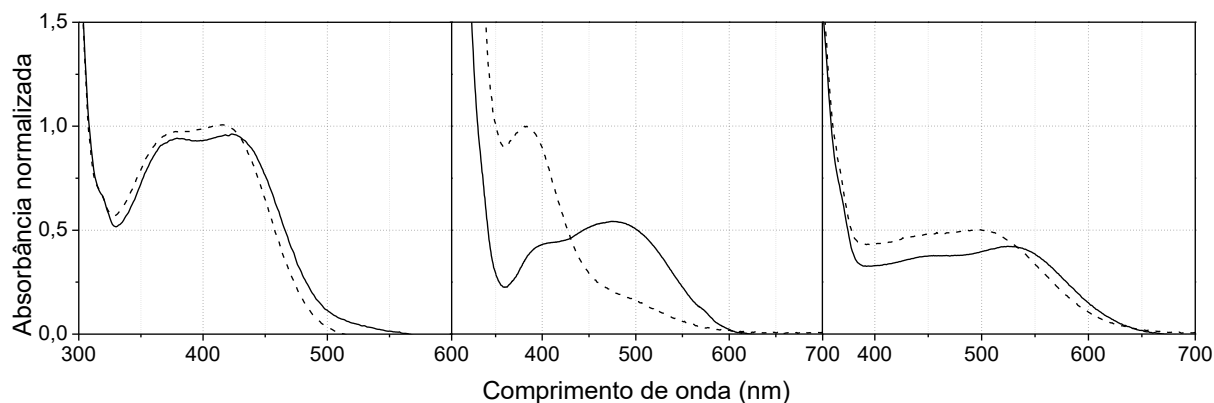
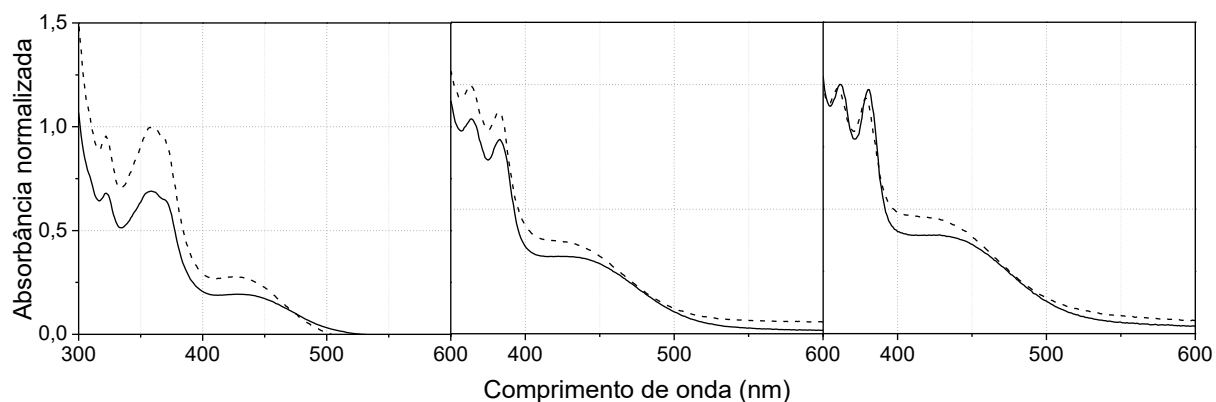


Figura 127 – Variação dos espectros de absorção após o período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzp (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).



Similarmente ao já discutido anteriormente, estas hipóteses foram comprovadas ao comparar as bandas ν_{CO} após os períodos de incubação, onde é mostrado que apenas o sistema contendo o ligante **tdz-qx** apresenta troca do bromo por CH_3CN . Este comportamento é perceptível ao analisar o desdobramento do estiramento simétrico, o qual apresenta duas bandas, a primeira em 2053 e 2037 cm^{-1} , referentes aos compostos coordenados com CH_3CN e Br respectivamente, assim como algum alargamento da banda referente ao desdobramento assimétrico (Figuras 128 e 129).

Figura 128 – Comparativo do ν_{CO} ao longo do período de incubação para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen}$, **tdz-qx** e **sdz-qx** (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).

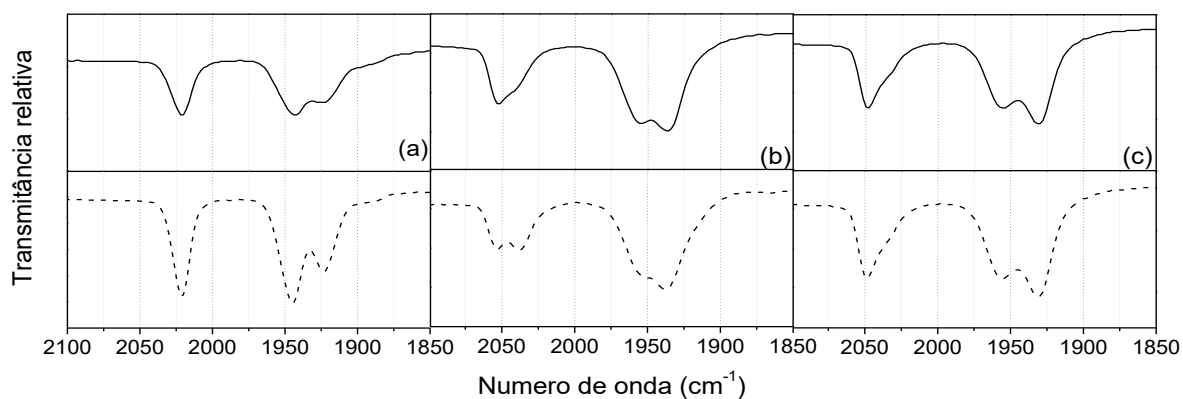
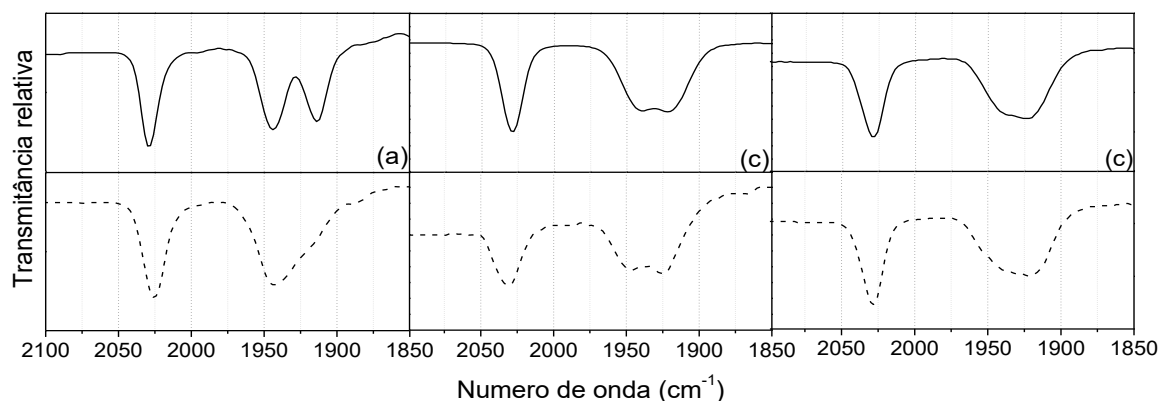


Figura 129 – Comparativo do ν_{CO} ao longo do período de incubação para os compostos $[Mn(L_1)(CO)_3Br]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $L_1 = \text{dppz}$, pdppz e dps-dzpz (linha cheia CH_2Cl_2 , linha tracejada CH_3CN).



Mesmo aumentando-se o tempo de incubação não houve alterações apreciáveis nem da MLCT, nem do ν_{CO} , ou seja, nestas condições o composto $[Mn(\text{tdz-qx})(CO)_3Br]$ fica em equilíbrio entre as duas espécies.

9.2 ENSAIOS DE FOTODISSOCIAÇÃO

De forma similar ao já apresentado na seção anterior, os compostos remanescentes também foram avaliados quando a sua atividade de fotodissociação, sendo expostos aos mesmos comprimentos de onda de excitação violeta (395 ± 5 nm), azul (450 ± 10 nm), verde (515 ± 15 nm) e vermelho (650 ± 20 nm), para estas análises foi escolhido solvente não coordenante (CH_2Cl_2).

As mesmas considerações apresentadas na seção 8.2 ainda são pertinentes, ou seja, para que o fenômeno ocorra é necessário que o λ_{ex} seja próximo as MLCTs, sendo necessário conhecimento do espectro de absorção *a priori*. Seguindo a mesma linha de raciocínio é esperado que nesta série de compostos exista processo de fotodissociação em comprimentos de onda maiores do que os empregados para as fotoCORMs derivadas de ligantes contendo grupos pendentes, principalmente para os compostos com $L_1 = \text{tdz-qx}$ e sdz-qx , os quais apresentaram λ_{max} em 482 e 536 nm, respectivamente.

Independentemente do λ_{ex} , todos os compostos apresentam comportamento semelhante, com decaimento do λ_{max} referente à MLCT e formação de um ponto isobéstico

abaixo de 400 nm. Além disso, há incremento e leve deslocamento hipsocrômico da CT centrada na região abaixo de 400 nm. Este comportamento está associado com um processo concomitante de dissociação de CO e do ligante L₁, fenômeno já bem aceito na literatura para compostos tricarbônicos com ligantes bidentados. As modificações espectrais ao longo do processo de dissociação e os decaimentos em cada comprimento de onda estão dispostos nas Figuras 130-135 e A1-A6.

Figura 130 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto **[Mn(phen)(CO)₃(Br)]**, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, em CH₂Cl₂.

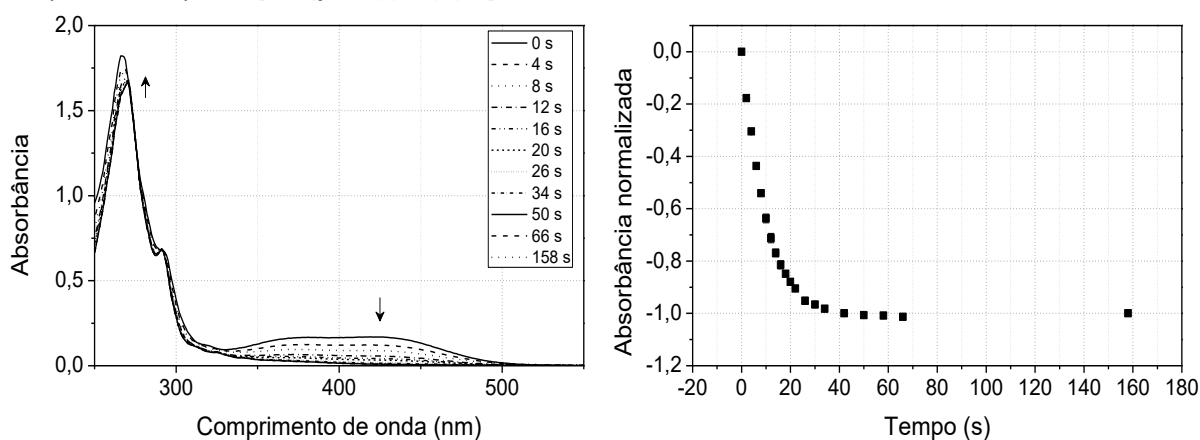


Figura 131 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto **[Mn(tdz-qx)(CO)₃(Br)]**, $C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, em CH₂Cl₂.

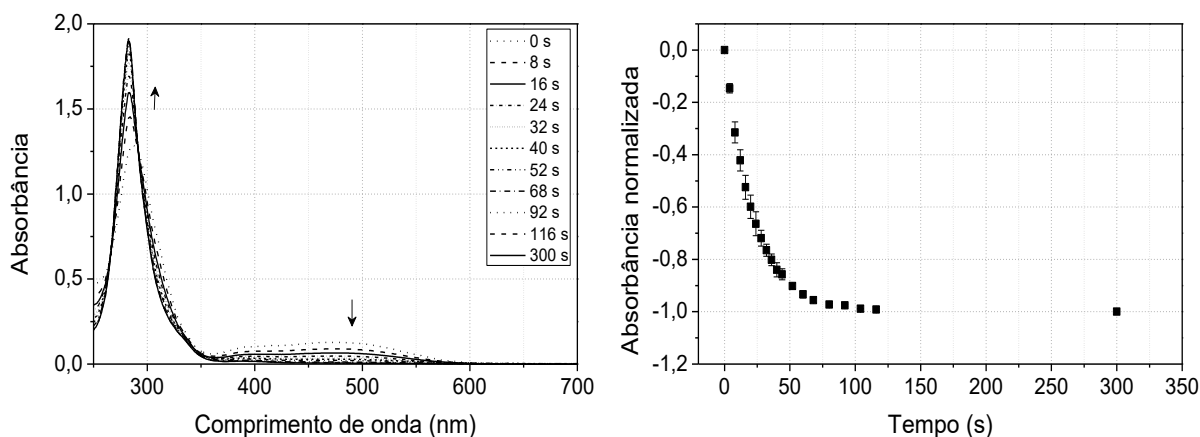


Figura 132 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{sdz-qx})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 .

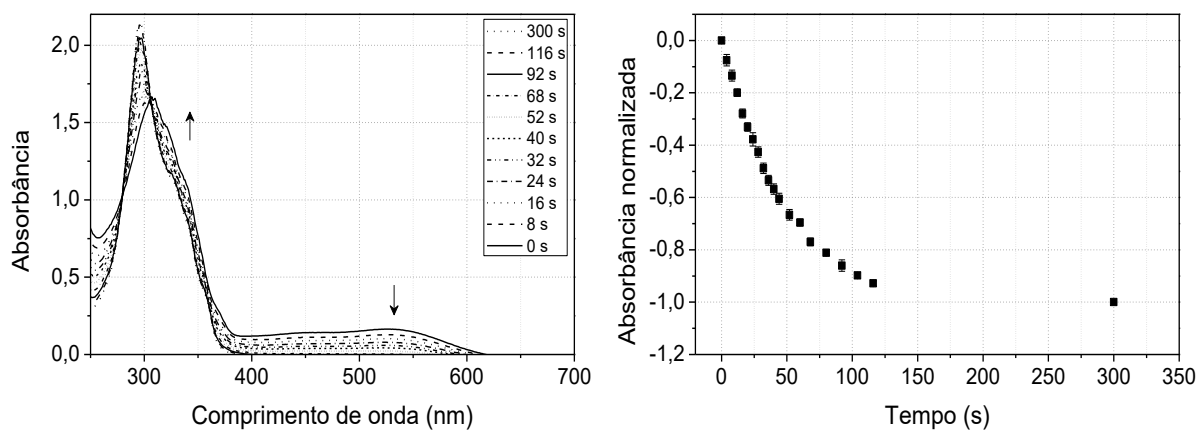


Figura 133 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{dppz})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 .

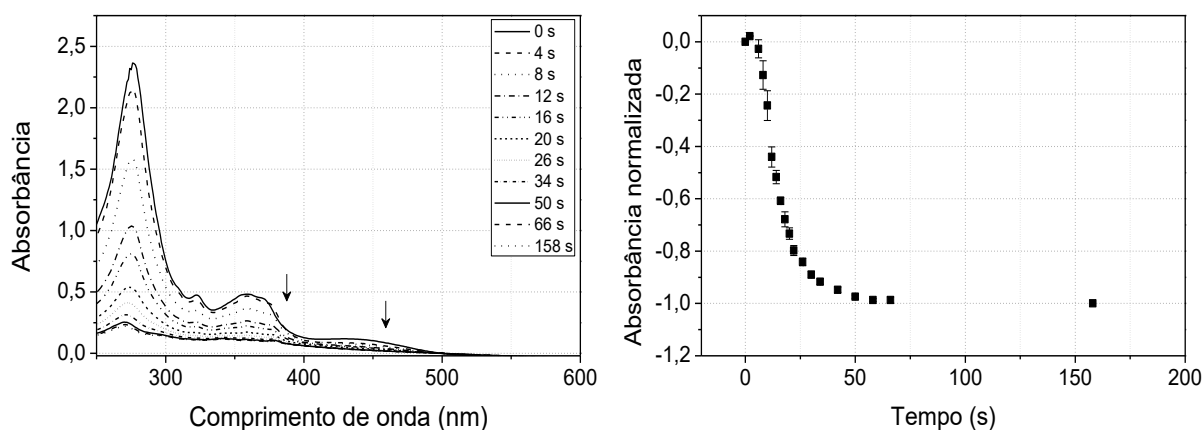


Figura 134 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{pdppz})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 .

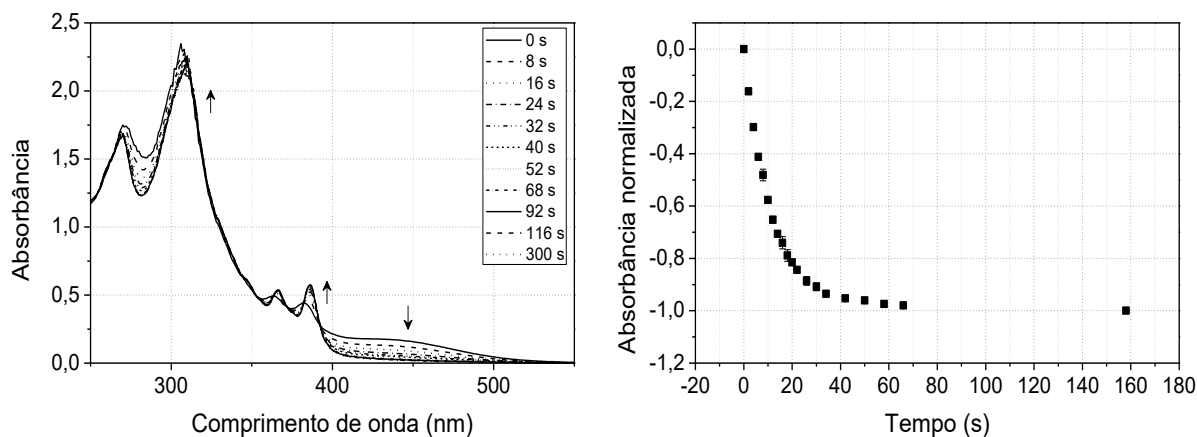
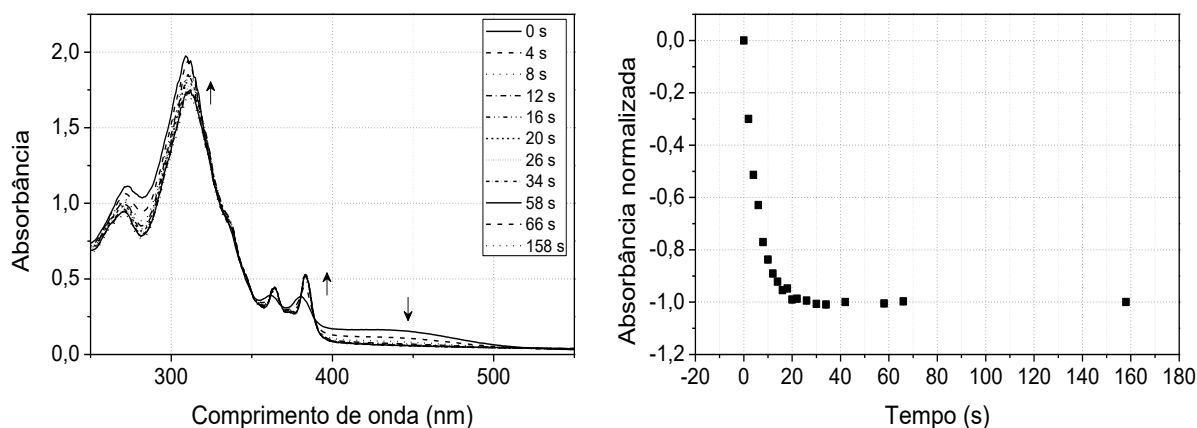


Figura 135 – Variação do espectro de absorção ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para o composto $[\text{Mn}(\text{dps-dzpz})(\text{CO})_3(\text{Br})]$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 .



Nestes casos, como não há a presença de alguma molécula coordenante no meio, supõem-se que o intermediário reacional não seja estabilizado, sofrendo rápido processo de decomposição, o qual pode ser oriundo tanto de um processo de excitação quanto de oxidação. No entanto, levando em consideração os tempos médios de processos fotoativados e oxidativos, imagina-se que o segundo processo também seja fotoativado, com a rápida dissociação das carbonilas.

A não formação do intermediário reacional pode ser averiguada ao acompanhar as modificações nos ν_{CO} ao longo do processo de fotodissociação. Como poder ser observado na Figura 136 e 137, a ausência de bandas em torno de 1850 cm^{-1} , comprova que nenhum dos compostos apresentou formação do intermediário biscarbonil.

Figura 136 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen}$, tdz-qx e sdz-qx , no intervalo entre 0 a 50 s com $\Delta t = 10$ s.

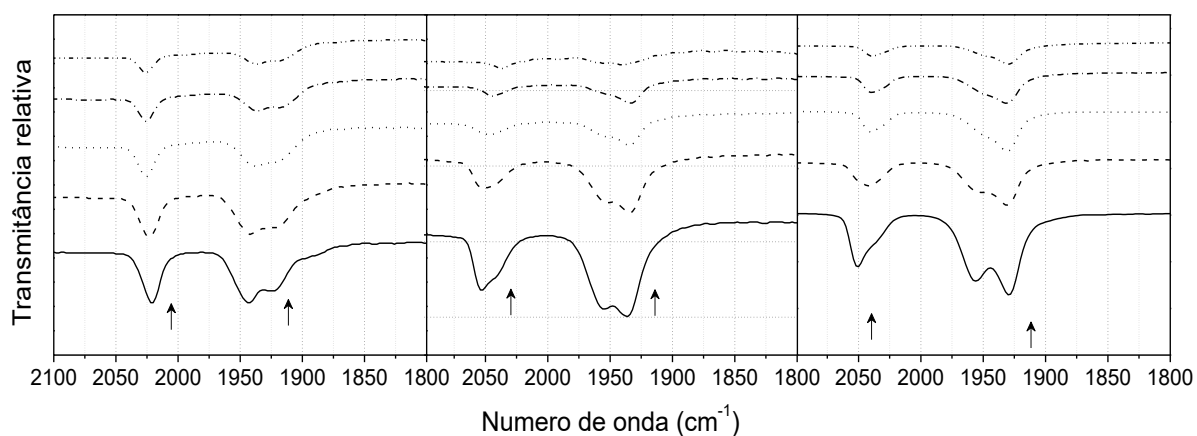
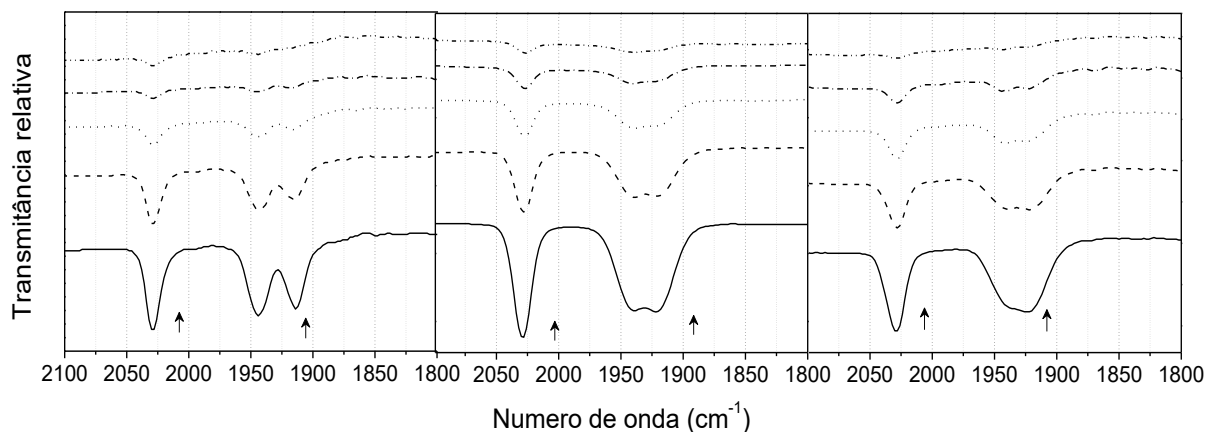


Figura 137 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{ex} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[Mn(L_1)(CO)_3Br]$ nos solventes empregados, da esquerda para a direita $L_1 =$ **dppz**, **pdppz** e **dps-dzpz**, no intervalo entre 0 a 50 s com $\Delta t = 10$ s.



O fato desta série de compostos não passar pela formação de um intermediário reacional faz com que as taxas de dissociação calculados para o processo de fotodissociação sejam significativamente mais rápidas do que para as fotoCOMs contendo ligantes com grupos pendentes (considerando o mesmo λ_{ex}), como pode ser observado pela Tabela 23.

A comparação direta entre os valores das constantes de dissociação e os coeficientes de absorção mostra que não há uma relação linear entre os valores, indicando que não há uma relação totalmente linear entre os valores, mostrando que o incremento do coeficiente de absorção não necessariamente aumenta a taxa de dissociação, conceito contrário ao que é discutido na literatura.^{61,132} Tal resultado mostra principalmente que mesmo que os estados excitados S_n sejam dissociativos^{61,71,85} (uma vez que o caráter da transição é do tipo $\pi_{M-CO} \rightarrow \pi^*_{lig}$) existem outros fatores que influenciam nas taxas.

Isto fica claro ao analisar os valores de rendimento quântico entre as espécies, que mostram que em alguns casos não há uma relação linear, uma vez que o rendimento deve depender tanto da taxa em um determinado intervalo de tempo, quanto o coeficiente de absorção, mostrando novamente que o processo é não linear.

Ainda assim, levando em consideração apenas as faixas de atividade em relação ao comprimento de onda de excitação, é possível perceber que a adição de heteroátomos teve o efeito desejado, permitindo que as fotoCOMs apresentassem atividade de dissociação no verde e vermelho. Contudo, o aumento no número de anéis fusionados teve pouca influência nos deslocamentos, aumentando apenas a atividade em comprimentos de onda próximos ao

azul, provavelmente devido ao aumento significativo do coeficiente de absorção dos compostos contendo heteroátomos fusionados frente aos demais elementos da série.

Tabela 23 – Contantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO.

λ_{em} (nm)	Estado	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ	ϵ
[Mn(phen)(CO)₃Br]					
395 ± 5	S5	8,94 ± 0,22	7,65 ± 0,03	0,3349 ± 0,0243	1660
450 ± 10	S2	10,0 ± 0,16	6,92 ± 1,92	0,3331 ± 0,0178	1318
515 ± 15	S1	0,16 ± 0,01	359,89 ± 0,06	-	92
[Mn(dppz)(CO)₃Br]					
395 ± 5	S8	2,89 ± 0,56	26,39 ± 0,25	0,0671 ± 0,0025	2990
450 ± 10	S6	5,81 ± 0,77	13,66 ± 0,16	0,1312 ± 0,0065	2219
515 ± 15	S3	2,89 ± 0,57	26,39 ± 0,25	-	241
[Mn(tdz-qx)(CO)₃Br]					
395 ± 5	S9	3,07 ± 0,05	22,46 ± 0,02	0,1271 ± 0,0009	1865
450 ± 10	S6	4,61 ± 0,05	15,23 ± 0,01	0,0588 ± 0,0010	2270
515 ± 15	S4	2,14 ± 0,02	32,38 ± 1,00	-	1974
[Mn(sdz-qx)(CO)₃Br]					
395 ± 5	S8	2,57 ± 0,06	26,69 ± 0,03	0,1087 ± 0,0015	2184
450 ± 10	S6	2,06 ± 0,04	33,61 ± 0,02	0,0463 ± 0,0019	2324
515 ± 15	S5	3,53 ± 0,01	19,91 ± 0,03	-	2435
650 ± 20	S2	0,15 ± 0,01	325,38 ± 0,06	-	276
[Mn(pdppz)(CO)₃Br]					
395 ± 5	S10	10,44 ± 0,06	6,43 ± 0,07	0,1140 ± 0,0001	6000
450 ± 10	S7	8,86 ± 0,01	8,01 ± 0,02	0,0781 ± 0,0061	4053
515 ± 15	S3	1,00 ± 0,03	58,55 ± 0,04	-	834
[Mn(dps-dzp)(CO)₃Br]					
395 ± 5	S10	16,95 ± 0,87	3,85 ± 0,06	0,0774 ± 0,0035	8066
450 ± 10	S6	17,32 ± 0,55	3,93 ± 0,04	0,0765 ± 0,0020	6261
515 ± 15	S3	0,57 ± 0,01	80,25 ± 0,02	-	1302

A análise dos valores encontrados de constante de fotodissociação, rendimento quântico e SOCME mostra que não há uma relação direta entre os valores, ou seja, o fenômeno não depende apenas do incremento direto do valor do acoplamento spin-órbita. Dependendo tanto dos caracteres do estado S_n e T_n , como mostrado na Tabela 24.

Tabela 24 – Comparativo entre os valores calculados dos SOCME entre o estado S_n e o estado T_n mais próximo para as principais excitações.

λ_{em} (nm)		$k (\times 10^2)$	ϕ	SOCME	ε	$E_{S_n-T_n}$
[Mn(phen)(CO)₃Br]						
395 ± 5	S_5	$8,94 \pm 0,22$	$0,3349 \pm 0,0243$	53,07957	1660	0,02805
450 ± 10	S_2	$10,0 \pm 0,16$	$0,3331 \pm 0,0178$	27,39504	1318	0,015764
[Mn(dppz)(CO)₃Br]						
395 ± 5	S_8	$2,89 \pm 0,56$	$0,0671 \pm 0,0025$	60,60458	2990	0,080978
450 ± 10	S_6	$5,81 \pm 0,77$	$0,1312 \pm 0,0065$	18,696	2219	0,081087
[Mn(tdz-qx)(CO)₃Br]						
395 ± 5	S_9	$3,07 \pm 0,05$	$0,1271 \pm 0,0009$	42,05652	1865	0,105525
450 ± 10	S_6	$4,61 \pm 0,05$	$0,0588 \pm 0,0010$	85,35766	2270	0,085987
[Mn(sdz-qx)(CO)₃Br]						
395 ± 5	S_8	$2,57 \pm 0,06$	$0,1087 \pm 0,0015$	95,10983	2184	0,105789
450 ± 10	S_6	$2,06 \pm 0,04$	$0,0463 \pm 0,0019$	26,54449	2324	0,139955
[Mn(pdppz)(CO)₃Br]						
395 ± 5	S_{10}	$10,44 \pm 0,06$	$0,1140 \pm 0,0001$	33,22253	6000	0,117782
450 ± 10	S_7	$8,86 \pm 0,01$	$0,0781 \pm 0,0061$	58,61068	4053	0,056695
[Mn(dps-dzpz)(CO)₃Br]						
395 ± 5	S_{10}	$16,95 \pm 0,87$	$0,0774 \pm 0,0035$	34,80547	8066	0,225219
450 ± 10	S_6	$17,32 \pm 0,55$	$0,0765 \pm 0,0020$	22,08986	6261	0,115025

Ainda assim, a análise dos resultados confirma que quando $\varepsilon > 3000$ o valor das taxas de decomposição é significativamente alto, mostrando que mesmo que haja interconversão entre os estados S_n e T_n , o efeito dominante é o caráter dissociativo dos estados singlete ocupados. Em contrapartida, valores de $\varepsilon < 1000$ mostram que independentemente do valor de SOC, todos apresentam taxas abaixo de $1,00 \times 10^{-2} s^{-1}$. Com exceção da fotoCORM contendo

o ligante **dppz**, o qual apresentou taxa de decomposição de $2,89 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, provavelmente devido a alguma precipitação ao longo do processo de fotodissociação.

Comparações diretas entre os valores encontrados aqui com os apresentados na literatura são severamente dificultados pela falta de padronização tanto nas técnicas de fotodissociação quanto na forma de cálculo das taxas, tempos de meia-vida e rendimentos quânticos. Comparando unicamente dados de fotoliberação em solvente não coordenante, os autores tendem a não relatar o coeficiente de absorção da espécie na faixa de comprimentos de onda utilizados para a excitação, geralmente reportando apenas o ϵ da MLCT. Ademais, muitos autores têm evitado utilizar comprimentos de onda puros e relacionar as taxas com os coeficientes de absorção, preferindo irradiações em comprimentos de onda policromáticos, contudo sem especificar os espectros de emissão das fontes luminosas empregadas.

Outro ponto que merece destaque são as equações empregadas para os cálculos tanto das taxas quanto dos rendimentos quânticos. Do ponto de vista de cálculos, até 2017 a maioria dos autores que reportavam as constantes de fotodissociação empregavam uma taxa aparente, relacionando o processo com uma cinética de pseudoprimeira ordem. Atualmente esta forma foi contestada, fazendo com que os autores não explicitam de forma clara como as taxas reportadas estão sendo calculadas, apresentando apenas os valores. Outrossim, a forma de cálculo dos rendimentos quânticos apresentados pelos autores costuma não ser explicitada nos artigos, sendo que a maioria faz referências cruzadas com o método empregado, sendo que pelas equações apresentadas nas referências, o valor do rendimento é dependente da taxa ($A_i - A_t$) a qual é indiretamente dependente da absorbância inicial.

Já valores intermediários de coeficientes de absorção mostram dois efeitos: quando há a inclusão de calcogênios, o aumento dos valores de SOC têm um efeito sinérgico, mostrando que a ocupação de estados T_n favorece o processo de fotodissociação, constatação semelhante à descrita para as fotoCORMs contendo grupos pendentes. Em contrapartida, as fotoCORMs compostas apenas por átomos da primeira série, o incremento do SOC diminui o valor das taxas de fotodissociação. Este fato deve estar atrelado com o caráter dos estados tripleto, que devem apresentar maior caráter dissociativo quando há a incorporação de calcogênios no ligante e vai de encontro com o que até o momento é descrito na literatura.^{61,70}

Esta hipótese foi averiguada com a utilização de um agente de supressão (*quenching*) de estados singleto. Os valores da cinética de decomposição na presença de iodeto de

tetrabutylamônio, mostra que os compostos com $L_1 = \text{tdz-qx}$ e sdz-qx , onde os valores de SOC foram mais relevantes, a adição de iodeto não alterou de forma significativa os valores das taxas de dissociação. Já para os demais compostos, onde os valores dos SOCME parecem ser menos importantes houve ou aumento ou diminuição das taxas mostrando interação com os estados singleto (Tabela 25).

Tabela 25 – Constantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO com o uso de iodeto.

λ_{em} (nm)	[Mn(phen)(CO) ₃ Br]			[Mn(dppz)(CO) ₃ Br]		
	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ
450 ± 10	10,0 ± 0,16	6,92 ± 1,92	0,3331 ± 0,0178	2,89 ± 0,56	26,39 ± 0,25	0,1312 ± 0,0065
450 ± 10 (I)	8,26 ± 0,07	8,40 ± 0,01	0,3081 ± 0,0096	3,54 ± 0,52	21,82 ± 0,17	0,1474 ± 0,0001
	[Mn(tdz-qx)(CO) ₃ Br]					
450 ± 10	4,61 ± 0,05	15,23 ± 0,01	0,1271 ± 0,0009	2,06 ± 0,04	33,61 ± 0,02	0,0463 ± 0,0019
450 ± 10 (I)	4,95 ± 0,18	13,89 ± 0,04	0,1703 ± 0,0147	2,26 ± 0,04	31,81 ± 0,04	0,0556 ± 0,0013
	[Mn(pdppz)(CO) ₃ Br]			[Mn(dps-dzpz)(CO) ₃ Br]		
450 ± 10	8,86 ± 0,01	8,01 ± 0,02	0,0781 ± 0,0061	17,32 ± 0,55	3,93 ± 0,04	0,0765 ± 0,0020
450 ± 10 (I)	12,12 ± 0,23	5,68 ± 0,02	0,1075 ± 0,0066	10,29 ± 0,23	6,79 ± 0,03	0,0332 ± 0,0087

Uma vez que as cinéticas de decomposição foram estudadas em meio não coordenante, as fotoCORMs foram analisadas quanto a influência quanto na taxa frente de dissociação de CO em meio coordenante. Como esperado as constantes de velocidade em meio coordenante são severamente influenciadas pelo solvente, apresentando valores de dissociação menores (Tabela 26). Esta diferença ocorre pela passagem de um intermediário biscarbonil, o qual é formado pela troca de um equivalente de monóxido de carbono (dissociado) por uma molécula de solvente. Este processo forma um intermediário reacional mais estável do que o intermediário pentadentado formado em meio não coordenante, o que

diminui a taxa de dissociação consideravelmente. Resultado semelhante já foi obtido na literatura, porém não foi racionalizado.⁷⁰

As taxas de dissociação com $L_1 = \text{dppz}$ e sdz-qx não foram calculadas devido ao perfil das taxas que apresentam incremento da absorção nas velocidades iniciais, novamente devido à entrada de solvente na vacância disponível após a saída do primerio equivalente de CO.

Tentativas em identificar a formação da espécie biscarbonil via IR também se mostraram infrutíferas, onde de forma geral observou-se comportamento similar ao já descrito anteriormente para as cinéticas em CH_2Cl_2 , com diminuição concomitante de ambos os estiramentos, como pode ser avaliado pelas Figuras 138 e 139.

Tabela 26 – Contantes de fotodissociação, tempos de meia vida e rendimentos quânticos para o processo de fotodissociação de CO em CH_3CN .

λ_{em} (nm)	[Mn(phen)(CO) ₃ Br]			[Mn(dppz)(CO) ₃ Br]		
	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ
450 ± 10	10,0 ±	6,92 ±	0,3331 ±	2,89 ±	26,39 ±	0,1312 ±
	0,16	1,92	0,0178	0,56	0,25	0,0065
450 ± 10	2,22	31,60 ±	0,0851 ±	-	-	-
(CH₃CN)	±0,24	0,14	0,0045	-	-	-
	[Mn(tdz-qx)(CO) ₃ Br]			[Mn(sdz-qx)(CO) ₃ Br]		
	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ
450 ± 10	4,61 ±	15,23 ±	0,1271 ±	2,06 ±	33,61 ±	0,0463 ±
	0,05	0,01	0,0009	0,04	0,02	0,0019
395 ± 5	3,16 ±	21,72 ±	0,0469 ±	-	-	-
(CH₃CN)	0,05	0,02	0,005	-	-	-
	[Mn(pdppz)(CO) ₃ Br]			[Mn(dps-dzpz)(CO) ₃ Br]		
	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ	k ($\times 10^2$)	$t_{1/2}$	ϕ
450 ± 10	8,86 ±	8,01 ±	0,0781 ±	17,32 ±	3,93 ±	0,0765 ±
	0,01	0,02	0,0061	0,55	0,04	0,0020
450 ± 10	1,99 ±	35,60 ±	0,0135	2,14 ±	17,55 ±	0,0084 ±
(CH₃CN)	0,06	0,04	±0,0010	0,11	0,07	0,0010

Figura 138 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_3CN , da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{phen, tdz-qx e sdz-qx}$, no intervalo entre 0 a 100 s com $\Delta t = 20$ s.

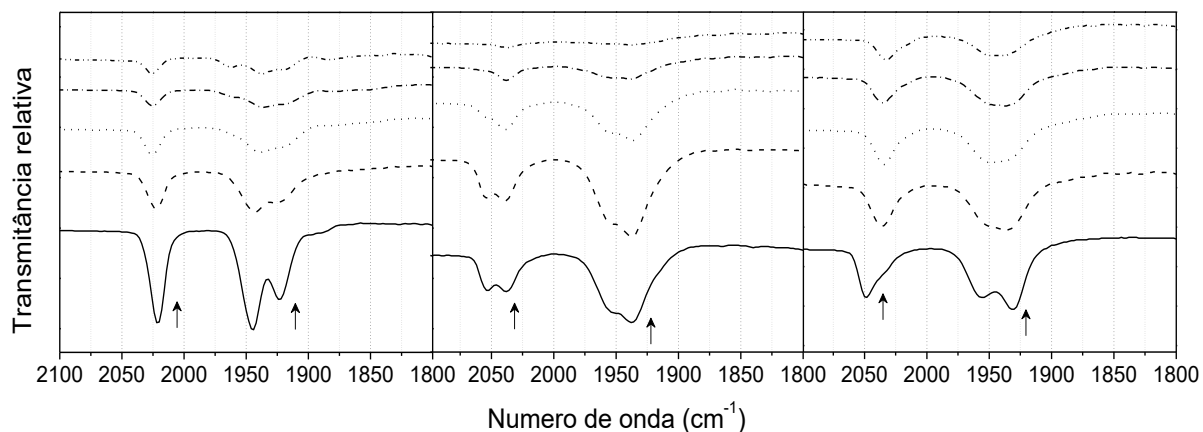
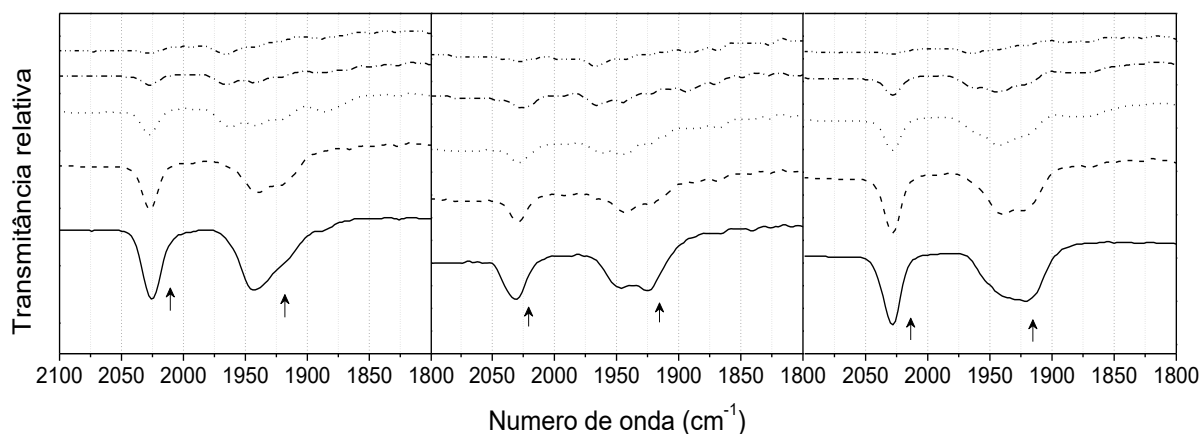


Figura 139 – Variação do ν_{CO} ao longo do período de irradiação com $\lambda_{\text{ex}} = 450 \pm 10$ nm para os compostos $[\text{Mn}(\text{L}_1)(\text{CO})_3\text{Br}]$ em CH_3CN , da esquerda para a direita $\text{L}_1 = \text{dppz, pdppz e dpz-dzpz}$, no intervalo entre 0 a 100 s com $\Delta t = 20$ s.



10 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados oito ligantes, sendo cinco inéditos e suas respectivas fotoCORM sendo sete inéditas com os quais foram avaliados a influência da adição de átomos de calcogênios no ligante e a extensão do número de ciclos fusionados sobre a capacidade de fotodissociação de novos MCCs. Neste sentido foram obtidos resultados promissores no que tange tanto ao deslocamento batocrômico quanto no estudo de novas propostas mecanísticas envolvendo a dependência com os estados excitados e com o solvente.

Pelos resultados encontrados, foi possível perceber que a adição de calcogênios, seja na primeira esfera de coordenação (**phS**, **phSe** e **bzISe**) seja na estrutura do ligante (**tdz-qx**, **sdz-qx** e **dps-dzpz**), explicitando que o aumento da massa atômica pode provocar incremento das constantes de dissociação e auxiliar no desenvolvimento de ligantes que apresentam deslocamento batocrômico da MLCT. Neste sentido a MCC contendo o ligante **sdz-qx** mostrou bons deslocamentos consideráveis da MLCT com decomposição apreciável em irradiação nas faixas de excitação verde e vermelho, sendo que o composto contendo o ligante **sdz-qx** apresentou o maior deslocamento para o vermelho. Outro ponto destacável é que a presença de calcogênios no ligante têm profunda contribuição sobre a contribuição dos estados tripleto sobre o processo de fotoliberação.

Em contrapartida também foi averiguado que o incremento excessivo de anéis fusionados não contribui para deslocamentos batocrômicos apreciáveis, auxiliando apenas no incremento do coeficiente de absorção da fotoCORM sintetizada, ainda assim as taxas de decomposição para estes compostos (**pdppz** e **dps-dzpz**) são significativamente maiores do que em compostos com poucos anéis fusionados (**phen**).

Além disso, buscou-se fazer correlações teórico-experimentais a fim de prever o comportamento das fotoCORMs sintetizadas tanto por meio de analogias com os ligantes quanto por meio das propriedades das MCCs.

Assim, buscou-se uma nova abordagem sobre desenvolvimento de ligantes que permitissem o deslocamento batocrômico da MLCT, explicitando a importância do LUMO sobre o processo de fotodissociação e realizando uma analogia com o sistema DA.

11 PERSPECTIVAS

Apesar dos estudos aqui desenvolvidos terem contribuído para o entendimento do processo de fotodissociação de CO alguns questionamentos ficam, entre eles:

- Cálculo via DFT/TD-DFT das energias bem como das constantes relativas de dissociação entre os estados S_0 e S_n/T_n a fim de averiguar a estabilidade dos estados povoados e ganhar entendimento sobre os estados dissociativos;
- Medição das espécies via IR e UV transiente no tempo, identificando as espécies excitadas formadas, sua estabilidade e os tipos de decaimento, realizando correlações com o fenômeno de fotodissociação e comprovando a participação e influência dos estados tripleto;
- Otimização do equipamento empregado para os ensaios de fotodissociação, permitindo análises múltiplas em diferentes comprimentos de onda;
- Realizar ensaios de toxicidade e viabilidade celular para mostrar a eficácia das moléculas sintetizadas como fotoCORMs para uso terapêutico.

12 REFERÊNCIAS

1. SIEGEL, R. L.; MILLER, K. D.; JEMAL, A. Cancer Statistics. **CA: Cancer Journal for Clinicians**, v. 69, p. 7-34, 2019
2. WANNER, M. Why is Cancer so Difficult to Cure? **The Search Magazine Article**, 2015.
3. DASARI, S.; TCHOUNWOU, P. D. Cisplatin in Cancer Therapy: Molecular Mechanisms of Action. **European Journal of Pharmacology**, v. 0, p. 364-378, 2014.
4. NGUYEN, A.; VESSIERES, A.; HILLARD, E. A.; TOP, S.; PIGEON, P.; JAOUEN, G., Organometallic Analogues of Tamoxifen: Effect of the Amino Side-Chain Replacement by a Carbonyl Ferrocenyl Moiety in Hydroxytamoxifen. **Chimia**, v. 61, p. 716-724, 2007.
5. FU, Y.; HABTEMARIAM, A.; BASRI, A. M. B. H.; BRADDICK, D.; CLARKSON, G. J.; SADLER, P. J. Structure-Activity relationships for Organometallic Osmium Arene Phenylazopyridine Complexes with Potent Anticancer Activity. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 10553-10562, 2011.
6. GASSER, G.; METZLER-NOLTE, N. The Potential of Organometallic Complexes in Medicinal Chemistry. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 16 p. 84-91, 2012.
7. WANG, D.; LIPPARD, S. J. Cellular Processing of Platinum Anticancer Drugs. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 4, p. 307-320, 2005.
8. MORRIS, R. E.; AIRD, R. E.; MURDOCH, Pd. S.; CHEN, H.; CUMMINGS, J.; HUGHES, N. H.; PARSONS S.; PARKIN, A.; BOYD, G.; JODRELL, D. I., SADLER, P. J. Inhibition of Cancer Cell Growth by Ruthenium(II) Arene Complexes. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 44, p. 3616-3621, 2001.
9. ALLARDYCE, C. S.; DYSON, P. J.; ELLIS, D. J.; HEATH, S. L. [Ru(η^6 -cymene-p)C12(pta)] (pta = 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1]decane): a Water Soluble Compounds that Exhibits pH Dependent DNA Binding Providing Selectivity for Diseased Cells. **Chemical Communications**, p. 1396-1397, 2001.
10. JIANG, M. Y.; DOLPHIN, D. Site-Specific Prodrug Release under Visible Light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 4236-4237, 2008.
11. DEVARAJAN, P. V.; JAIN, S. **Targeted Drug Delivery: Concepts and Design**. 1st ed. New York: Springer, 2015.
12. GASSER, G.; OTT, I., MELTZLER-NOLTE, N. Organometallic Anticancer Compounds. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 54, p. 3-25, 2011.
13. BERRIDGE, M. J. Unlocking the Secrets of Cell Signaling. **Annual Review of Physiology**, v. 67, p. 1-21, 2005.

14. SZABO, C. Hydrogen Sulphide and Its Therapeutic Potential. **Nature Reviews on Drug Discovery**, v. 6, p. 917-35, 2007.
15. LIN, Z.; ZHONG, S.; GRIERSON, D. Recent Advances in Ethylene Research. **Journal of Experimental Botany**, v. 60, p. 3311–3336, 2009.
16. CARNEIRO, Z. A.; de MORAES, J. C. B.; ROSRIGUES, F. P.; de LIMA, R. G.; CURTI, C.; da ROCHA Z. N.; PAULO, M.; BENDHACK, L. M.; TEDESCO, A. C.; FORMIGA, A. L. B.; da SILVA, R. S. Photocytotoxic Activity of a Nitrosyl Phthalocyanine Ruthenium Complex — A System Capable of Producing Nitric Oxide and Singlet Oxygen. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, p. 1035-1043, 2011.
17. MANN, B. E.; MOTTERLINI, R. CO and NO in Medicine. **Chemical Communications**, v. 355, p. 4197-4208, 2007.
18. COOPER, G. M. **The Cell: A Molecular Approach**. 2nd ed., Sunderland: Sinauer Associates Inc., 2000.
19. MURAD, F. Discovery of Some of the Biological Effects of Nitric Oxide and its Role in Cell Signaling. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, p. 1856-1868, 1999.
20. GARTHWAITE, J.; BOULTON, C. L.; Nitric Oxide Signaling in the Central Nervous System. **Annual Reviews on Physiology**, v. 57, p. 683-706, 1995.
21. KNOWLES, R. G.; PALACIOS, M.; PALMER, R. M. J.; MONCADA, S. Formation of Nitric Oxide Form L Arginine in the Central Nervous System: a Transduction Mechanism for Stimulation of the Soluble Guanylate Cyclase. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 86, p. 5159-5162, 1989.
22. BROWN, G. C. Nitric Oxide Regulates Mitochondrial Respirations and Cell Functions by Inhibiting Cytochrome Oxidase. **FEBS Letters**, v. 369, p. 136-139, 1995.
23. STAMLER, J. S.; LAMAS, S. FANG, S. C. Nitrosylation: the Prototypic Redox Based Signaling Mechanism. **Cell**, v. 196, p. 675-683, 2001.
24. AKMAL, A. H.; HASAN, M. Role of Nitric Oxide in Management of Acute Respiratory Distress. **Annals of Thoracic Medicine**, v. 3, p. 100-103, 2008.
25. BURGAUD, J. L.; RIFFAUD, J. P.; SOLDATO, P. DEL. Nitric-Oxide Releasing Molecules: A New Class of Drugs with Several Major Indications. **Current Pharmaceutical Design**, v. 8, p. 201-213, 2002.
26. GHOSH, K.; EROY-REVELES, A. A.; AVILA, B.; HOLMAN, T. R.; OLMSTEAD, M. M.; MASCHARAK, P. K. Reactions of NO with Mn(II) and Mn(III) Centers Coordinated to

Carboxamido Nitrogen: Synthesis of a Manganese Nitrosyl with Photolabile NO. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 2988-2997, 2004.

27. GHOSH, K.; KUMAR, S.; KUMAR, R. Ruthenium–Nitrosyl Complexes Derived from Ligands Containing Two Carboxylate Functional Groups and Studies on the Photolability of Coordinated NO. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 1454-1461, 2014.
28. ALISSON, E. Sensor detecta monóxido de carbono e pode evitar intoxicação. Folha de São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/ciencia/2019/05/sensor-detecta-monoxido-de-carbono-e-pode-evitar-intoxicacao.shtml>>. Acesso em: 13/06/2019.
29. GANONG, W. F. **Review of Medical Physiology**. 1st ed., Norwalk: Appleton and Lang, 1995.
30. BLUMENTHAL, I. Carbon Monoxide Poisoning. **Journal of the Royal Society of Medicine**, v. 94, p. 270-272, 2001.
31. HALDANE, J. The Action of Carbonic Oxide on Man. **Journal of Physiology**, v. 18, p. 201-217, 1895.
32. SJÖSTRAND, T. Endogenous Formation of Carbon Monoxide in Man under Normal and Pathological Conditions. **Scandinavian Journal of Clinical Laboratory Investigation**, v. 1, p. 201-214, 1949.
33. RYTER, S. W.; ALAM, J.; CHOI, A. M. K. Heme Oxygenase-1 / Carbon Monoxide: From Basic Science to Therapeutic Applications. **Physiological Reviews**, v. 86, p. 583-650, 2006.
34. MATSUI, T.; IWASAKI, M.; SUGIYAMA, R.; UNNO, M.; IKEDASAITO, M. Dioxygen Activation for the Self-Degradation of Heme: Reaction Mechanism and Regulation of Heme Oxygenase. **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 3602-3609, 2010.
35. MOTTERLINI R.; MANN B. E.; JOHNSON T. R.; CLARK J. E.; FORESTI R.; GREEN C. J. Bioactivity and Pharmacological Actions of Carbon Monoxide-releasing Molecules. **Current Pharmaceutical Design**, v. 9, p. 2525–2539, 2003.
36. PAE, H-O.; CHUNG, H-T. Heme Oxygenase-1: Its Therapeutic Roles in Inflammatory Diseases. **Immune Network**, v. 9, p. 12-19, 2009.
37. WILKINSON, W. J.; KMEP, P. J. Carbon Monoxide: An Emerging Regulator of Ion Channels. **The Journal of Physiology**, v. 589, p. 3055-3062, 2011.
38. TAILLÉ, C.; EL-BENNA, J.; LANONE, S.; BOCZKOWSKI, J.; MOTTERLINI, R. Mitochondrial Respiratory Chain and NAD(P)H Oxidase are Targets for the Antiproliferative Effect of

- Carbon Monoxide in Human Airway Smooth Muscle. **Journal of Biological Chemistry**, v. 280, p. 25350-25360, 2005.
39. OTTERBEIN, L. E.; BACH, F. H.; ALAM, J.; SOARES, M.; LU, H. T.; WYSK, M.; DAVIS, R. J.; FLAVELL, R. A.; CHOI, A. M. K. Carbon Monoxide has Anti-Inflammatory Effects Involving the Mitogen-Activated Protein Kinase Pathway. **Nature Medicine**, v. 6, p. 422-428, 2000.
 40. BRÜNE, B.; ULLRICH, V. Inhibition of Platelet Aggregation by Carbon Monoxide is Mediated by Activation of Guanylate Cyclase. **Molecular Pharmacology**, v. 32, p. 497-504, 1987.
 41. MOTTERLINI, R.; OTTERBEIN, L. E. The Therapeutic Potential of Carbon Monoxide. **Nature Review Drug Discovery**, v. 9, p. 728-743, 2010.
 42. HESS, D. R. Inhaled Carbon Monoxide: From Toxin to Therapy. **Respiratory Care**, v. 62, p. 1333-1342, 2017.
 43. MOTTERLINI, R.; MANN, B. R.; FORESTI, R. Therapeutic Applications of Carbon Monoxide Releasing Molecules. **Expert Opinions on Investigational Drugs**, v. 14, p. 1305-1318, 2005.
 44. MOTTERLINI, R.; MANN, B. E.; JOHNSON, T. R.; CLARK, J. E.; FORESTI, R.; GREEN, C. J. Bioactivity and Pharmacological Actions of Carbon Monoxide-Releasing Molecules: Characterization of Biochemical and Vascular Activities. **Circulation Research**, v. 90, p. E17-24, 2002.
 45. SLANINA, T.; ŠEBEJ, P. Visible-light-activated photoCORMs: Rational Design of CO-releasing Organic Molecules Absorbing in the Tissue-transparent Window. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, p. 692-710, 2018.
 46. MANN, B. E. Carbon monoxide: an Essential Signaling Molecule, **Topics in Organometallic Chemistry**. v. 32, p. 247-285, 2010.
 47. ROMÃO, C. C.; BLÄTTER, W. A.; SEIXAS, J. D.; BERNARDES, G. J. L. Developing Drug Molecules for Therapy with Carbon Monoxide. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 3571-3583, 2012.
 48. SCHATZSCHNEIDER, U. Novel Lead Structures and Activation Mechanisms for CO-Releasing Molecules (CORMs). **British Journal of Pharmacology**, v. 172, p. 1638-1650, 2015.
 49. ELSCHENBROICH, C. **Organometallics**. 3rd ed., Weinheim: Wiley, 2006.
 50. JOHNSON, T. R.; MANN, B. E.; TEASDALE, I. P.; ADAMS, H.; FORESTI, T.; GREEN, C. J.; MOTTERLINI, R. Metal Carbonyls as Pharmaceuticals? [Ru(CO)₃Cl(glycinate)], a CO-

releasing Molecule with an Extensive Aqueous Solution Chemistry. **Dalton Transaction**, v. 0; p. 1500-1508, 2007.

51. HOWELL, J. A. S.; BURKINSHAW, P. M. Ligand Substitution Reactions at Low-Valent Four, Five-, and Six-Coordinate Transition Metal Centers. **Chemical Reviews**, v. 83, p. 557-567, 1983.
52. HEWISON, L.; CROOK, S. H.; MANN, B. E.; MEIJER, A. J. H. M.; ADAMS, H.; SAWLE, P.; MOTTERLINI, R. A. New Types of CO-Releasing Molecules (CO-RMs), Based on Iron Dithiocarbamate Complexes and $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}(\text{S}_2\text{COEt})]$. **Organometallics**, v. 31, p. 5823-5828, 2012.
53. ROMANSKI, S.; KRAUS, B.; SCHATZSCHNEIDER, U.; NEUDÖRFL, J.; AMSLINGER, S. SCHMALZ, H. Acyloxybutadiene Iron Tricarbonyl Complexes as Enzyme-Triggered CO-Releasing Molecules (ET-CORMs). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 2392-2396, 2011.
54. MOTTERLINI, R.; SAWLE, P.; HAMMAD, J.; BAINS, S.; ALBERTO, R.; GREEN, C. J. CORM-A1: a New Pharmacologically Active Carbon Monoxide-releasing Molecule. **The FASEB Journal**, v. 19, p. 284-286, 2005.
55. KUNZ, P. C.; MEYER, H.; BARTHEL, J.; SOLAZZO, S.; SCHMIDT, A. M.; JANIAC, C. Metal Carbonyls Supported on Iron Oxide Nanoparticles to Trigger the CO-Gasotransmitter Release by Magnetic Heating. **Chemical Communications**, v. 49, p. 4896-4898, 2013.
56. MEYER, H.; BRENNER, M.; HÖFERT, S.-P.; KNEDEL, T.-O.; KUNZ, P. C.; SCHMIDT, A. M.; HAMACHER, A.; KASSACK, M. U.; JANIAC, C. Synthesis of Oxime-based CO-releasing Molecules, CORMs and their Immobilization on Maghemite Nanoparticles for Magnetic-Field Induced CO Release. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 7605-7615, 2016.
57. AUCOTT, B. J.; WARD, J. S.; ANDREW, S. G.; MILANI, J.; WHITWOOD, A. C.; LYNAM, J. M.; PARKIN, A.; FAIRLAMB, I. J. S. Redox-Tagged Carbon Monoxide-Releasing Molecules (CORMs): Ferrocene-Containing $[\text{Mn}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_4]$ Complexes as a Promising New CORM Class. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 5431-5440, 2017.
58. MANSOUR, A. M.; FRIEDRICH, A. IClick Cycloaddition Reaction of Light-triggered Manganese(I) Carbonyl Complexes. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 18418-18425, 2018.
59. SCHATZSCHNEIDER, U. PhotoCORMs: Light-Triggered Release of Carbon Monoxide from the Coordination Sphere of Transition Metal Complexes for Biological Applications. **Inorganica Chimica Acta**, v. 374, p. 19-23, 2011.
60. WEISSLEDER, R. A Clearer Vision for in Vivo Imaging. **Nature Biotechnology**, v. 19, p. 316-317, 2001.

61. CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S. J.; MASCHARAK, P. K. Design Strategies to Improve the Sensibility of Photoactive Metal Carbonyl Complexes (photoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to Biological Targets. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 2603-2611, 2014.
62. JACKSON, C. S.; SCHMITT, S.; DOU, Q. P.; KODANKO, J. K. Synthesis, Characterization, and Reactivity of the Stable Iron Carbonyl Complex $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{N}_4\text{Py})](\text{ClO}_4)_2$: Photoactivated Carbon Monoxide Release, Growth Inhibitory Activity, and Peptide Ligation. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 5336-5338, 2011.
63. JIMENEZ, J.; CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S. J.; MASCHARAK, P. K. Light-triggered CO Delivery by a Water-soluble and Biocompatible Manganese photoCORM. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 13204-13213, 2016.
64. CHAKRABORTY, I.; JIMENEZ, J.; SAMEERA, W. M. C.; KATO, M.; MASCHARAK, P. K. Luminescent Re(I) Carbonyl Complexes as Trackable PhotoCORMs for CO Delivery to Cellular Targets. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 2863-2873, 2017.
65. MEDE, R.; TRABER, J.; KLEIN, M.; GÖRLS, H.; GESSNER, G.; HOFFMANN, P.; SCHMITT, M.; POPP, J.; HEINEMANN, S. H.; NEUGEBAUER, U.; WESTERHAUSEN, M. Synthesis and Solution Stability of Water-soluble $\kappa^2\text{N},\kappa\text{O}$ -bis(3,5-dimethylpyrazolyl)ethanol Manganese(i) Tricarbonyl Bromide (CORM-ONN1). **Dalton Transactions**, v. 46, p. 1684-1693, 2017.
66. JIMENEZ, J.; CHAKRABORTY, I.; DOMINGUEZ, A.; MARTINEZ-GONZALEZ, J.; SAMEERA, W. M. C.; MASCHARAK, P. K. A Luminescent Manganese PhotoCORM for CO Delivery to Cellular Targets under the Control of Visible Light. **Inorganic Chemistry**, v. 57, p. 1766-1773, 2018.
67. VAUGHAN, J. G.; REID, B. L.; RAMCHANDANI, S.; WRIGHT, P. J.; MUZZIOLI, S.; SKELTON, B. W.; RAITERI, P.; BROWN, D. H.; STAGNI, S.; MASSI, M. The Photochemistry of Rhenium(I) Tricarbonyl N-heterocyclic Carbene Complexes. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 14100-14114, 2013.
68. WEISS, V. C.; AMORIM, A. L.; XAVIER, F. R.; BORTOLUZZI, A. J.; NEVES, A.; PERALTA, R. A. Light Response of Three Water-Soluble Mn^{I} photoCORMs: Spectroscopic Features and CO Release Investigation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 2649-2659, 2019.
69. PINTO, M. N.; CHAKRABORTY, I.; JIMENEZ, J.; MURPHY, K.; WENGER, J.; MASCHARAK, P. K. Therapeutic Potential of Two Visible Light Responsive Luminescent photoCORMs: Enhanced Cellular Internalization Driven by Lipophilicity. **Inorganic Chemistry**, ASAP, 2019.
70. CARRINGTON, S. J.; CHAKRABORTY, I.; MASCHARAK, P. K. Exceptionally Rapid CO Release from a Manganese(I) Tricarbonyl Complex Derived from bis(4-chloro-

phenylimino)acenaphthene upon Exposure to Visible Light. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 13828-13834, 2015.

71. KOTTELAT, E.; RUGGI, A.; ZOBI, F. Red-light Activated photoCORMs of Mn(I) Species Bearing Electron Deficient 2,2'-azopyridines. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 6920-6927, 2016.
72. MANSOUR, A. M. Green-Light-Induced PhotoCORM: Lysozyme Binding Affinity towards Mn^I and Re^I Carbonyl Complexes and Biological Activity Evaluation. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 4805-4811, 2018.
73. RUDOLF, P.; KANAL, F.; KNORR, J.; NAGEL, C.; NIESEL, J.; BRIKNER, T.; SCHATZNEIDER, U.; NUERNBERGER, P. Ultrafast Photochemistry of a Manganese-Tricarbonyl CO-Releasing Molecule (CORM) in Aqueous Solution. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, p. 596-602, 2013.
74. FUMANAL, M.; GINDENSPERGER, E.; DANIEL, C. Ultrafast Intersystem Crossing vs Internal Conversion in α -Diimine Transition Metal Complexes: Quantum Evidence. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, p. 5189-5195, 2018.
75. YEMPALLY, V.; KYRAN, S. J.; RAJU, R. K.; FAN, W. Y.; BROTHERS, E. N.; DAENSBURG, D.J.; BENGALI, A. A. Thermal and Photochemical Reactivity of Manganese Tricarbonyl and Tetracarbonyl Complexes with a Bulky Diazabutadiene Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 4081-4088, 2014.
76. WARD, J. S.; BRAY, J. T. W.; AUCOTT, B. J.; WAGNER, C.; PRIDMORE, N. E.; WHITWOOD, A.C.; MOIR, J. W., B.; LYNAM, J. M.; FAIRLAMB, I. J. S. Photoactivated Functionizable Tetracarbonyl(phenylpyridine)manganese(I) Complexes as CO-Releasing Molecules: A Direct Suzuki-Miyaura Cross-Coupling on a Thermally Stable CO-RM. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 5044-5051, 2016.
77. GONZALEZ, M. A.; CARRINGTON, S. J.; FRY, N.L.; MARTINEZ, J. L.; MASCHARAK, P. K. Syntheses, Structures, and Properties of New Manganese Carbonyls as Photoactive CO-Releasing Molecules: Design Strategies That Lead to CO Photolability in the Visible Region. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 11930-11940, 2012.
78. KUNZ, P. C.; HUBER, W.; ROKAS, A.; SCHATZSCHNEIDER, U.; SPINGLER, B.; Manganese and Rhenium Tricarbonyl Complexes of Imidazol-Based Phosphane Ligands: Influence of the Substitution Pattern on the CO Release Properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2, p. 5358-5366, 2009.
79. JIMENEZ, J.; CHAKRABORTY, I.; MASCHARAK, P. K. Synthesis and Assessment of CO-Release Capacity of Manganese Carbonyl Complexes Derived from Rigid α -Diimine-Ligands of Varied Complexity. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 30, p. 5021-5026, 2015.

80. LI, Z.; PIERRI, A. E.; HUANG, P.-J.; WU, G.; IRETSKII, A. V.; FORD, P. C. Dinuclear PhotoCORMs: Dioxygen-Assisted Carbon Monoxide Uncaging from Long-Wavelength-Absorbing Metal–Metal-Bonded Carbonyl Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 6094-6104, 2017.
81. PICKENS, R. N.; NEYHOUSE, B. J.; REED, D. T.; ASHTON, S. T. WHITE, J. K. Visible Light-Activated CO Release and $^1\text{O}_2$ Photosensitizer Formation with Ru(II),Mn(I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 57, p. 11616-11625, 2018.
82. PFEIFFER, H.; ROJAS, A.; NIESEL, J.; SCHATZSCHNEIDER, U. Sonogashira and “Click” Reactions for the N Terminal and Side Chain Functionalization of Peptides with $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{tpm})]^+$ - Based CO Releasing Molecules (tpm = tris(pyrazolyl)methane). **Dalton Transactions**, v. 0, p. 4292-4298, 2008.
83. BRÜCKMANN, N. E.; WAHL, M.; REIß, G. J.; KOHNS, M.; WÄTJEN, W.; KUNZ, P. C. Polymer Conjugates of Photoinducible CO-Releasing Molecules. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 4571 -4577, 2011.
84. GOVENDER, P.; PAI, S.; SCHATZSCHNEIDER, U.; SMITH, G. S. Next Generation PhotoCORMs: Polynuclear Tricarbonylmanganese(I)-Functionalized Polypyridyl Metallodendrimers. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 5470-5478, 2013.
85. ZOBİ, F.; QUARONI, L.; SANTORO, G.; ZLATEVA, T.; BLACQUE, O.; SARAFINOV, B.; SCHAUB, M. C.; BOGFANOVA, A. Y. Live-Fibroblast IR Imaging of a Cytoprotective photoCORM Activated with Visible Light, **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 56, p. 6719-6731, 2013.
86. CARRINGTON, S. J.; CHAKRABORTY, I.; BERNARD, J. M. L.; MASCHARAK, P. K. Synthesis and Characterization of a “Turn-On” photoCORM for Trackable CO Delivery to Biological Targets. **ACS Medicinal Chemistry Letters**, v. 5, p. 1324-1328, 2014.
87. REDDY, G. U.; AXTHELM, J.; HOFFMAN, P.; TAYE, N.; GLASER, S.; GORLS, H.; HOPKINS, S. L.; PLASS, W.; NEUGEBAUER, U.; BONNET, S.; SCHILLER, A. Co-Registered Molecular Logic Gate with a CO-Releasing Molecule Triggered by Light and Peroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, p. 4991-4994, 2017.
88. RAMU, V.; REDDY, G. U.; LIU, J.; HOFFMANN, P.; SOLLAPUR, R.; WYRWA, R.; KUPFER, S.; SPIELMANN, C.; BONNET, S.; NEUGEBAUER, U.; SCHILLER, A. Two-Photon-Induced CO-Releasing Molecules as Molecular Logic Systems in Solution, Polymers, and Cells. **Chemistry A European Journal**, v. 25, p. 8453-8458, 2019.
89. GLÄSER, S.; MEDE, R.; GORLS, H.; SUEPEL, S.; BOHLENDER, C.; WYRNA, R.; SCHIRMER, S.; DOCHOW, S.; REDDY, G. U.; OPP, J.; WESTERHAUSEN, M.; SCHILLER, A. Remote-controlled delivery of CO via photoactive CO-releasing materials on a fiber optical device. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 13222-13233, 2016.

90. SVEN, H. C. A.; REDDY, G. U.; WYRNA, R.; BONNET, S.; SCHILLER. Red Light-Triggered CO Release from $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ Using Triplet Sensitization in Polymer Nonwoven Fabrics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, p. 15292-15292, 2017.
91. AMEZCUA, I. J.-; CARMONA, F. J.; GARCÍA, I. R.-; QUIRÓS, M.; CENIS, J. L.; PÉREZ, A. L.-; MALDONADO, C. R.; BAREA, E. Silk Fibroin Nanoparticles as Biocompatible Nanocarriers of a Novel Light-responsive CO-prodrug. **Dalton Transactions**, v. 47, p. 10434-10438, 2018.
92. HE, Q.; KIESEWETTER, D. O.; QU, Y.; FU, X.; FAN, J.; HUANG, P.; LIU, Y.; ZHU, G.; LIU, Y.; QIAN, Z.; CHEN, X. NIR-Responsive On-Demand Release of CO from Metal Carbonyl-Caged Graphene Oxide Nanomedicine. **Advanced Materials**, v. 27, p. 6741-6746, 2015.
93. DÖRDELMANN, G.; PFEIFFER, H.; BIRKNER, A.; SCHATZSCHNEIDER, U. Silicium Dioxide Nanoparticles as Carriers for Photoactivatable CO-Releasing Molecules (PhotoCORMs). **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 4362-4367, 2011.
94. DÖRDELMANN, G.; MEINHARDT, T.; SOWIK, T.; KRUEGER, A.; SCHATZSCHNEIDER, U. CuAAC click functionalization of azide-modified nanodiamond with a photoactivatable CO-releasing molecule (PhotoCORM) based on $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{tpm})]^+$. **Chemical Communications**, v. 18, p. 11528-11530, 2012.
95. PIERRI, A. E.; HUANG, P.-J.; GARCIA, J. V.; STANFILL, J. G.; CHUI, M.; WU, G.; ZHENG, N.; FORD, P. C. A photoCORM Nanocarrier for CO Release Using NIR Light. **Chemical Communications**, v. 51, p. 2072-2075, 2015.
96. CARMONA, F. J.; ROJAS, S.; SÁNCHEZ, P.; JEREMIAS, H.; MARQUES, A. R.; ROMÃO, C. C.; LAZARTE, D. C.-; NAVARRO, J. A. R.; MALDONADO, C. R.; BAREA, E. Cation Exchange Strategy for the Encapsulation of a Photoactive CO-Releasing Organometallic Molecule into Anionic Porous Frameworks. **Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 6525-6531, 2016.
97. CARMONA, F. J.; AMEZCUA, I. J.-; ROJAS, S.; ROMÃO, C. C.; NAVARRO, J. A. R.; MALDONADO, C. R.; BAREA, E. Aluminum Doped MCM-41 Nanoparticles as Platforms for the Dual Encapsulation of a CO-Releasing Molecule and Cisplatin, **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 10474-10480, 2017.
98. BERENDS, H. M.; KURZ, P., Investigation of Light Triggered Carbon Monoxide Release from Two Manganese photo-CORMs by IR, UV-Vis and EPR Spectroscopy. **Inorganica Chimica Acta**, v. 380, p. 141-147, 2012.
99. SACHS, U.; SCHAPER, G.; WINKLER, D.; KRATZERT, D.; KURZ, P. Light- or Oxidation-triggered CO Release from $[\text{Mn}^I(\text{CO})_3(\kappa^3\text{-L})]$ Complexes: Reaction Intermediates and a New Synthetic Route to $[\text{Mn}^{III/IV}_2(\mu\text{-O})_2(\text{L})_2]$ Compounds. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 17464-17473, 2016.

100. NAGEL, C.; MCLEAN, S.; POOLE, R. K.; BRAUNSCHWEIG, H.; KRAMER, T.; SCHATZSCHNEIDER, U. Introducing $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{tpa}-\kappa^3\text{N})]^+$ as a Novel Photoactivatable CO-Releasing Molecule with Well-Defined iCORM Intermediates – Synthesis, Spectroscopy, and Antibacterial Activity. **Dalton Transactions**, v. 46, p. 9986-9997, 2014.
101. MANSOUR, A. M.; FRIEDRICH, A. The CO release properties of $\kappa^2 \text{N}^1, \text{N}^2 \text{Mn}(\text{I})$ tricarbonyl photoCORMs with Tridentate Benzimidazole Coligands. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 4, p. 1517-1524, 2017.
102. SATO, S.; MATUBARA, Y.; KOIKE, K.; FALKENSTRÖM, M.; KATAYAMA, T.; ISHIBASHI, Y.; MIYASAKA, H.; TANIGUCHI, S.; CHOSROWJAN, H.; MATAGA, N.; FUKAZAWA, N.; KOSHIHARA, S.; ONDA, K.; ISHITANI, O. Photochemistry of *fac*- $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{Br})]$. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, p. 15722-15734, 2012.
103. MOREIRA, V. F.-; GREENWOOD, F. L. T.-; COOGAN, M. P. Application of d^6 Transition Metal Complexes in Fluorescence Cell Imaging. **Chemical Communications**, v. 46, p. 186-202, 2010.
104. CASSON, L. A.; MUZZIOLI, S.; RAITERI, P.; SKELTON, B. W.; STAGNI, S.; MASSI, M.; BROWN, D. H. N-Heterocyclic carbenes as π^* -acceptors in Luminescent $\text{Re}(\text{I})$ Triscarbonyl Complexes. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 11960-11967, 2011.
105. COOGAN, M. P.; PLATTS, J. A. Blue Rhenium Tricarbonyl dppz Complexes – Low Energy Charge-transfer Absorption at Tissue-penetrating Wavelengths. **Chemical Communications**, v. 52, p. 12498-12501, 2016.
106. HIGHTOWER, S. E.; CORCORAN, R. C.; SULLIVAN, B. P. Unusual, Bifurcated Photoreactivity of a Rhenium(I) Carbonyl Complex of Triethynylphosphine. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 9601-9603, 2005.
107. KO, C.-C.; CHEUNG, A. W.-Y.; LO, L. T.-L.; SIU, W.-K. S.; NG, C.-O.; YIU, S.-M. Syntheses and Photophysical Studies of New Classes of Luminescent Isocyano Rhenium(I) Diimine Complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, p. 15-46-1555, 2012.
108. CARRINGTON, S. J.; CHAKRABORTY, I.; BERNARD, J. M. L.; MASCHARAK, P. K. A Theranostic Two-Tone Luminescent PhotoCORM Derived from $\text{Re}(\text{I})$ and (2-pyridyl)-benzothiazole: Trackable CO Delivery to Malignant Cells, **Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 7852-7858, 2016.
109. CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S. J.; ROSEMAN, G.; MASCHARAK, P. K. Synthesis, Structures, and CO Release Capacity of a Family of Water-Soluble PhotoCORMs: Assessment of the Biocompatibility and Their Phototoxicity toward Human Breast Cancer Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 1534-1545, 2017.

110. JIANG, Q.; XIA, Y.; BARRETT, J.; MIKHAILOVSKY, A.; WU, G.; WANG, D.; SHI, P.; FORD, P. C. Near-Infrared and Visible Photoactivation to Uncage Carbon Monoxide from an Aqueous-Soluble PhotoCORM. **Inorganic Chemistry**, v. 58, p. 11066-11075, 2019.
111. ASKES, S. H. C.; REDDY, U.; WYRWA, R.; BONNET, S.; SCHILLER, A. Red Light-Triggered CO Release from Mn₂(CO)₁₀ Using Triplet Sensitization in Polymer Nonwoven Fabrics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 3, p. 15292-15295, 2017.
112. KIANFAR, E.; APAYDIN, D. H.; KNÖR, G. Spin-Forbidden Excitation: A New Approach for Triggering Photopharmacological Processes with Low-Intensity NIR Light, **ChemPhotoChem**, v. 1, p. 378-382, 2017.
113. TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**. Sausalito: University Science Books, 1991.
114. CARLOS, R. M.; NEUMANN, M. G. Photochemical and Photophysical Properties of [Mn(imidazole)(CO)₃(phen)](SO₃CF₃) Complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 131, p. 67-73, 2000.
115. PEREIRA, C.; FERREIRA, H. G.; SCHULTZ, M. S.; MILANEZ, J.; IZIDORO, M.; LEME, P. C.; SANTOS, R. H. A.; GAMBARDELLA, M. T. P.; CASTELLANO, E. E.; NETO, B. S. L.; CARLOS, R. M. Probing the Electronic Factors Responsible for the Cyclic Electron-transfer Induced isomerism *fac* ⇌ *mer*: Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Studies of *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')L]^{0/+} Complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 3735-3744, 2005.
116. HARTL, F.; MAHABIERSING, T.; DOUX, M.; MÉZAILLESN.; FLOCH, P. L.; RONAYNE, K. L.; TOWRIE, M.; PARKER, A. W. Dissociative *fac*-to-*mer* Photoisomerisation of a Mn(I) Tricarbonylcomplex Containing a Highly Flexible SPS-based Pincer Ligand. **Central Laser Facility Annual Report**, v. 1, p. 117-119, 2006.
117. FARREL, I. R.; VLČEK, A.; Mechanisms of Ultrafast Metal–ligand Bond Splitting upon MLCT Excitation of Carbonyl-diimine Complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 208, p. 87-101, 2000.
118. VLČEK, A.; FARREL, I. R.; LIARD, D. J.; MATOUSE, P.; TOWRIE, M.; PARKER, A. W.; GRILLS, D. C.; GEORGE, M. W. Early Photochemical Dynamics of Organometallic Compounds Studied by Ultrafast Time-resolved Spectroscopic Techniques. **Dalton Transactions**, v. 1, p. 701-712, 2002.
119. SCALTRITO, D. V.; FRY, H. C.; SHOWALTER, B. M.; THOMPSON, D. W.; LIANG, H.- C.; ZHANG, C. X.; KRETZER, R. M.; KIM, E.-; TOSCANO, J. P.; KARLIN, K. D.; MEYER, G. J. Reversible Carbon Monoxide Photodissociation from Cu(I) Coordination Compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 40, p. 4514-4515, 2001.

120. OWRUTSKY, J. C.; BARONAVSKI, A. P. Ultrafast Infrared Study of the Ultraviolet Photodissociation of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, p. 9864-9873, 1996.
121. TWALA, T. N.; SMITH, M. S.-; ROODT, A.; VISSER, H. G. Activation of the Manganese(i) Tricarbonyl core by Selective Variation of Bidentate Ligands (L,L'-Bid = N,N' and N,O Donor Atom Sets) in *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L},\text{L}'\text{-Bid})(\text{CH}_3\text{OH})]^n$ Complexes. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 3278-3288, 2015.
122. TIGNOR, S. E.; KUO, H.- Y.; LEE, T. S.; SCHOLE, G. D.; BOCARSLY, A. B. Manganese-Based Catalysts with Varying Ligand Substituents for the Electrochemical Reduction of CO_2 to CO. **Organometallics**, v. 38, p. 1292-1299, 2019.
123. WRIGHT, M. A.; WRIGHT, J. A. PhotoCORMs: CO Release Moves into the Visible. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 6801-6811, 2016.
124. FORD, P., C. Metal Complex Strategies for Photo-uncaging the Small Molecule Bioregulators Nitric Oxide and Carbon Monoxide. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 376, p. 548-564, 2018.
125. SZABO, A; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**, Dover Publications, 1996.
126. MARIAN, C. M. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules, **Wires Computational Molecular Science**, v. 2, p. 187-203, 2012.
127. PENFOLD, T. J.; GINDENSPERGER, E.; DANIEL, C.; MARIAN, C. M. Spin-Vibronic Mechanism in Intersystem Crossing. **Chemical Reviews**, n. 118, p.6975-7025, 2018.
128. POKHIKO, P.; KRYLOV, A. I. Quantitative El-Sayed Rules for Many-Body Wave Functions from Spinless Transition Density Matrices. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 17, p. 4857-4862, 2019.
129. PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. **Annual Reviews**, v. 63, p. 45-64, 2012.
130. TAKEZAKI, M.; HIROTA, N.; TERAZIMA, M. Nonradiative Relaxation Processes and Electronically Excited States of Nitrobenzene Studied by Picosecond Time-Resolved Transient Grating Method. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 19, p. 3443-3448, 1997.
131. LARSEN, M. A.B.; THØGERSEN, J.; STEPHANSEN, A. B.; PEON, J.; SØLLING, T. I.; KEIDING, S. R. Transient IR Spectroscopic Observation of Singlet and Triplet States of 2-Nitrofluorene: Revisiting the Photophysics of Nitroaromatics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, p. 28-35, 2016.

132. GONZALEZ, M.A.; YIM, M. A.; CHENG, S.; MOYES, A.; HOBBS, A. J.; MASCHARAK, P. K. Manganese Carbonyls Bearing Tripodal Polypyridine Ligands as Photoactive Carbon Monoxide-Releasing Molecules. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 601-608, 2011.
133. KUMAR, S.; RAO, G. K.; KUMAR, A.; SINGH, M. P.; SINGH, A. K. Palladium(II)-(E,N,E) Pincer Ligand (E = S/Se/Te) Complex Catalyzed Suzuki Coupling Reactions in Water via in Situ Generated Palladium Quantum Dots. **Dalton Transactions**, v, 42, p. 16939-16948, 2013.
134. WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M. Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants. **Journal of Organic Chemistry**, v. 75, p. 8351-8354, 2010.
135. ALTOMARE, A.; BURLA, M. C.; CAMALLI, M.; CASCARANO, G. L.; GIACOVAZZO, C.; GUAGLIARDI, A.; MOLITERNI, A.G.G.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 115-119, 1999.
136. SHELDRICK, G. M. SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement 1997.
137. NEESE, F. The Orca Program System. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, p. 73-78, 2012.
138. SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 15, p. 2571-2577, 1992.
139. SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, p. 5829-5835, 1994.
140. WEIGEND, F.; AHLRICHS, R.; Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, p. 3297-3305 2005.
141. GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H.; A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010.
142. GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L.; Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, p. 1456-1465, 2011.
143. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648, 1993.

144. STEPHENS P. J.; DEVLIN, J. F.; CHABALOWSKI, C. F; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 11623, 1993.
145. GRIMME, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 034108, 2006.
146. WEIGEND F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 1057, 2006.
147. PANTAZIS, S. A.; CHEN, X.-Y. LANDIS, C. R.; NEESE, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, p. 908-919, 2008.
148. MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 113, p. 6378-6396, 2009.
149. SOUZA, BERNARDO; NEESE, FRANK; IZSÁK, RÓBERT, On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach. **Journal of Chemical Physics**. v. 148, p. 034104, 2018.
150. BISCHOF, C. JOSHI, T. DIMRI, A. SPICCIA. L AND SCHATZSCHNEIDER, U. Synthesis, Spectroscopic Properties, and Photoinduced CO-Release Studies of Functionalized Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes: Versatile Building Blocks for Development of CORM–Peptide Nucleic Acid Bioconjugates. **Inorganic Chemistry**, v. 52, p. 9297–9308, 2013.
151. KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical Actinometry. **Pure Application Chemistry**, v. 76, p. 2105–2146, 2004.
152. BRAGA, H. C. **SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO LIGANTE [1,2,5]SELENODIAZOL[3,4-F][1,10]FENANTROLINA E SEUS COMPLEXOS DE FERRO (II) E EURÓPIO (III)**. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
153. DOUARON, G. L.; SCHMIDT, F.; AMAR, M. et al. Neuroprotective effects of a brain permeant 6-aminoquinoxaline derivative in cell culture conditions that model the loss of dopaminergic neurons in Parkinson disease. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 89, n. 7, p. 467 - 479, 2015.
154. GLITZ, V. A. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FOTOLIBERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO POR MEIO DE UM NOVOCOMPOSTO DE MANGANÊS(I)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

155. ELMES, R. B. P.; ERBY, M.; CLOONAN, S. M.; QUINN, S. J.; WILLIAMS, D. C.; GUNNLAUGSSON, T. Quarternarized pdppz: synthesis, DNA-binding and biological studies of a novel dppz derivative that causes cellular death upon light irradiation. **Chemical Communication**, v. 447, p. 686 - 688, 2011.
156. ZAVITSAS, A. A. Factors affecting the relation between stretching frequencies and bond lengths. Diatomic and polyatomic species without adjustable fitting parameters. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 151, p. 553-565, 2015.
157. KOTTELAT, E.; LUCARINI, F.; CROCHET, A.; RUGGI, A.; ZOBEL, F. Correlation of MLCTs of Group 7 *fac*-[M(CO)₃]⁺ Complexes (M = Mn, Re) with Bipyridine, Pyridinylpyrazine, Azopyridine, and Pyridin-2-ylmethanimine Type Ligands for Rational photoCORM Design. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 3758-3768, 2019.
158. AMORIM, A. L. **NOVOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE MANGANÊS(I): POTENCIAIS AGENTES DE LIBERAÇÃO FOTOINDUZIDA DE MONÓXIDO DE CARBONO**. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
159. GONZALEZ, M. A.; CARRINGTON, S. J.; FRY, N. L.; MARTINEZ, J. L.; MASCHARAK, P. K. Syntheses, Structures and Properties of New Manganese Carbonyls as Photoactive CO-Releasing Molecules: Design Strategies That Lead to CO Photolability in the Visible Region. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 11930-11940, 2012.
160. PORDEL, S.; WHITE, J. K. Impact of Mn(I) photoCORM ligand set on photochemical intermediate formation during visible light-activated CO release. **Inorganica Chimica Acta**, v. 500, p. 119206, 2020.

APÊNDICE I – Curvas Cinéticas Complementares

Figura A1 – Variação da MLCT para o composto $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ nas com λ_{ex} nas faixas violeta (a), verde (b), azul na presença de iodeto (c) e azul em CH_3CN (d).

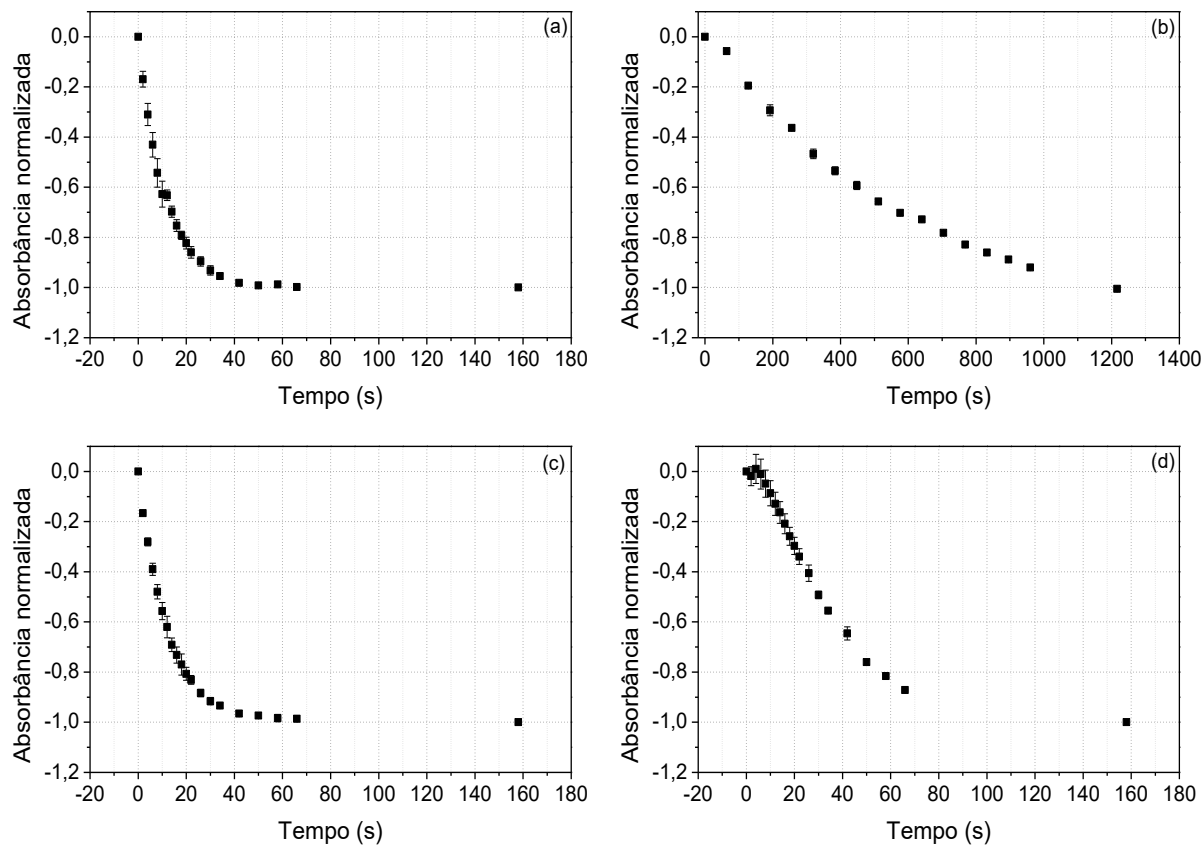


Figura A2 – Variação da MLCT para o composto $[\text{Mn}(\text{sdz-qz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ nas com λ_{ex} nas faixas violeta (a), verde (b), azul na presença de iodeto (c) e violeta em CH_3CN (d).

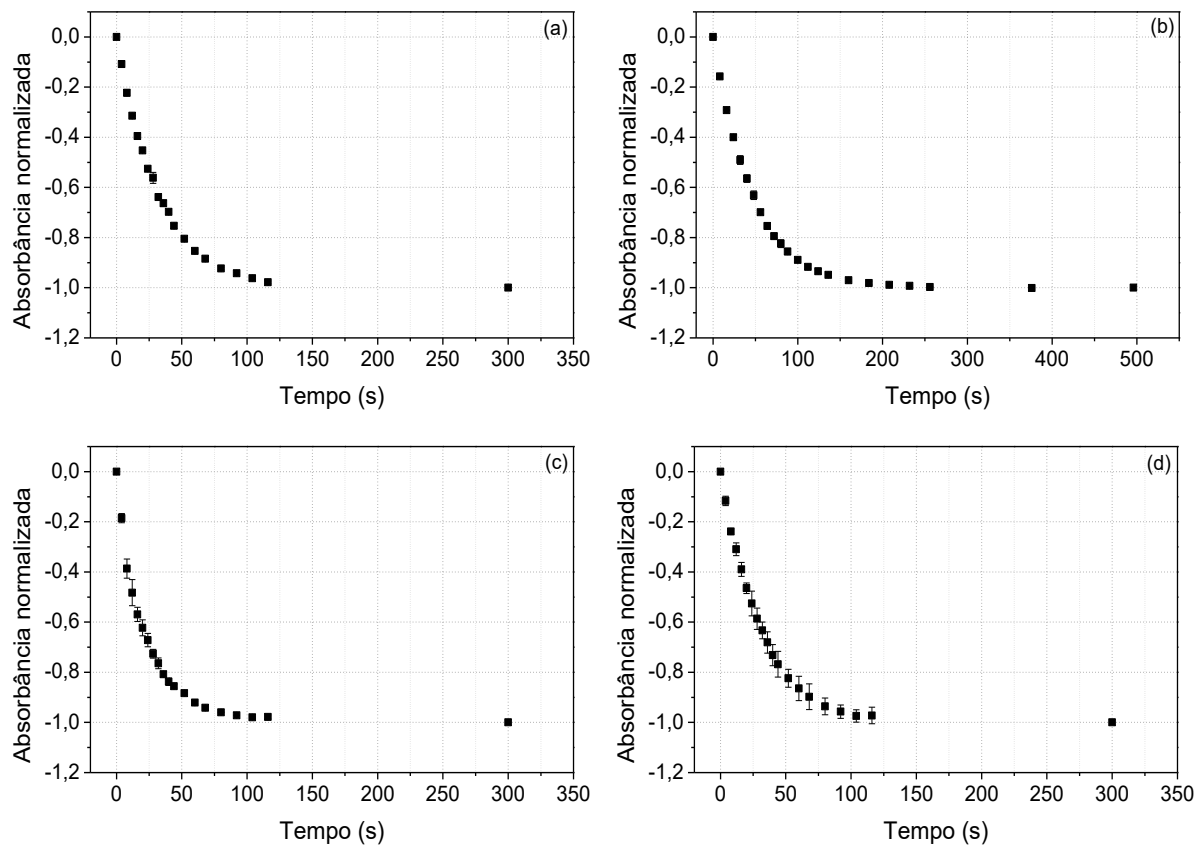


Figura A3 – Variação da MLCT para o composto **[Mn(sdz-qx)(CO)₃Br]** nas com λ_{ex} nas faixas violeta (a), verde (b), vermelho (c) azul na presença de iodeto (d) e azul em CH₃CN (e).

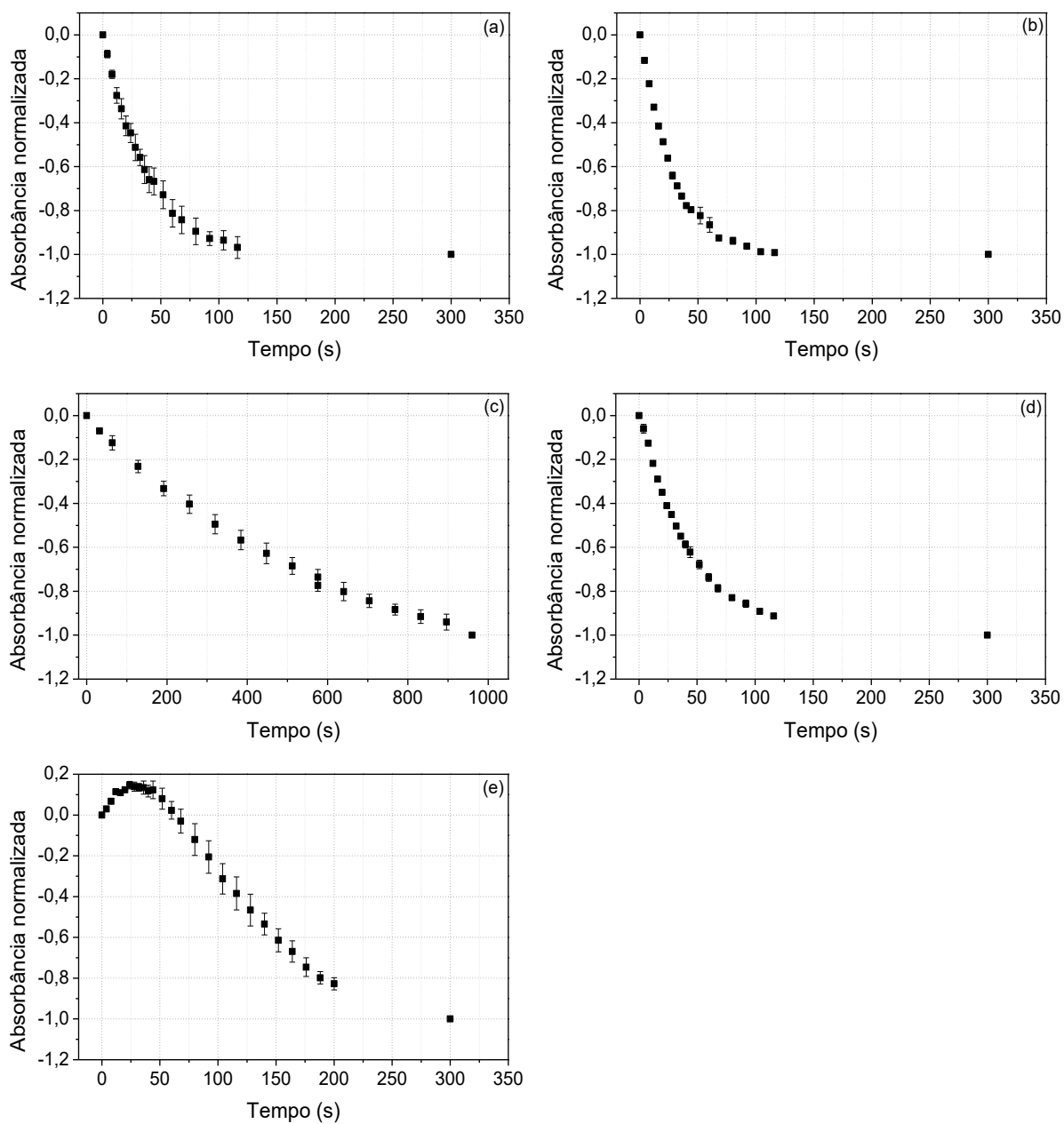


Figura A4 – Variação da MLCT para o composto $[\text{Mn}(\text{dppz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ nas com λ_{ex} nas faixas violeta (a), verde (b), azul na presença de iodeto (c) e azul em CH_3CN (d).

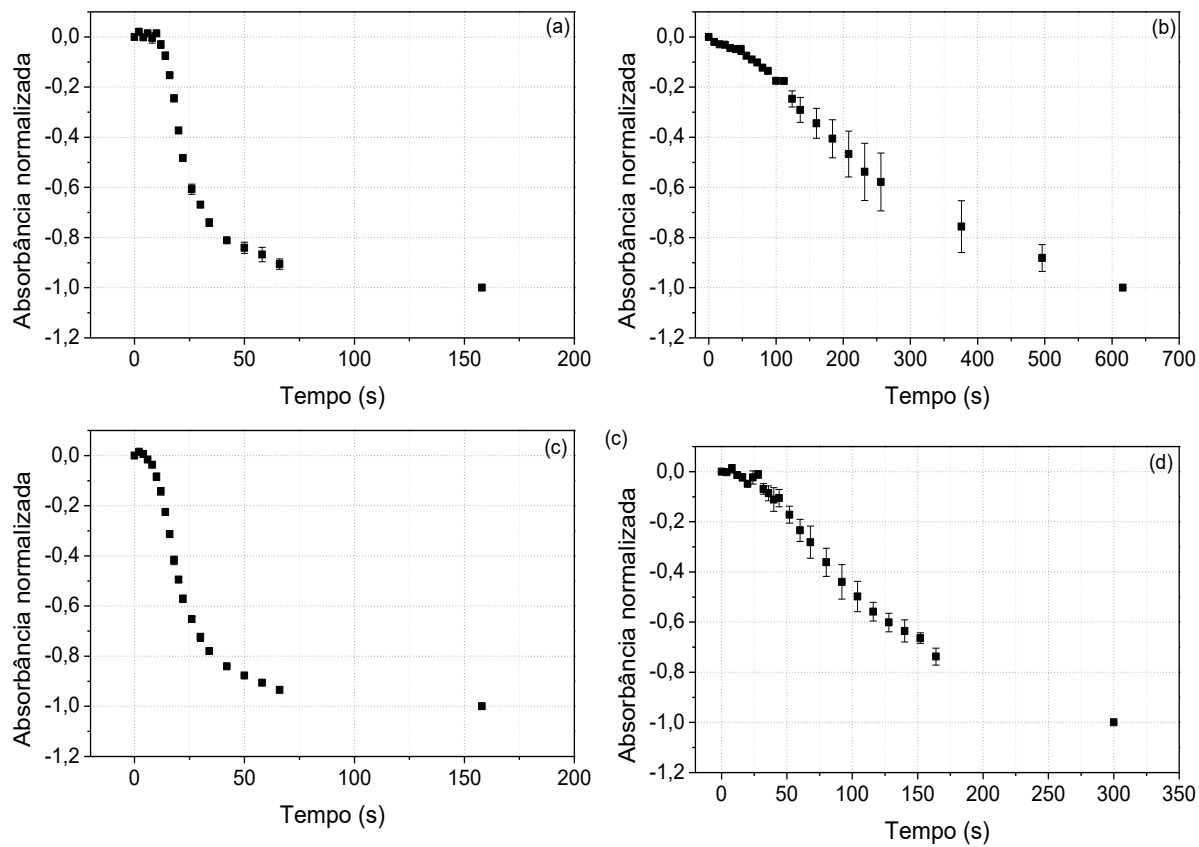


Figura A5 – Variação da MLCT para o composto **[Mn(pdppz)(CO)₃Br]** nas com λ_{ex} nas faixas violeta (a), verde (b), azul na presença de iodeto (c) e azul em CH₃CN (d).

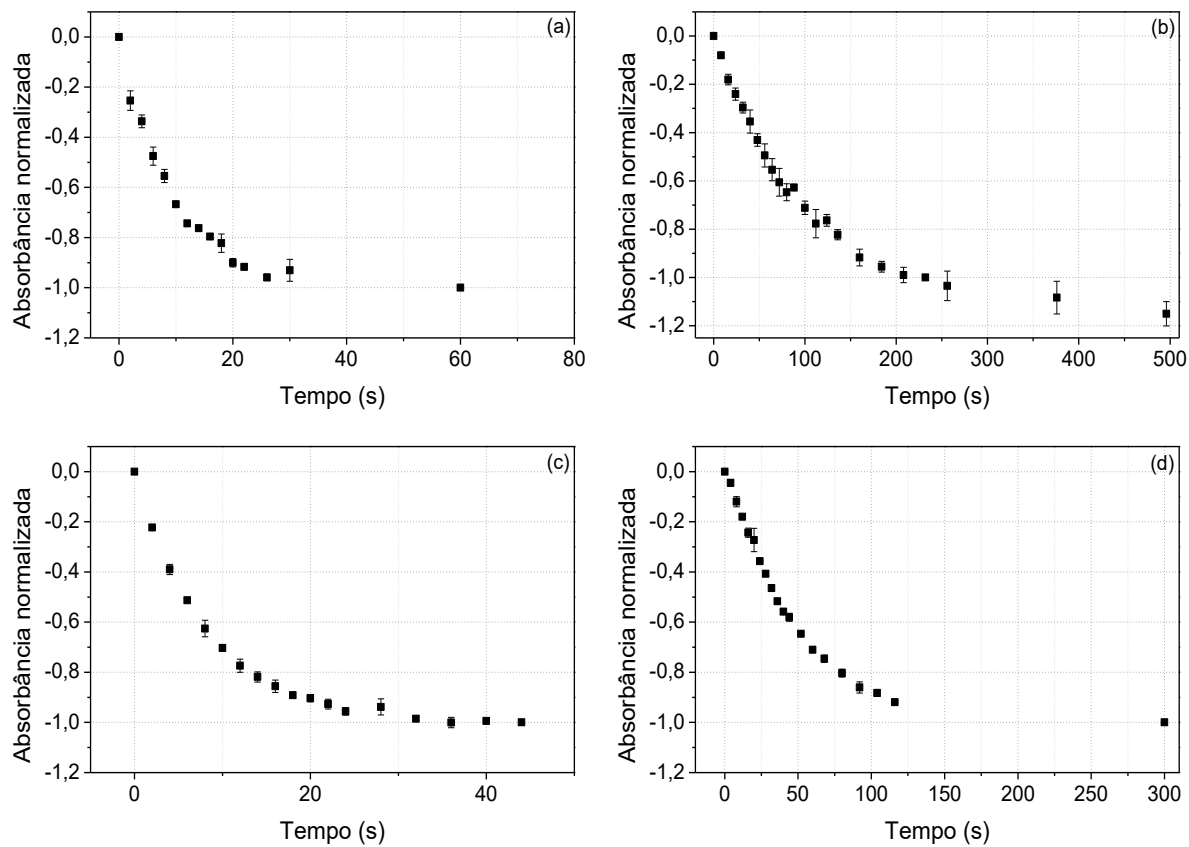
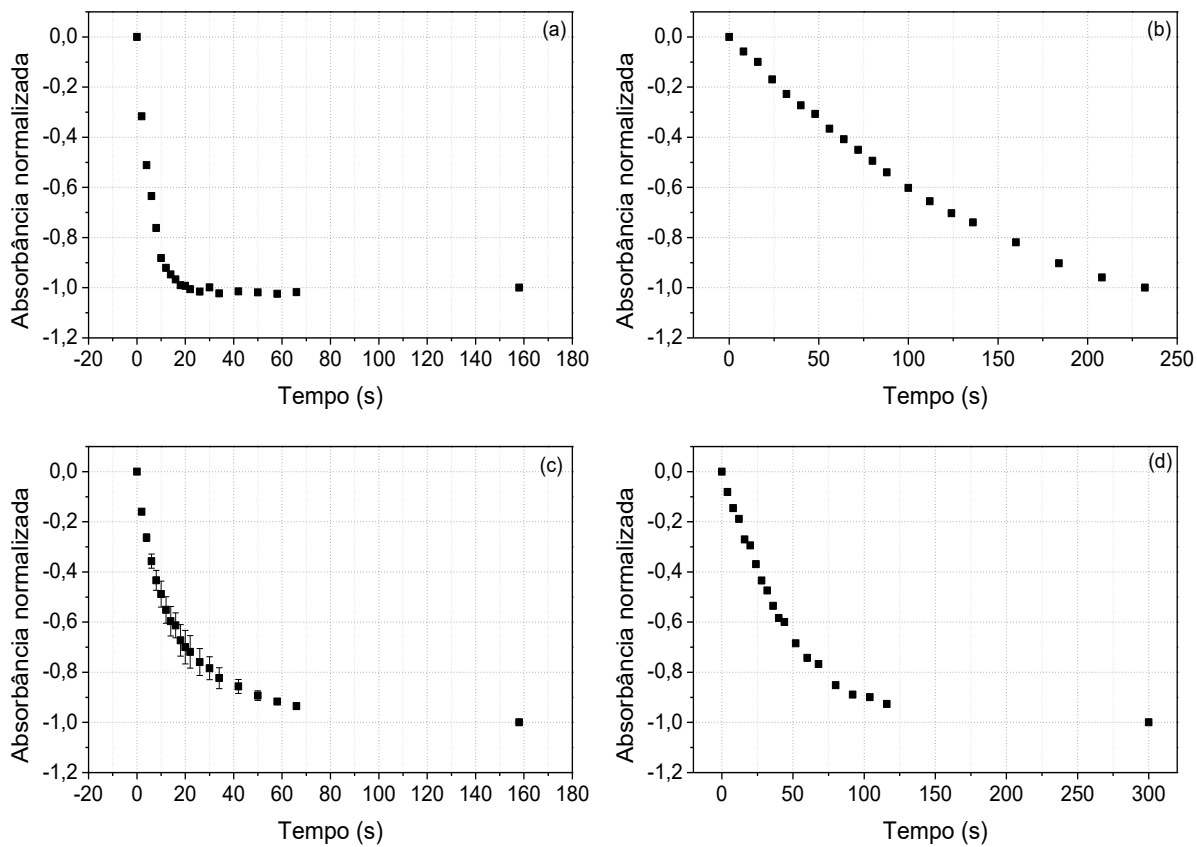


Figura A6 – Variação da MLCT para o composto $[\text{Mn}(\text{dps-dzpz})(\text{CO})_3\text{Br}]$ nas com λ_{ex} nas faixas violeta (a), verde (b), azul na presença de iodeto (c) e azul em CH_3CN (d).



APÊNDICE II – Dados cristalográficos

Tabela S1 - Dados cristalinos e refinamento da estrutura para **[Mn(phSk²S)(CO)₃Br]**.

Número do depósito	1894675	
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₉ BrMnNO ₃ S ₂	
Massa molecular	508,32	
Temperatura	200(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensões da cela unitária	a = 7,9129(3) Å b = 20,3755(8) Å c = 13,0456(5) Å	α = 90°, β = 94,8700(10)°, γ = 90°,
Volume	2095,74(14) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,611 Mg m ⁻³	
Coefficiente de absorção	2,754 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Tamanho do cristal	0,280 x 0,200 x 0,050 mm ³	
Faixa de coleta	1,858 to 31,163°,	
Faixa dos índices	-11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 29, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflexões coletadas	27132	
Reflexões independentes	6757 [R(int) = 0,0394]	
Completude para theta = 25,242°	100,0 %	
Correção da absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7462 and 0,6390	
Método de refino	Full-matrix least-squares on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	6757 / 0 / 244	
Perfeição-do-ajuste em F ²	1,044	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0418, wR2 = 0,0788	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0733, wR2 = 0,0884	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco	0,584 and -0,493 e, Å ⁻³	

Tabela S2 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para [Mn(phSk²S)(CO)₃Br].

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos (°)			
Mn1-C3	1,795(3)	C3-Mn1-C2	90,67(11)	C16-C11-C12	119,2(3)
Mn1-C2	1,804(3)	C3-Mn1-C1	91,21(12)	C16-C11-S1	121,1(3)
Mn1-C1	1,810(3)	C2-Mn1-C1	88,43(12)	C12-C11-S1	119,7(2)
Mn1-N1	2,1255(19)	C3-Mn1-N1	92,16(9)	C13-C12-C11	121,3(4)
Mn1-S2	2,3748(6)	C2-Mn1-N1	95,06(10)	C14-C13-C12	120,2(4)
Mn1-Br1	2,5288(4)	C1-Mn1-N1	175,13(9)	C13-C14-C15	121,2(4)
C1-O1	1,142(3)	C3-Mn1-S2	97,70(8)	C14-C15-C16	119,9(4)
C2-O2	1,141(3)	C2-Mn1-S2	171,63(9)	C11-C16-C15	118,1(4)
C3-O3	1,143(3)	C1-Mn1-S2	91,01(9)	C22-C21-C26	119,8(2)
N1-C4	1,488(3)	N1-Mn1-S2	85,05(5)	C22-C21-S2	122,70(19)
N1-C6	1,490(3)	C3-Mn1-Br1	177,65(8)	C26-C21-S2	117,19(19)
S2-C21	1,791(2)	C2-Mn1-Br1	87,73(8)	C21-C22-C23	119,1(3)
S2-C7	1,812(2)	C1-Mn1-Br1	90,47(9)	C24-C23-C22	121,2(3)
S1-C11	1,780(3)	N1-Mn1-Br1	86,27(5)	C25-C24-C23	119,3(3)
S1-C5	1,815(3)	S2-Mn1-Br1	83,918(18)	C24-C25-C26	120,6(3)
C4-C5	1,517(3)	O1-C1-Mn1	178,7(2)	C25-C26-C21	119,9(3)
C6-C7	1,509(3)	O2-C2-Mn1	176,3(2)		
C11-C16	1,376(4)	O3-C3-Mn1	176,3(2)		
C11-C12	1,377(4)	C4-N1-C6	110,13(18)		
C12-C13	1,374(5)	C4-N1-Mn1	116,50(14)		
C13-C14	1,325(6)	C6-N1-Mn1	113,38(13)		
C14-C15	1,361(6)	C21-S2-C7	103,88(11)		
C15-C16	1,428(6)	C21-S2-Mn1	111,12(8)		
C21-C22	1,378(4)	C7-S2-Mn1	96,68(7)		
C21-C26	1,391(3)	C11-S1-C5	100,12(12)		
C22-C23	1,385(4)	N1-C4-C5	114,8(2)		
C23-C24	1,374(5)	C4-C5-S1	113,44(18)		
C24-C25	1,370(4)	N1-C6-C7	110,32(19)		
C25-C26	1,377(4)	C6-C7-S2	110,62(15)		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes.

Tabela S3 - Dados cristalinos e refinamento da estrutura para **[Mn(phSeK²Se)(CO)₃Br]**.

Número do depósito	1894677	
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₁₉ BrMnNO ₃ Se ₂	
Massa molecular	602,12	
Temperatura	200(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensões da cela unitária	a = 8,0565(2) Å b = 20,5626(5) Å c = 12,9929(3) Å	α = 90°, β = 94,4920(10)°, γ = 90°,
Volume	2145,83(9) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,864 Mg/m ³	
Coefficiente de absorção	5,888 mm ⁻¹	
F(000)	1168	
Tamanho do cristal	0,360 x 0,280 x 0,040 mm ³	
Faixa de coleta	1,858 to 27,994°,	
Faixa dos índices	-8 ≤ h ≤ 10, -26 ≤ k ≤ 27, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexões coletadas	18943	
Reflexões independentes	5183 [R(int) = 0,0463]	
Completude para theta = 25,242°	99,8 %	
Correção da absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão max e min	0,7461 and 0,3812	
Método de refino	Full-matrix least-squares on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	5183 / 0 / 244	
Perfeição-do-ajuste em F ²	1,038	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0375, wR2 = 0,0812	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0548, wR2 = 0,0881	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco	0,891 and -0,857 e, Å ⁻³	

Tabela S4 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para **[Mn(phSek²Se)(CO)₃Br]**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos (°)			
Mn1-C3	1,790(4)	C3-Mn1-C2	90,70(18)	C12-C11-C16	119,5(5)
Mn1-C2	1,801(4)	C3-Mn1-C1	90,73(18)	C12-C11-Se1	120,9(4)
Mn1-C1	1,803(4)	C2-Mn1-C1	88,39(19)	C16-C11-Se1	119,5(3)
Mn1-N1	2,131(3)	C3-Mn1-N1	92,36(14)	C11-C12-C13	117,9(6)
Mn1-Se2	2,4758(7)	C2-Mn1-N1	94,81(15)	C14-C13-C12	120,2(5)
Mn1-Br1	2,5280(6)	C1-Mn1-N1	175,52(16)	C15-C14-C13	121,2(6)
C1-O1	1,145(5)	C3-Mn1-Se2	98,58(13)	C14-C15-C16	119,8(6)
C2-O2	1,149(5)	C2-Mn1-Se2	170,66(12)	C15-C16-C11	121,4(5)
C3-O3	1,148(5)	C1-Mn1-Se2	90,38(14)	C26-C21-C22	120,0(4)
N1-C4	1,488(4)	N1-Mn1-Se2	85,96(8)	C26-C21-Se2	121,3(3)
N1-C6	1,494(5)	C3-Mn1-Br1	178,05(13)	C22-C21-Se2	118,4(3)
Se2-C21	1,932(4)	C2-Mn1-Br1	88,27(13)	C23-C22-C21	120,2(4)
Se2-C7	1,949(4)	C1-Mn1-Br1	90,89(14)	C24-C23-C22	120,1(5)
Se1-C11	1,913(4)	N1-Mn1-Br1	86,08(8)	C25-C24-C23	119,9(4)
Se1-C5	1,955(4)	Se2-Mn1-Br1	82,49(2)	C24-C25-C26	121,4(5)
C4-C5	1,523(5)	O1-C1-Mn1	178,3(4)	C21-C26-C25	118,3(5)
C6-C7	1,505(5)	O2-C2-Mn1	176,8(4)		
C11-C12	1,372(6)	O3-C3-Mn1	177,0(4)		
C11-C16	1,388(6)	C4-N1-C6	110,1(3)		
C12-C13	1,431(9)	C4-N1-Mn1	115,9(2)		
C13-C14	1,362(10)	C6-N1-Mn1	114,7(2)		
C14-C15	1,341(9)	C21-Se2-C7	100,51(16)		
C15-C16	1,367(7)	C21-Se2-Mn1	109,80(11)		
C21-C26	1,379(6)	C7-Se2-Mn1	93,23(11)		
C21-C22	1,384(5)	C11-Se1-C5	97,16(17)		
C22-C23	1,374(6)	N1-C4-C5	115,0(3)		
C23-C24	1,367(8)	C4-C5-Se1	113,3(2)		
C24-C25	1,355(8)	N1-C6-C7	111,1(3)		
C25-C26	1,394(6)	C6-C7-Se2	110,6(2)		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes.

Tabela S5 - Dados cristalinos e refinamento da estrutura para **[Mn(bzlSek²Se)(CO)₃Br]**.

Número do depósito	1894674	
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₃ BrMnNO ₃ Se ₂	
Fórmula molecular	630,17	
Temperatura	200(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensões da cela unitária	a = 7,5601(2) Å b = 12,4079(4) Å c = 13,3682(5) Å	$\alpha = 103,0160(10)^\circ$, $\beta = 97,6530(10)^\circ$, $\gamma = 104,8100(10)^\circ$,
Volume	1156,72(7) Å ³	
Z	2	
Densidade (calculada)	1,809 Mg m ⁻³	
Coefficiente de absorção	5,466 mm ⁻¹	
F(000)	616	
Tamanho do cristal	0,40 x 0,20 x 0,04 mm ³	
Faixa de coleta	1,597 to 26,999°,	
Faixa dos índices	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexões coletadas	21399	
Reflexões independentes	5046 [R(int) = 0,0368]	
Completude para theta = 25,242°	100,0 %	
Correção da absorção	Semi-empirical from equivalent	
Transmissão max e min	0,7458 and 0,4438	
Método de refino	Full-matrix least-squares on F ²	
Dados / restrições / parâmetros	5046 / 0 / 262	
Perfeição-do-ajuste em F ²	1,092	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0421, wR2 = 0,0892	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0547, wR2 = 0,0968	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença, pico e buraco	1,696 and -0,763 e, Å ⁻³	

Tabela S6– Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para [Mn(bzlSek²Se)(CO)₃Br]

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos (°)			
Mn1-C3	1,788(5)	C3-Mn1-C2	92,1(2)	C12-C11-C10	120,8(5)
Mn1-C2	1,806(5)	C3-Mn1-C1	92,2(2)	C16-C11-C10	121,1(5)
Mn1-C1	1,817(5)	C2-Mn1-C1	88,0(2)	C13-C12-C11	121,3(6)
Mn1-N1	2,129(4)	C3-Mn1-N1	90,56(19)	C14-C13-C12	119,9(6)
Mn1-Se1	2,4625(8)	C2-Mn1-N1	95,13(18)	C15-C14-C13	119,4(6)
Mn1-Br1	2,5344(8)	C1-Mn1-N1	175,76(18)	C14-C15-C16	121,3(6)
C1-O1	1,140(6)	C3-Mn1-Se1	95,26(15)	C15-C16-C11	119,9(5)
C2-O2	1,141(6)	C2-Mn1-Se1	172,65(15)	C21-C20-Se1	106,8(3)
C3-O3	1,138(6)	C1-Mn1-Se1	91,44(15)	C22-C21-C26	117,8(5)
N1-C6	1,486(6)	N1-Mn1-Se1	85,11(11)	C22-C21-C20	120,8(5)
N1-C4	1,491(6)	C3-Mn1-Br1	175,63(16)	C26-C21-C20	121,2(5)
Se2-C5	1,952(6)	C2-Mn1-Br1	90,21(15)	C23-C22-C21	120,7(6)
Se2-C10	1,965(6)	C1-Mn1-Br1	91,59(14)	C24-C23-C22	120,4(6)
Se1-C7	1,954(5)	N1-Mn1-Br1	85,54(11)	C23-C24-C25	119,7(6)
Se1-C20	1,986(5)	Se1-Mn1-Br1	82,47(3)	C24-C25-C26	120,5(6)
C4-C5	1,528(7)	O1-C1-Mn1	177,6(4)	C25-C26-C21	120,8(6)
C6-C7	1,499(7)	O2-C2-Mn1	177,1(4)		
C10-C11	1,498(7)	O3-C3-Mn1	178,9(5)		
C11-C12	1,386(7)	C6-N1-C4	110,5(4)		
C11-C16	1,393(7)	C6-N1-Mn1	112,9(3)		
C12-C13	1,383(8)	C4-N1-Mn1	115,9(3)		
C13-C14	1,377(9)	C5-Se2-C10	99,9(2)		
C14-C15	1,366(9)	C7-Se1-C20	100,7(2)		
C15-C16	1,385(8)	C7-Se1-Mn1	95,12(15)		
C20-C21	1,501(7)	C20-Se1-Mn1	110,73(16)		
C21-C22	1,385(7)	N1-C4-C5	114,8(4)		
C21-C26	1,385(8)	C4-C5-Se2	110,8(4)		
C22-C23	1,383(8)	N1-C6-C7	111,1(4)		
C23-C24	1,354(9)	C6-C7-Se1	111,7(3)		
C24-C25	1,370(10)	C11-C10-Se2	115,4(4)		
C25-C26	1,373(9)	C12-C11-C16	118,1(5)		

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes.