



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE  
FOTOBILERAÇÃO DE CO DE COMPLEXOS DERIVADOS  
DA QUINOLINA**

**FERNANDA RIBEIRO DOS SANTOS**

Florianópolis  
Dezembro/2022

**Fernanda Ribeiro dos Santos**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE  
FOTOBILERAÇÃO DE CO DE COMPLEXOS DERIVADOS  
DA QUINOLINA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

---

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosely A. Peralta**

---

**Coorientador: M<sup>a</sup>. Daniele Cocco Durigon**

Florianópolis  
Dezembro/2022

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família por todo apoio e aos meus pais por me proporcionarem a experiência de sair do meu estado natal para estudar em uma universidade federal. Sem o apoio de vocês eu não teria conseguido viver tudo o que vivi nesses quatro anos. Eliza, obrigada por todo o ensinamento de vida que você me deu, ao apoio financeiro, carinho, amor e dedicação, me espelho muito em você. Eduardo, obrigada por acreditar em mim e, mesmo com relutância, apoiar na minha decisão. Me orgulho de ser sua filha, até porque “a força é poderosa na nossa família”. Victor, agradeço por toda paciência e ajuda.

Aos meus amigos de infância que sempre estiveram ao meu lado, mesmo de longe, o apoio que vocês me deram forças de encarar essa vida e não desistir.

Aos amigos que fiz em Florianópolis, em especial minhas veteranas, Bruna e Laura, obrigada por me acolherem, por sempre estarem comigo, por todos momentos incríveis que vivemos e ainda iremos viver. Aos meus amigos Lara, Guilherme e Helena, vocês foram essenciais para eu conseguir seguir em frente e não desistir, obrigada por sempre me ajudarem quando eu mais precisava. A todos os amigos que fizeram parte da minha vida nesses quatro anos, me proporcionaram felicidade e amor, vocês são sensacionais.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosely Aparecida Peralta pela oportunidade de fazer parte da pesquisa, pela orientação, ensinamentos e exemplo de vida, uma inspiração de mulher na carreira científica.

Aos meus coorientadores, M<sup>a</sup> Daniele Durigon e M<sup>e</sup> Vinicius Glitz pela ajuda, parceria e paciência. Boa parte desse trabalho e de tudo o que aprendi ao longo desse último ano se devem a vocês, serei sempre grata.

Ao LABINC, foi uma honra fazer parte desse grupo de pesquisa. Aos meus colegas de laboratório, Rafaella, Lutuima, Bruna, Edinara e Thomas, obrigada por todos os ensinamentos e companheirismo que vocês me proporcionaram. Ao CNPq pelo apoio financeiro, a UFSC, PIBIC, Capes e INCT-Catálise pela oportunidade.

E não menos importante, gostaria de agradecer a mim mesma por ir atrás de um sonho e não desistir dele, mesmo quando parecia ser a coisa certa a se fazer. Foi guerreira até o fim, e no final tudo valerá apenas. Parabéns, você conseguiu.

## SUMÁRIO

1			
2	<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
3	<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>14</b>
4	2.1	QUÍMICA MEDICINAL.....	14
5	2.2	MALÁRIA.....	15
6	2.3	FÁRMACOS ANTIMALÁRICOS.....	16
7	2.4	QUINOLINA.....	17
8	2.5	ORGANOMETÁLICOS NO TRATAMENTO DA MALÁRIA.....	18
9	2.6	MOLÉCULAS LIBERADORAS DE MONÓXIDO DE CARBONO	
10		FOTOINDUZIDAS (FOTOCORMS).....	20
11	<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
12	3.1	OBJETIVO GERAL.....	23
13	3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
14	<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>24</b>
15	4.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	24
16	4.2	SÍNTESES.....	24
17	<b>4.2.1</b>	<b>Síntese do ligante qben</b> .....	<b>24</b>
18	<b>4.2.2</b>	<b>Síntese dos complexos Mn-qben e Re-qben</b> .....	<b>25</b>
19	4.3	MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO.....	25
20	<b>4.3.1</b>	<b>Espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR)</b> .....	<b>26</b>
21	<b>4.3.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (IR)</b> .....	<b>26</b>
22	<b>4.3.3</b>	<b>Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)</b> .....	<b>26</b>
23	<b>4.3.4</b>	<b>Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)</b>	
24		<b>26</b>	
25	<b>4.3.5</b>	<b>Espectroscopia de Fluorescência</b> .....	<b>27</b>
26	<b>4.3.6</b>	<b>Ponto de Fusão</b> .....	<b>27</b>
27	<b>4.3.7</b>	<b>Análise Elementar C, H e N</b> .....	<b>27</b>
28	<b>4.3.8</b>	<b>Eletroquímica</b> .....	<b>27</b>
29	<b>4.3.9</b>	<b>Condutividade</b> .....	<b>28</b>
30	<b>4.3.10</b>	<b>Estudo da Estabilidade e Cinética da liberação de CO</b> .....	<b>28</b>
31	4.4	TRATAMENTO DE RESÍDUOS E SEGURANÇA NO LABORATÓRIO. .	29
32	<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
33	5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE N-(QUINOLINA-8-IL)BENZAMIDA –	
34	QBEN	30	

1			
2			
1	<b>5.1.1</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho.....</b>	<b>30</b>
2	<b>5.1.2</b>	<b>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio</b>	<b>31</b>
3	<b>5.1.3</b>	<b>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono....</b>	<b>34</b>
4	<b>5.1.4</b>	<b>Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível.....</b>	<b>36</b>
5	<b>5.1.5</b>	<b>Espectrometria de Massas com ionização por electrospray.....</b>	<b>37</b>
6	<b>5.1.6</b>	<b>Espectroscopia de Fluorescência.....</b>	<b>38</b>
7	5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE	
8		MANGANÊS(I) E RÊNIO(I).....	39
9	<b>5.2.1</b>	<b>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</b>	<b>40</b>
10	<b>5.2.2</b>	<b>Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.....</b>	<b>42</b>
11	<b>5.2.3</b>	<b>Análise elementar de C, H e N.....</b>	<b>44</b>
12	<b>5.2.4</b>	<b>Espectrometria de Massas.....</b>	<b>45</b>
13	<b>5.2.5</b>	<b>Eletroquímica.....</b>	<b>47</b>
14	<b>5.2.6</b>	<b>Condutividade Molar.....</b>	<b>49</b>
15	<b>5.2.7</b>	<b>Espectroscopia de Fluorescência.....</b>	<b>49</b>
16	5.3	ESTUDO DA ESTABILIDADE E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE	
17		MONÓXIDO DE CARBONO.....	50
18	<b>5.3.1</b>	<b>Estabilidade.....</b>	<b>50</b>
19	<b>5.3.2</b>	<b>Fotoliberação do Monóxido de Carbono.....</b>	<b>52</b>
20	<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>57</b>
21	<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>
22			

## LISTA DE FIGURAS

1	Figura 1 – Ciclo de transmissão da malária.....	15
2	Figura 2 – Artemisinina e seus derivados.....	16
3	Figura 3 – Quinolina e seus derivados.....	17
4	Figura 4 – Estrutura molecular da Ferroquina.....	19
5	Figura 5 - Complexos organometálicos antimaláricos.....	19
6	Figura 6 - FotoCORMs recentemente publicados do grupo de pesquisa LABINC....	22
7	Figura 7 - Espectro na região do IR para o ligante <b>qben</b> .....	31
8	Figura 8 - Espectro de <sup>1</sup> H NMR (400 MHz) do ligante <b>qben</b> em CDCl <sub>3</sub> .....	33
9	Figura 9 – Expansão da região referente aos hidrogênios dos anéis aromáticos,	
10	relativo ao espectro do ligante <b>qben</b> .....	33
11	Figura 10 - Espectro de <sup>13</sup> C NMR (100 MHz) do <b>qben</b> em CDCl <sub>3</sub> .....	35
12	Figura 11 - Espectro de absorção na região do UV-Vis para o ligante <b>qben</b> , em	
13	diclorometano.....	37
14	Figura 12 - Espectro de ESI-MS obtido para o ligante <b>qben</b> .....	38
15	Figura 13 - Espectro de emissão para o composto <b>qben</b> .....	39
16	Figura 14- Espectro de IR (ATR) do complexo <b>Mn-qben</b> , <b>Re-qben</b> e ligante <b>qben</b> ..	40
17	Figura 15 - Espectro na região do ultravioleta e visível para o complexo <b>Mn-qben</b> ,	
18	1,03 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> e <b>Re-qben</b> , 6,43 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> , em diclorometano.....	43
19	Figura 16 - Estrutura dos compostos [Mn( <b>phen</b> )(CO) <sub>3</sub> Br] e [Mn(CO) <sub>3</sub> <b>OXAH</b> Br].....	43
20	Figura 17 - Estrutura dos compostos [Re( <b>8-qn</b> )(CO) <sub>3</sub> Br] e [Re(CO) <sub>3</sub> <b>OXAH</b> Cl].....	44
21	Figura 18 - Espectro de ESI-MS obtido para o complexo <b>Mn-qben</b> e seu fragmento	
22	[ <b>qben</b> Mn(CO) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> .....	46
23	Figura 19 - Espectro de ESI-MS obtido para o complexo <b>Re-qben</b> e seu fragmento	
24	[ <b>qben</b> Re(CO) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> .....	46
25	Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do <b>Mn-qben</b> , 1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em diclorometano.	
26	Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. Eletrodo de referência: Ag/Ag <sup>+</sup> . Eletrodo	
27	auxiliar: fio de platina. Eletrodo suporte: TBAPF <sub>6</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Padrão interno de	
28	Fc <sup>+</sup> /Fc.....	47
29	Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do <b>Re-qben</b> , 1 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em diclorometano.	
30	Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. Eletrodo de referência: Ag/Ag <sup>+</sup> . Eletrodo	
31	auxiliar: fio de platina. Eletrodo suporte: TBAPF <sub>6</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Padrão interno de	
32	Fc <sup>+</sup> /Fc.....	48

1  
2

1	Figura 22- a) Espectro de emissão para o composto <b>Mn-qben</b> , obtido em	
2	diclorometano com excitação em 290 nm. b) Espectro de emissão para o composto	
3	<b>Re-qben</b> , obtido em diclorometano com excitação em 290 nm.....	50
4	Figura 23 - Estabilidade do composto <b>Mn-qben</b> , monitorando a banda da MLCT, 404	
5	nm, com concentração de $9,48 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila, diclorometano, acetona	
6	e dimetilformamida.....	51
7	Figura 24 - Estabilidade do composto <b>Re-qben</b> com base no valor de absorção	
8	máxima em 390 nm, referente a MLCT, $6,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano.....	52
9	Figura 25 - Decaimento da banda em 390 nm (ombro) ao aplicar a luz violeta ( $395 \pm$	
10	5 nm) no complexo <b>Re-qben</b> em diclorometano.....	53
11	Figura 26 – Linearização do decaimento da absorvância normalizada em função do	
12	tempo para o complexo <b>Re-qben</b> .....	54
13	Figura 27 - Estruturas de <b>Re-qben</b> , $[\text{Re}(\text{aaz})(\text{CO})_3]\text{Cl}$ e $[\text{Mn}(\text{OXAH})(\text{CO})_3]\text{Br}$ .....	55
14	Figura 28 - Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho para	
15	solução do composto <b>Re-qben</b> em diclorometano, sob irradiação de luz de	
16	comprimento de onda de $495 \pm 5 \text{ nm}$ ao longo do tempo.....	55
17	Figura 29 - Formação de bolhas na amostra em função do tempo de exposição da	
18	luz violeta.....	56

3  
4

## LISTA DE TABELAS

1	Tabela 1 - Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro na região do	
2	infravermelho para o ligante <b>qben</b> e suas atribuições.....	31
3	Tabela 2 - Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) em ppm, multiplicidades e integração	
4	observados no espectro de $^1\text{H}$ NMR (400 MHz) para o ligante <b>qben</b> em comparação	
5	com a literatura. <sup>48</sup> .....	34
6	Tabela 3 - Principais sinais do $^{13}\text{C}$ NMR (100 MHz), seus deslocamentos do ligante	
7	<b>qben</b> em comparação com a literatura. <sup>49</sup> .....	35
8	Tabela 4 - Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) presentes no ligante <b>qben</b> , <b>Mn-qben</b> e <b>Re-qben</b> .	
9	.....	41
10	Tabela 5 - Comparação dos comprimentos de onda e coeficiente de absorção de	
11	transições intraligantes do ligante <b>qben</b> , dos complexos <b>Mn-qben</b> e <b>Re-qben</b> .....	44
12	Tabela 6 - Porcentagens de C, H e N para o composto de manganês(I) e rênio(I) via	
13	análise elementar.....	45
14	Tabela 7 - Valores de condutividade molar para os complexos <b>Mn-qben</b> e <b>Re-qben</b>	
15	em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>65</sup> .....	49
16	Tabela 8 – Comparação dos rendimentos quânticos.....	55

1  
2

## LISTA DE ESQUEMAS

1  
2

3	Esquema 1 - Mecanismo simplificado proposto de liberação do monóxido de	
4	carbono.....	21
5	Esquema 2 - Rota de síntese do ligante <i>N</i> -(quinolina-8-il)benzamida ( <b>qben</b> ).....	24
6	Esquema 3 - Rota de síntese dos complexos [Mn(qben)(CO) <sub>3</sub> Br] <b>Mn-qben</b> e	
7	[Re(qben)(CO) <sub>3</sub> Cl] <b>Re-qben</b> .....	25

8

3  
4

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\nu$  - Modo vibracional de estiramento na região do infravermelho;

$^{13}\text{C}$  NMR - Ressonância magnética nuclear de carbono, do inglês *nuclear magnetic resonance*;

$^1\text{H}$  NMR - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio, do inglês *nuclear magnetic resonance*;

CO – Monóxido de carbono

CORMs - Moléculas liberadoras de monóxido de carbono, do inglês, *CO-releasing molecules*;

$\epsilon$  - Coeficiente de absorção molar;

FotoCORMs - Moléculas liberadoras de monóxido de carbono fotoativadas, do inglês, *photoinduced CO-releasing molecules*;

HOMO - Orbital molecular de maior energia ocupado, do inglês, *highest occupied molecular orbital*;

IR - Espectroscopia na região do infravermelho, do inglês *infrared spectroscopy*

$J$  - Constante de acoplamento (NMR);

LED - Diodo emissor de luz, do inglês *light emitting diode*;

LUMO - Orbital molecular de menor energia não ocupado, do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*;

m – Multiplete (NMR);

MLCT - Transferência de carga ligante metal, do inglês *ligand to metal charge-transfer*;

OXAH - 2-fenil-5-(piridin-2-il)-1,3,4-oxadiazol;

phen - 1,10-fenantrolina;

ppm - partes por milhão;

s – Simpleto (NMR);

TBAPF<sub>6</sub> - Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio;

TMS – Tetrametilsilano;

UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta – visível;

$\delta$  - Deslocamento químico (NMR);

$\lambda$  - Comprimento de onda (nm);

$\Phi$  - Rendimento quântico;

1  
2

3  
4

1

2

1

2

## RESUMO

3 Derivados da quinolina são considerados fármacos de amplo espectro por  
4 apresentarem uma gama de aplicações biológicas, permitindo o desenvolvimento de  
5 novos fármacos para o tratamento de uma série de enfermidades, como câncer,  
6 dengue, malária, tuberculose e diabetes, entre outras. Derivados da quinolina  
7 apresentam-se de forma destacada principalmente no tratamento da malária, desde  
8 o uso difundido do quinino, na década de 1920. No entanto o parasita *Plasmodium*,  
9 causador da doença, adquiriu resistência a estes medicamentos, portanto buscam-  
10 se estratégias para aumentar a eficiência do composto como por exemplo adicionar  
11 elementos não reconhecidos para o parasita. Dentre esses elementos, compostos  
12 metálicos ganham destaque por atuarem também contra uma série de doenças,  
13 desde tratamento de câncer a doenças vasculares. Estas aplicações têm sido  
14 estudadas nas moléculas liberadoras de CO ativadas por luz. A fotoliberação dessas  
15 moléculas promove um maior controle da liberação do CO, ao invés do uso do gás  
16 diretamente. Neste sentido, o presente trabalho apresenta a síntese e  
17 caracterização de novas moléculas liberadoras de monóxido de carbono  
18 fotoinduzidas contendo um ligante derivado da quinolina, como potencial candidato  
19 antimalárico. A síntese do ligante *N*-(quinolina-8-il)benzamida foi realizada e sua  
20 caracterização utilizando-se as técnicas de espectroscopia na região do  
21 infravermelho, ultravioleta e visível, e fluorescência, ressonância magnética nuclear  
22 de hidrogênio e carbono, e espectrometria de massas. Os compostos de  
23 manganês(II) e rênio(II) foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na  
24 região do infravermelho, ultravioleta e visível, e fluorescência, análise elementar de  
25 C, H e N, espectrometria de massas, eletroquímica e condutividade molar. A  
26 estabilidade dos compostos, em solução, na ausência de luz foi acompanhada por a  
27 espectroscopia na região do ultravioleta e visível, assim como a cinética de liberação  
28 de monóxido de carbono, em que se acompanhando-se mudanças no perfil  
29 espectral. A fotólise também foi acompanhada por espectroscopia na região do  
30 infravermelho pelo acompanhamento das bandas de estiramento das ligações  
31 carbono-oxigênio e o resultado foi expresso em rendimento quântico.

32

33 **Palavras-chave:** *antimalárico; monóxido de carbono; FotoCORM; manganês(II); rênio(II)*

3

4

1  
2

## 1 1 INTRODUÇÃO

2

3 A malária é uma doença infecciosa, causada pelo protozoário do gênero  
4 *Plasmodium*, que ataca diretamente o fígado destruindo os glóbulos vermelhos.  
5 Medicamentos à base de quinolina são utilizados para o tratamento antimalárico.  
6 Dentre eles, a cloroquina apresentou eficácia por um certo tempo, no entanto o  
7 parasita adquiriu alta resistência ao medicamento.

8 A principal alternativa estudada para aumentar eficiência do medicamento é  
9 utilizar compostos ainda não familiares para o parasita, como por exemplos  
10 organometálicos. As moléculas liberadoras de monóxido de carbono (CORM) são  
11 exemplos de organometálicos que apresentam potencial medicinal.

12 Para que o monóxido de carbono possa ser utilizado como fármaco, algumas  
13 estratégias têm sido estabelecidas, visando o controle de sua toxicidade. Entre elas,  
14 pode ser citado o uso em concentrações baixas, local de aplicação e sua cinética no  
15 organismo. Para um maior controle da quantidade, tempo e local de liberação,  
16 gatilhos como influência de temperatura, uso de enzimas, alteração de pH permitem  
17 tal monitoramento.

18 Um dos estímulos estudados é pela incidência de luz em que as moléculas  
19 liberadoras de monóxido de carbono liberam o CO através da fotoexcitação de  
20 elétrons em um determinado comprimento de onda, estas são chamadas de  
21 fotoCORMs (moléculas liberadoras de monóxido de carbono fotoinduzidas).

22 As fotoCORMs precisam ser estáveis na ausência de luz por um longo  
23 período, permitindo assim uma acumulação nas células e tecidos alvos. Além disso  
24 é necessário que a liberação seja irreversível e seus produtos sejam solúveis no  
25 meio alvo, atóxicos e excretáveis.

26 A liberação do CO do centro metálico é possível com o fornecimento de  
27 energia equivalente, a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado  
28 excitado do composto, enfraquecendo assim a ligação metal-carbonilo da CORM.  
29 Pela observação do espectro de absorção do UV-Vis é possível constatar a  
30 presença das bandas de transições  $d \leftarrow d$  e bandas de transferência de carga metal-  
31 ligante referentes a essa diferença de energia.

32 Para uma maior compreensão da cinética de liberação do CO são realizados  
33 estudos de estabilidade na ausência de luz e acompanhamento do tempo de  
34 incidência de luz com a quantidade de CO liberada.

3  
4

1           Em vista disso, este trabalho de conclusão de curso tem como objetivo  
2 sintetizar e caracterizar um ligante derivado da quinolina. Além de sintetizar e  
3 caracterizar complexos organometálicos de manganês(I) e rênio(I) e avaliar sua  
4 estabilidade e sua capacidade de liberação do monóxido de carbono sob uma fonte  
5 de luz específica.

1  
2

## 1 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2 2.1 Química Medicinal

3

4 A química medicinal engloba várias áreas de conhecimento, dentre as quais  
5 se encontram a bioquímica, biologia molecular, fisiologia, biofísica, entre outras.<sup>1</sup> A  
6 importância da química medicinal para os dias atuais é representada no  
7 desenvolvimento de fármacos e vacinas para as inúmeras doenças e componentes  
8 tóxicos que afetam os seres humanos. Um exemplo bastante recente foi a grande  
9 importância deste ramo do conhecimento no combate a pandemia do COVID-19,  
10 onde a eficácia de um grande número de compostos foi avaliada frente ao combate  
11 ao vírus.<sup>2</sup>

12 A química inorgânica medicinal busca desenvolver novos compostos  
13 metálicos com relevância biológica. A descoberta da atividade antitumoral da  
14 cisplatina ( $cis[PtCl_2(NH_3)_2]$ ), bem como de outros medicamentos à base de íons  
15 metálicos impulsionaram a busca por novos metalofármacos.<sup>3</sup> Estes compostos  
16 possuem notáveis atividades não apenas ligadas ao tratamento do câncer, mas  
17 também na terapia de diversas doenças, como a artrite reumatóide (complexos de  
18 ouro), úlcera gástrica (complexo de bismuto), hipertensão arterial (nitroprussiato de  
19 sódio), entre outras.<sup>4-7</sup> Além de sua aplicação como fármacos, diversos metais  
20 podem ser utilizados no diagnóstico de enfermidades ou em agentes de contrastes,  
21 como o tecnécio ( $^{99}Tc$ ) e o gadolínio.<sup>8,9</sup> Em suma, os metalofármacos desempenham  
22 um papel muito importante na medicina atualmente. Esta amplitude de aplicações  
23 medicinais está relacionada às características dos compostos metálicos, como por  
24 exemplo, a interação metal-ligante, orbitais *d* em sua configuração eletrônica,  
25 atividade redox, carga e estrutura diferente dos compostos orgânicos.<sup>7</sup>

26 Para futura aplicação farmacológica de um composto metálico é necessário  
27 conhecimento e controle em relação a sua toxicidade e segurança. Dependendo da  
28 dose aplicada é possível diferenciar os efeitos benéficos dos indesejáveis. Esses  
29 efeitos não se devem apenas ao metal, mas à entidade metal-ligante. É de grande  
30 importância, de acordo com a finalidade desejada ao composto, a escolha do ligante  
31 a ser coordenado com o centro metálico. Uma das doenças pouco comentada no sul  
32 do Brasil e que também utilizam de metalofármacos em seu tratamento é a malária.

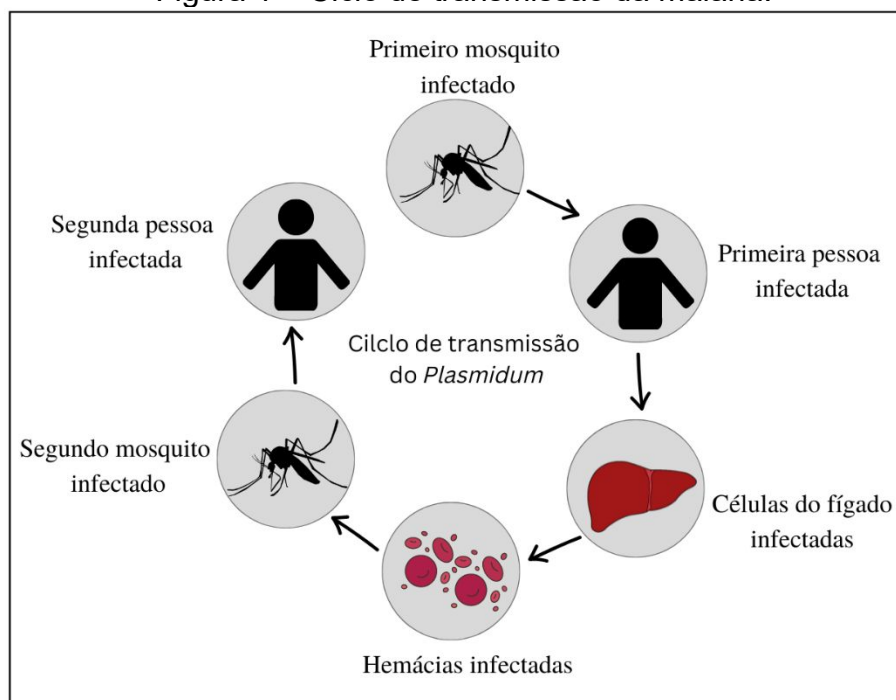
33

3  
4

## 2.2 Malária

A malária é uma doença infecciosa e não contagiosa causada pela picada da fêmea do mosquito-prego (gênero *Anopheles*), infectada com protozoários do gênero *Plasmodium*.<sup>10</sup> Após a picada do mosquito contaminado, o parasita chega rapidamente ao fígado onde infestam os glóbulos vermelhos e, com uma multiplicação contínua, começam a destruí-los.<sup>11,12</sup> O esquema do ciclo de transmissão é mostrado na Figura 1, a seguir.

Figura 1 – Ciclo de transmissão da malária.



Fonte: elaborado pela autora (2022).

Durante a fase eritrocitária, o parasita da malária digere a hemoglobina encontrada nos glóbulos vermelhos, liberando grupo heme livre como subproduto, sendo este tóxico para o parasita. Ao converter o grupo heme tóxico em um inerte, chamado de hemozoína, o parasita é capaz de sobreviver e proliferar.<sup>13</sup>

A malária é muito comum em países da África e em alguns países da Ásia. No Brasil, a maioria dos casos se concentra nas regiões mais quentes do país. A taxa de mortalidade por malária varia de 0,3-2,2% globalmente, sendo que em regiões com clima tropical essa taxa aumenta para 11-30%.<sup>14</sup> A Organização

1  
2

1 Mundial de Saúde (OMS) busca estratégias para reduzir a transmissão e  
2 mortalidade da doença.<sup>15</sup>

### 3 2.3 Fármacos antimaláricos

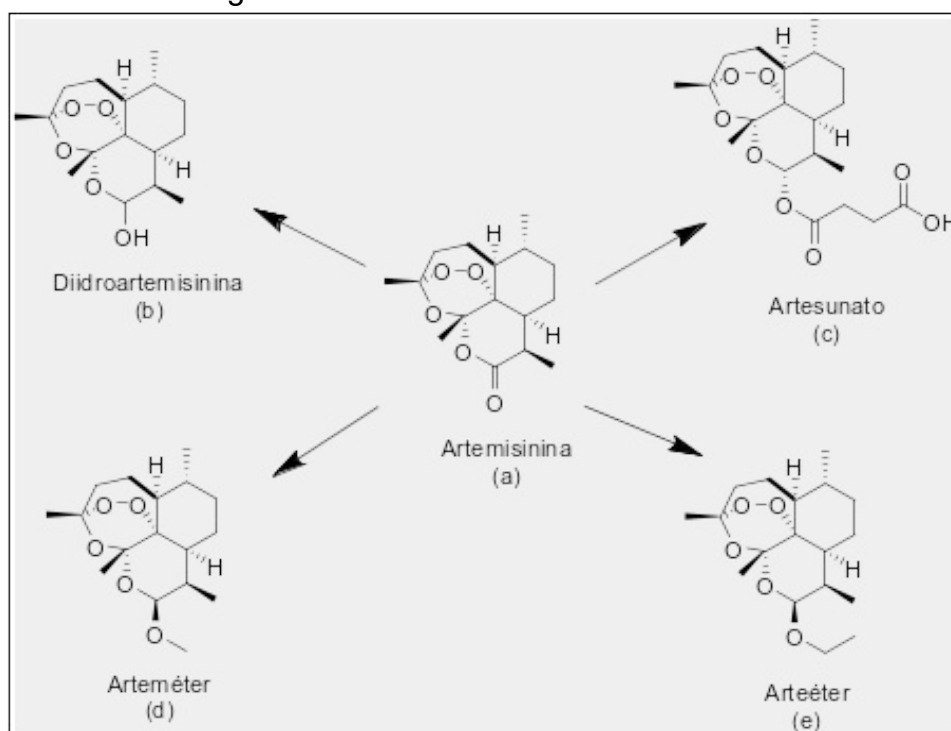
4

5 Fármacos antimaláricos são aplicados na profilaxia e tratamento da malária  
6 que seguem protocolo clínico, o Programa Nacional do Controle da Malária dito pelo  
7 Manual Terapêutico da Malária.<sup>16</sup> De acordo com a OMS a malária pode ser tratada  
8 com a administração dos fármacos em monoterapia ou terapia combinada, com  
9 estes específicos para cada espécie de plasmódio. No Brasil, as espécies  
10 *Plasmodium vivax* e *Plasmodium falciparum* são predominantes.<sup>12</sup>

11 Para o tratamento do *Plasmodium vivax*, medicamentos a base de (a)  
12 artemisinina ( $C_{15}H_{22}O_5$ ) como a di-hidroartemisina (b), o artesunato (c), artemétre (d),  
13 e arteéter, como mostrado na Figura 2 são os mais eficazes.

14  
15

Figura 2 – Artemisinina e seus derivados.

16  
17  
18

Fonte: elaborado pela autora (2022).

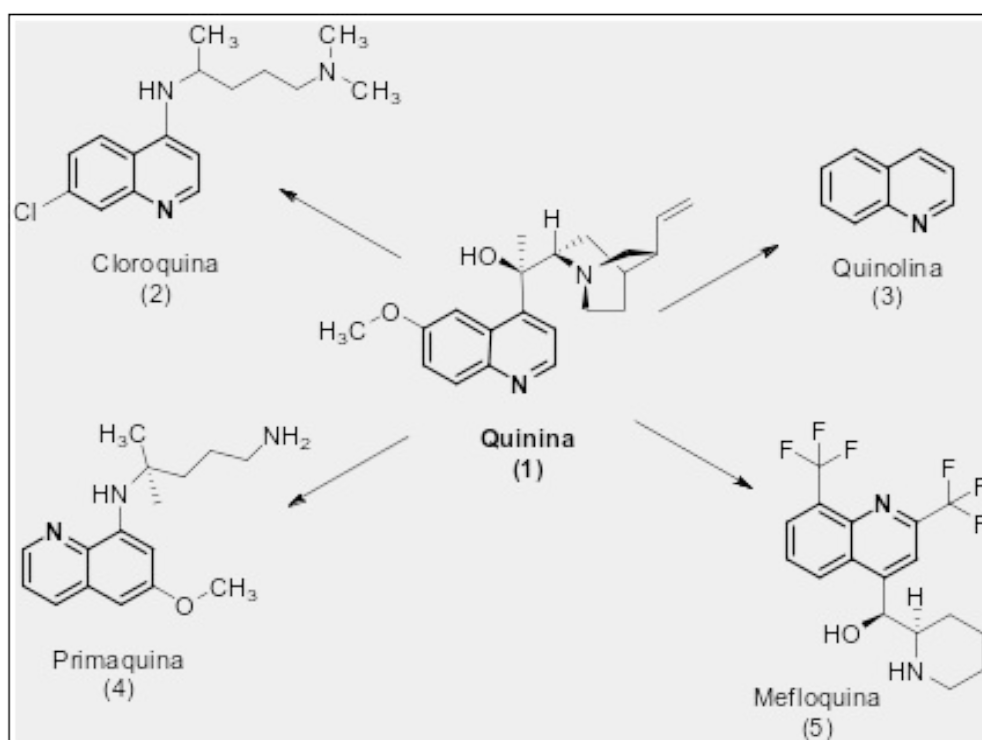
19 Já para a espécie *Plasmodium falciparum*, medicamentos à base de quinina  
20 tem sido os principais.<sup>14, 17</sup> No entanto, desde 2006, foi constatada resistência de  
21 ambas espécies aos tratamentos com artemisinina e quinina, assim os estudos do

3  
4

1 tratamento da malária com combinação de fármacos ou alterando seus derivados  
2 vem aumentando para que apresentem diferentes sítios ativos.<sup>18</sup>

3 A quinina (1), um alcaloide isolado pela primeira vez a partir da casca de  
4 árvore *Cinchona sp*, permaneceu como principal medicamento antimalárico até os  
5 anos 1940, mas em função de sua toxicidade, gosto desagradável, efeitos colaterais  
6 e a resistência da *Plasmodium falciparum* foi gradativamente substituído por outros  
7 derivados como: cloroquina (2), quinolina (3), primaquina (4) e mefloquina (5)  
8 mostrado na Figura 3.<sup>19</sup>

9  
10 Figura 3 – Quinolina e seus derivados.



11  
12 Fonte: elaborado pela autora (2022).

14 A cloroquina foi um dos principais derivados da quinolina a ser utilizado para o  
15 tratamento da malária, por seu baixo custo e alta eficácia. No entanto, assim como a  
16 quinina, a resistência do parasita causou um grande impacto na sua eficiência do  
17 tratamento.<sup>19,20</sup> Com isso, estratégias para novos fármacos derivados da quinolina  
18 vem sendo aprimoradas. Atualmente, o tratamento é feito através do coquetel a  
19 base de artesiminina.

## 20 21 2.4 Quinolina

1 A quinolina (3), também chamada de 1-aza-naftaleno, com a fórmula  
2 molecular de  $C_9H_7N$ , é um composto aromático heterocíclico contendo um anel  
3 benzênico fundido com uma piridina. O núcleo quinolínico encontrado em compostos  
4 naturais como em alcaloides cinchona e em substâncias com ação farmacológica  
5 está relacionado a uma vasta gama de atividades biológicas.<sup>21</sup>

6 Compostos à base de quinolina inibem o processo de conversão do grupo  
7 heme livre, tóxico para o parasita, em hemozoína, que o parasita da malária  
8 (*Plasmodium*) é capaz de fazer, seja por adsorção à fase de crescimento rápido da  
9 hemozoína ou por formação de complexos ferriheme.<sup>13,22,23</sup>

10 Além disso, de acordo com suas características eletrônicas, como  
11 insaturações e planaridade do anel quinolínico, seus derivados tendem a apresentar  
12 interessantes propriedades fluorescentes. Complexos com fluorescência são  
13 utilizados como agentes de contraste para bioimagens, sendo assim o uso de  
14 ligantes com quinolina trazem à tona a possibilidade de apresentar características  
15 luminescentes a estes complexos.<sup>24</sup>

16 Sendo assim, torna-se de extrema relevância para os químicos bioinorgânicos  
17 explorar o uso das quinolinas, pois pode-se observar que as mesmas possuem uma  
18 ampla atividade biológica e farmacológica, como antimalárica, que despertam o  
19 interesse na pesquisa de novos derivados para uma maior eficiência.

## 21 **2.5 Organometálicos no tratamento da malária**

23 Organometálicos são compostos que contêm pelo menos uma ligação metal-  
24 carbono. Com seu uso, aumenta possibilidades e propriedades do composto para  
25 ser utilizado em agentes antimaláricos, por ser possível projetar moléculas, cuja a  
26 parte orgânica seja análoga aos derivados da quinolina. Além disso, ainda não são  
27 familiares para o parasita diferentemente dos princípios ativos de medicamentos  
28 convencionais, os quais o *Plasmodium* adquiriu resistência. Compostos inorgânicos  
29 que englobam complexos de ósmio, rutênio, ródio, irídio e ferro com ligantes  
30 derivados da cloroquina, se mostram proeminentes ao tratamento da malária  
31 atualmente.<sup>19,25</sup>

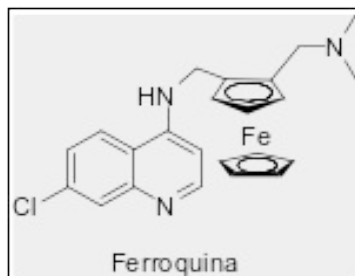
32 Uma maneira de desenvolver novos fármacos antimaláricos é a de usar um  
33 ligante com atividades biológicas com a sua complexação à um metal. Com isto em  
34 mente, foi desenvolvida a ferroquina (FQ) (Figura 4), primeiro organometálico

1  
2

1 estudado para o tratamento de malária. A ferroquina contém um grupo ferrocenil  
2 covalentemente ligado a uma 4-aminoquinolina e uma alquilamina. Além de ser  
3 utilizado também para o tratamento de anemia.<sup>19</sup>

5

Figura 4 – Estrutura molecular da Ferroquina.



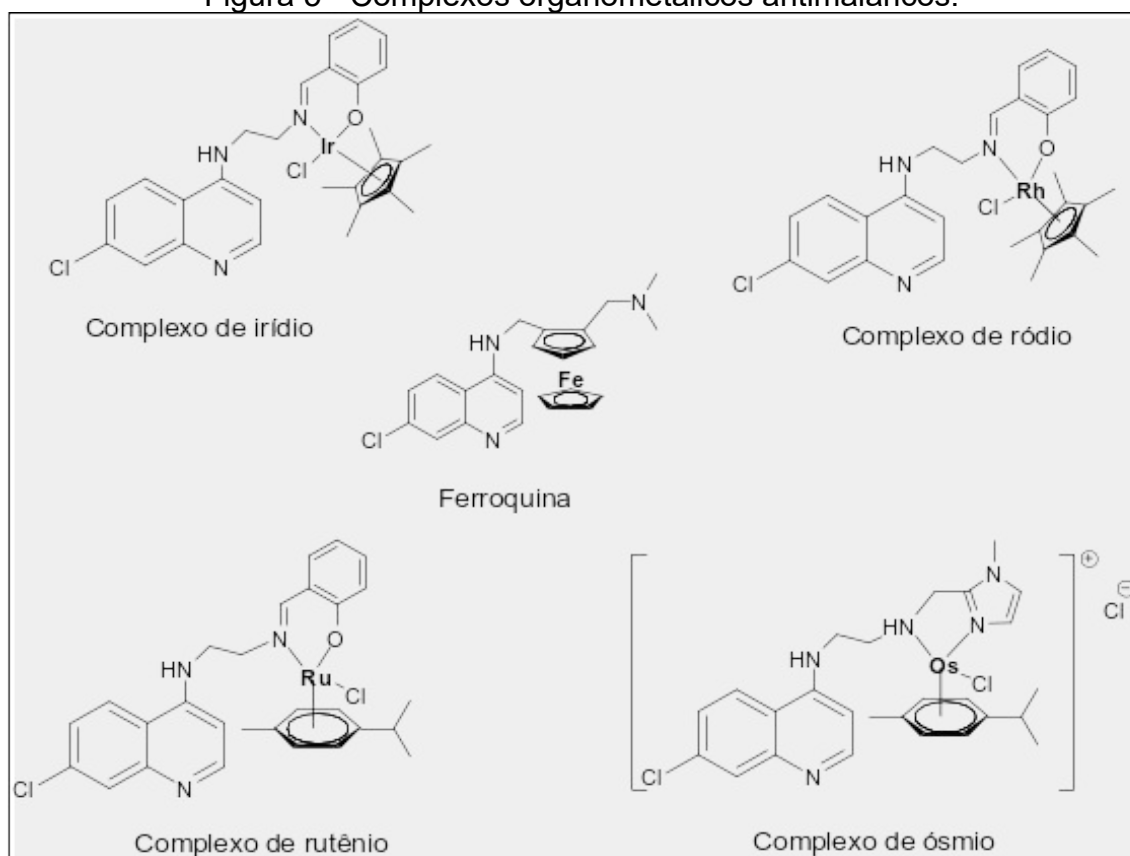
6  
7  
8

Fonte: elaborado pela autora (2022).

9 Compostos com irídio mostraram ser eficazes no combate do *Plasmodium*  
10 *berghei*, assim como complexos com ródio, ilustrados na Figura 5.

12

Figura 5 - Complexos organometálicos antimaláricos.



13  
14  
15

Fonte: elaborada pela autora (2022).

3  
4

1  
2

1 A complexação do rutênio com a cloroquina, gerou agentes antiplasmídios  
2 com atividade superior à cloroquina sozinha, contra o *Plasmodium falciparum*. Além  
3 desses, complexos com ósmio também estão sendo estudados contra o *Plasmodium*  
4 *falciparum*.<sup>25-28</sup>

5 Entre os metais de transição para fins medicinais e terapêuticos, os  
6 complexos de rênio apresentam grande potencial tanto como antitumorais quanto  
7 como agentes antimicrobianos e antimaláricos. Como o manganês é do mesmo  
8 grupo, com propriedade semelhantes, espera-se que suas atividades biológicas  
9 sejam similares com os compostos de rênio.<sup>13,29</sup>

10 Dentre os compostos organometálicos, as moléculas liberadoras de  
11 monóxido de carbono (CORMS) vêm ganhando destaques nos estudos  
12 antimaláricos. Diversos trabalhos demonstraram a capacidade do monóxido de  
13 carbono em suprimir processos inflamatórios, além de induzir autoapoptose.<sup>10,30,31</sup> A  
14 liberação do monóxido de carbono através das CORMs pode ser realizada com base  
15 em diferentes estímulos, entre eles são conhecidos: ativação por enzimas, mudança  
16 de pH, temperatura, substituição de ligante e luz.<sup>32</sup>

## 18 **2.6 Moléculas Liberadoras de Monóxido de Carbono Fotoinduzidas** 19 **(FotoCORMs)**

20

21 As fotoCORMs são moléculas liberadoras de monóxido de carbono  
22 fotoativadas, cujo o termo foi estabelecido inicialmente por Rimmer *et al*<sup>33</sup> a fim de  
23 caracterizar o grupo de moléculas liberadoras de CO fotoinduzidas. Com a  
24 fotoliberação é possível controlar com maior precisão o local onde será liberado, o  
25 tempo para ocorrer à liberação e a quantidade de CO liberado de acordo com a  
26 incidência de luz, em diferentes comprimentos de onda e diferentes intensidades,  
27 sob a molécula.<sup>33,34</sup> As fotoCORMs precisam ser estáveis na ausência de luz, por um  
28 longo período, permitindo assim acumulação nas células e tecidos alvos. Além  
29 disso, é necessário que a liberação seja irreversível e seus produtos sejam solúveis  
30 no meio alvo, atóxicos e excretáveis.<sup>34</sup>

31 A liberação do CO do centro metálico é possível com o fornecimento de  
32 energia equivalente, ou próxima, à diferença de energia entre o estado fundamental  
33 e o estado excitado do composto, enfraquecendo assim a retroligação  $\pi$  metal-  
34 carbonilo da CORM. A valor desta energia é possível de ser percebida da  
35 observação do espectro de absorção do UV-Vis, pela presença das bandas de

3  
4

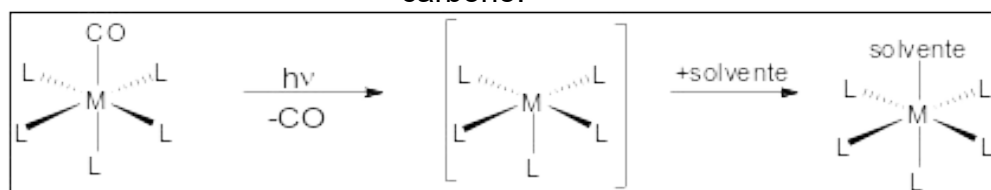
1  
2

1 transições  $d \leftarrow d$  e bandas de transferência de carga metal-ligante (MLCT, do inglês  
2 *metal to ligand charge transfer*).

3 O mecanismo de liberação sugerido por Schatzchneider *et al.*<sup>34</sup> ocorre via  
4 mecanismo dissociativo, onde a liberação envolve a dissociação do CO, formando  
5 um intermediário que dispõe de um menor número de coordenação ao se comparar  
6 com o composto inicial e em seguida se coordena a um novo ligante presente no  
7 meio, solvente por exemplo, como mostrado no Esquema 1.

8

9 Esquema 1 - Mecanismo simplificado proposto de liberação do monóxido de  
10 carbono.



11

12

Fonte: Adaptado de Schatzchneider *et al.* (2011).<sup>34</sup>

13

14 Uma forma de se estabilizar metais com baixo estado de oxidação se dá pelo  
15 uso de ligantes  $\pi$  aceptores como por exemplo, ligantes cíclicos com ao menos um  
16 nitrogênio como heteroátomo, chamados de heterociclos nitrogenados. A  
17 estabilização ocorre por conta dos orbitais  $p\pi^*$  vazios e um par de elétrons capaz de  
18 formar ligações  $\sigma$  fortes.<sup>35</sup>

19 Os átomos de nitrogênio dos compostos heterocíclicos induzem maior caráter  
20 polar nas ligações, o que permite um aumento da conjugação na estrutura do ligante  
21 provocando um desvio significativo para o vermelho a banda de transferência de  
22 carga metal-ligante, assim a liberação de CO tende a ser em uma faixa mais  
23 biocompatível.<sup>36,37</sup>

24 Nos últimos anos, o grupo de pesquisa LABINC, coordenado pela professora  
25 Rosely A. Peralta, tem trabalhado na síntese e caracterização de novas fotoCORMs,  
26 como as apresentadas na Figura 6. O interesse do grupo é na compreensão da  
27 relação estrutura/propriedades/fotoliberação controlada de CO. Assim, o LABINC  
28 possui uma reconhecida experiência e interesse no avanço da síntese e  
29 investigação biológica desses novos compostos organometálicos.

30

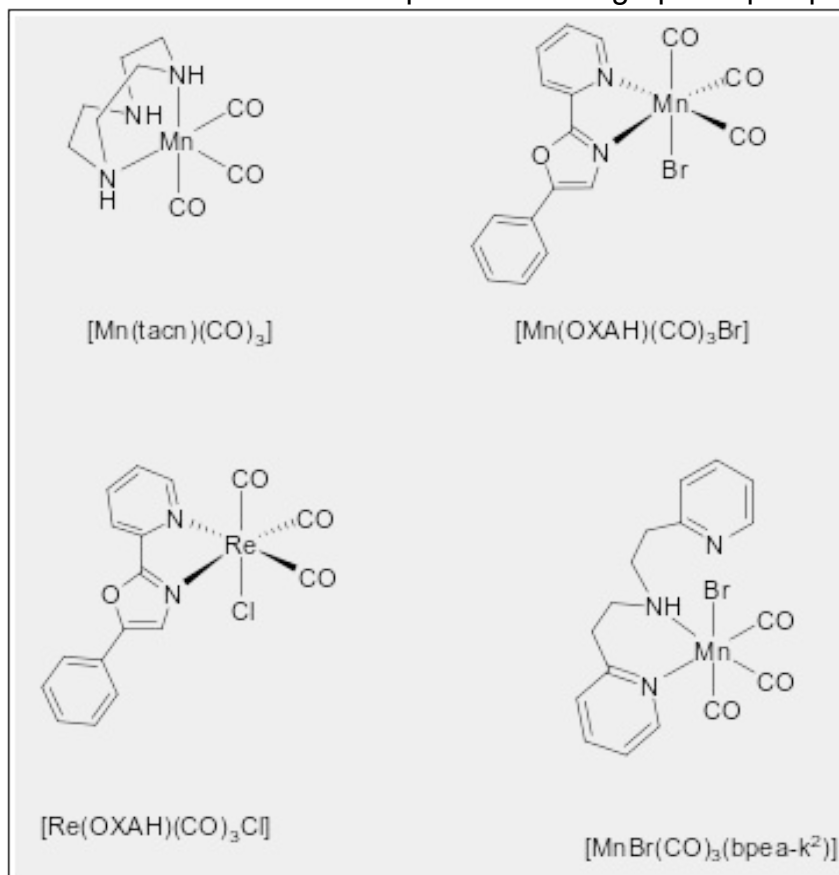
3

4

1

2

1 Figura 6 - FotoCORMs recentemente publicados do grupo de pesquisa LABINC.



2

3 Fonte: Elaborada pela autora (2022).  $[Re(OXAH)(CO)_3Cl]$  e  $[Mn(OXAH)(CO)_3Br]$  publicados por  
 4 Weiss<sup>38-40</sup>;  $[Mn(tacn)(CO)_3]$  e  $[MnBr(CO)_3(bpea-\kappa^2)]$  Amorim<sup>41,42</sup>

5

6 Weiss *et al.*<sup>38</sup> obtiveram novos compostos de Mn(I), nos quais um deles está  
 7 representado na Figura 6 ( $[Mn(OXAH)(CO)_3Br]$ ). Seus estudos mostraram que neste  
 8 complexo organometálico, mudanças na cor da solução antes e depois da  
 9 fotoindução foram observadas. Tal propriedade pode ser descrita como  
 10 luminescência rastreável, onde ao incidir luz azul no composto ocorre a liberação do  
 11 CO e do ligante OXAH, que apresenta luminescência quando livre em solução.  
 12 Desta forma, é possível sua visualização em células pelo uso de microscópio  
 13 confocal.<sup>39,42</sup>

14

•

3

4

1  
2

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

4

5 Sintetizar e caracterizar o ligante *N*-(quinolina-8-il)benzamida e seus  
6 compostos organometálicos de manganês(I) e rênio(I) e avaliar a fotoliberação do  
7 monóxido de carbono.

8

#### 3.2 Objetivos específicos

9  
10

- 11 • Sintetizar, purificar e caracterizar por meio das seguintes técnicas: ponto de  
12 fusão, ressonância magnética nuclear de carbono e de hidrogênio,  
13 espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do  
14 ultravioleta e visível e espectrometria de massas o ligante *N*-(quinolina-8-  
15 il)benzamida (**qben**);
- 16 • Sintetizar, purificar e caracterizar através das técnicas: espectrometria de  
17 massas, espectroscopia na região do ultravioleta e visível, espectroscopia na  
18 região do infravermelho, eletroquímica, condutividade, análise elementar C,  
19 H e N, dos complexos  $[\text{Mn}(\text{qben})(\text{CO})_3\text{Br}]$  (**Mn-qben**) e  $[\text{Re}(\text{qben})(\text{CO})_3\text{Cl}]$   
20 (**Re-qben**);
- 21 • Realizar estudo da estabilidade do composto na ausência de luz;
- 22 • Realizar estudo cinético da liberação do monóxido de carbono do complexo  
23 sintetizado;
- 24 • Realizar o estudo da fluorescência do ligante e dos complexos;
- 25 •

3  
4

1  
23 **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

4

5 **4.1 Materiais e reagentes**

6

7 Os solventes, reagentes, materiais e gases que foram utilizados nas sínteses  
8 assim como nas análises são provenientes de fontes comerciais como Neon, Acros  
9 Organics, Sigma Aldrich e White Martins e utilizados sem purificação prévia. Os  
10 reagentes e solventes utilizados foram: 8-aminoquinolina;  
11 bromopentacarbonilmanganês(I)  $[MnBr(CO)_5]$ ; cloropentacarbonilrenio(I)  
12  $[ReCl(CO)_5]$ ; *N,N*-dimetil-4-aminopiridina (DMAP); cloreto de benzoíla; trietilamina;;  
13 diclorometano; hexano; metanol; acetona; sulfato de sódio anidro; clorofórmio  
14 deuterado; argônio 5.0; nitrogênio líquido; água destilada.

15

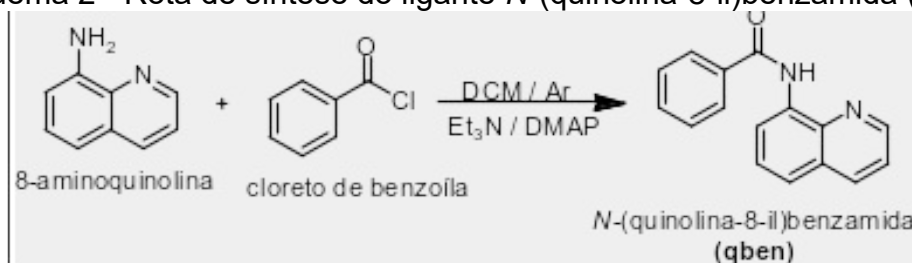
16 **4.2 Sínteses**

17

18 **4.2.1 Síntese do ligante qben**

19

20 Esquema 2 - Rota de síntese do ligante *N*-(quinolina-8-il)benzamida (**qben**).



21

22

23 A síntese do ligante **qben** foi realizada com modificações da metodologia  
24 reportada por Takamatsu, K *et.al.*<sup>43</sup> Em um balão de fundo redondo de 3 bocas  
25 foram adicionados 15 mmol (2,2 g) da 8-aminoquinolina em 30 mL de diclorometano  
26 juntamente com 4,5 mmol (0,54 g) de *N,N*-dimetil-4-aminopiridina (DMAP) sob  
27 agitação e atmosfera de argônio. Em seguida foram adicionados 17 mmol (1,7 g) de  
28 trietilamina juntamente com 17 mmol (2,3 g) de cloreto de benzoíla com auxílio de  
uma seringa de vidro. Após 18 horas sob agitação em atmosfera inerte, a reação foi  
extraída com água, em seguida seca com sulfato de sódio anidro e retirado o

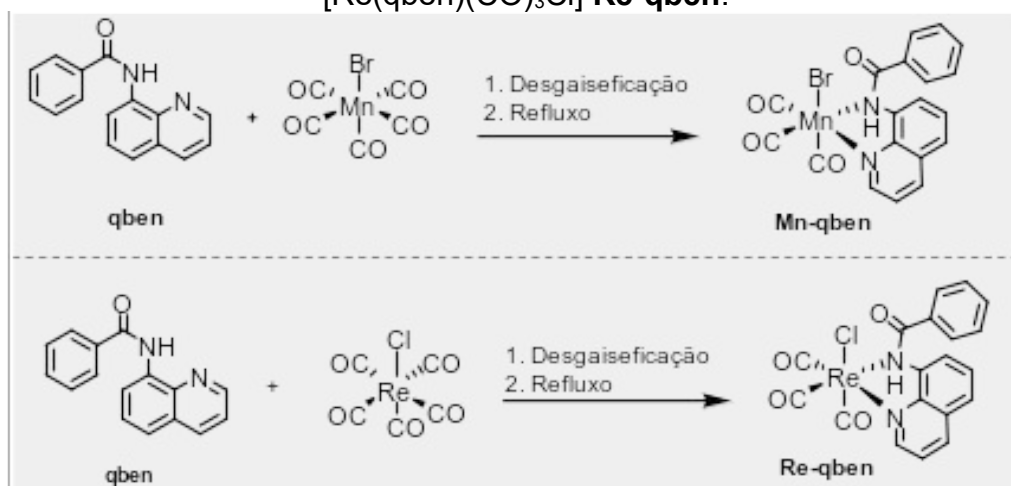
3

4

solvente no rotaevaporador. O produto sólido de cor amarela, foi armazenado em um frasco de vidro e mantido no *freezer*. Obteve-se o rendimento de 63%.

#### 4.2.2 Síntese dos complexos Mn-qben e Re-qben

Esquema 3 - Rota de síntese dos complexos  $[\text{Mn}(\text{qben})(\text{CO})_3\text{Br}]$  **Mn-qben** e  $[\text{Re}(\text{qben})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  **Re-qben**.



O procedimento de síntese dos compostos organometálicos seguiu a metodologia conforme descrito em Amorim, A. L *et.al.*<sup>42</sup> Sendo este o mesmo utilizado para os dois compostos organometálicos. Em um tubo Schlenk foi adicionado 0,5 mmol (0,122 g) do ligante, previamente solubilizado em 10 mL de solução de diclorometano. A solução resultante foi desgaseificada via ciclos de congelamento em nitrogênio líquido sob vácuo. Após 2 ciclos de congelamento, foi adicionado à solução congelada 0,5 mmol dos compostos de partida  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  (0,134 g) e  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  (0,181 g) separadamente no ligante já solubilizado. A mistura foi novamente despressurizada e liquefeita de forma lenta e gradual em ambiente sem luminosidade. Após a solução atingir temperatura ambiente o sistema foi colocado sob refluxo brando. A solução foi resfriada, lavada com hexano e forçada a precipitar pela adição de acetona. Na sequência, foi filtrada e os compostos organometálicos, ambos de cor laranja escuro, foram coletados e armazenados no escuro, em frasco âmbar.

#### 4.3 Métodos e instrumentação

1

2

### 1 **4.3.1 Espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR)**

2

3 Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR dos compostos foram obtidos em um  
4 espectrômetro Varian Mercury Plus FT-NMR 400 MHz, ambos localizados na Central  
5 de Análises do Departamento de Química da UFSC. O solvente deuterado escolhido  
6 foi clorofórmio devido a solubilidade dos compostos, empregando o referencial será  
7 o TMS ( $\delta$  0,00 ppm) para os espectros de  $^1\text{H}$  e o sinal central do solvente para os  
8 espectros de  $^{13}\text{C}$ .

9

### 10 **4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)**

11

12 Os espectros na região do infravermelho foram conduzidos em um  
13 espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR no Laboratório de Bioinorgânica  
14 e Cristalografia Prof. Ademir Neves (LABINC) da UFSC, na região entre 4000 a 450  
15  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas por reflectância total atenuada (ATR), utilizando  
16 o módulo UATR.

17

### 18 **4.3.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)**

19

20 Os espectros eletrônicos na região UV-Vis foram obtidos em  
21 espectrofotômetro Lambda 750 no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof.  
22 Ademir Neves (LABINC), Departamento de Química - UFSC. As análises foram  
23 realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e 1,5 mL de  
24 capacidade. Os compostos estudados foram solubilizados em diclorometano de grau  
25 espectroscópico apropriado com concentrações de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e diluídos  
26 sucessivamente para a obtenção dos espectros e curvas de calibração. O espectro  
27 UV-Vis foi utilizado como método de caracterização, mas também como forma de  
28 avaliar a estabilidade dos compostos metálicos bem como a cinética de liberação de  
29 CO, uma vez que as bandas relacionadas às ligações de CO dos complexos  
30 apresentam comprimentos de onda específicos na região UV-Vis.

31

### 32 **4.3.4 Espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS)**

33

3

4

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
3  
4

As análises de espectrometria de massas com ionização via *electrospray* (ESI-MS), foram obtidas no equipamento Amazon – Ions Trap MS, no Laboratório de Biologia Molecular Estrutural da UFSC. As análises foram realizadas em solução de diclorometano de grau espectroscópico com concentração de 500 ppb e fluxo de 3,00 L min<sup>-1</sup>. A temperatura do capilar foi mantida em torno de 180 °C e a voltagem do capilar variou entre -4000 V e -500 V.

#### **4.3.5 Espectroscopia de Fluorescência**

Os espectros de emissão foram obtidos em solução em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas empregando soluções de concentração 1,0 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, em diclorometano grau espectroscópico, em cubetas de quartzo, com capacidade de 3,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, a 25 ± 1 °C.

#### **4.3.6 Ponto de Fusão**

Os pontos de fusão dos compostos sólidos foram obtidos utilizando o equipamento MQ APF-301 localizado no Laboratório de Catálise Biomimética, no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **4.3.7 Análise Elementar C, H e N**

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um equipamento Analisador Elementar CHNOS modelo EA 1110 CHNS-O da marca CE Instruments, localizado na Central de Análises, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **4.3.8 Eletroquímica**

O comportamento redox dos compostos organometálicos foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato modelo BAS (Bioanalytical Systems, Inc.), no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves

1  
2

1 da UFSC. Os experimentos foram realizados em diclorometano, grau  
2 espectroscópico, com concentração de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e sob atmosfera de  
3 argônio. Foi utilizado como eletrólito suporte hexafluorofosfato de tetrabutylamônio  
4 com concentração de  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Foram empregados os eletrodos de Ag/Ag<sup>+</sup>  
5 (referência); carbono vítreo (trabalho) e platina (auxiliar). Para a correção do eletrodo  
6 de referência foi utilizado o par ferroceno/ferrocínio como referência interna ( $E_{1/2}$  vs  
7 NHE = 0,40 V).<sup>44</sup>

8

### 9 **4.3.9 Condutividade**

10

11 As medidas de condutividade dos complexos sintetizado foram realizada em  
12 solução de diclorometano, com concentração de  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se  
13 condutímetro Tecnopon, Modelo mCA 150 calibrado, localizado no Laboratório de  
14 Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves, no Departamento de Química –  
15 UFSC. O aparelho foi calibrado com uma solução padrão de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  cuja  
16 condutividade é de  $146,9 \mu\text{S}$ .

17

### 18 **4.3.10 Estudo da Estabilidade e Cinética da liberação de CO**

19

20 Com o objetivo de determinar a estabilidade dos compostos sintetizados, as  
21 bandas de transferência de carga, foram monitoradas, ao longo do tempo, na  
22 ausência de luz. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis Cary  
23 50 BIO, acoplado a um banho termostaticado da marca Visomes Plus, no  
24 Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves. Para tanto, os  
25 compostos foram solubilizados em solvente diclorometano, acetonitrila, acetona ou  
26 DMF de grau espectroscópico.

27

28 Após a averiguação da estabilidade em solução dos complexos sintetizados,  
29 a velocidade de liberação de monóxido de carbono dos compostos foi analisada com  
30 a aplicação de luz violeta através de um conjunto de 4 LEDs, dispostos em série e  
31 controlados por meio da IDE Arduino 1.8.5 e uma placa Arduino UNO R3. A distância  
32 entre as lâmpadas foi fixada em 0,5 cm e a distância até a cubeta da amostra foi de  
33 3,0 cm, onde o feixe de luz foi incidido perpendicularmente ao analito. Ao longo do  
34 decaimento da banda de transferência de carga utilizando cinética de pseudo-  
primeira ordem, nos tempos iniciais, será acompanhada a velocidade de liberação,

3

4

1  
2

1 assim como a determinação do rendimento quântico da liberação, obtido por  
2 actinometria de ferrioxalato.<sup>45</sup>

3 O estudo cinético também foi realizado através do acompanhamento das  
4 alterações nas bandas relativas aos estiramentos das ligações carbono-oxigênio via  
5 espectroscopia no infravermelho, por meio do módulo para soluções líquidas  
6 Specac® Omni Cell de CaF<sub>2</sub> em diclorometano de grau espectroscópico. As  
7 constantes cinéticas aparentes foram obtidas graficamente pelo coeficiente angular  
8 da reta na curva de ln[C] vs t.

9

#### 10 **4.4 Tratamento de Resíduos e Segurança no Laboratório**

11

12 As sínteses foram realizadas com a quantidade mínima de reagentes a fim de  
13 obter uma rota mais eficiente e com menos geração de resíduos. Os resíduos  
14 gerados foram armazenados em local adequado, separando em sólido e líquido  
15 (aquoso, orgânico e halogênio), até a coleta da empresa especializada em  
16 tratamento de resíduos.

17 Foram utilizados equipamentos de segurança individuais, como jaleco, luvas,  
18 óculos de proteção, calça e sapato fechado. Além dos equipamentos de segurança  
19 do laboratório, composto por capelas de exaustão, extintor de incêndio, chuveiro de  
20 segurança com lava olhos.

21

3  
4

1  
2

## 1 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2

### 3 5.1 Caracterização do ligante *N*-(quinolina-8-il)benzamida – **qben**

4

5 O ligante **qben** foi obtido a partir de uma reação de substituição nucleofílica  
6 entre a 8-aminoquinolina e o cloreto de benzoíla, onde a função do DMAP (*N,N*-  
7 dimetil-4-aminopiridina) pode ser como um catalisador ou como uma base impedindo  
8 a desativação da 8-aminoquinolina como nucleófilo da reação assim como a  
9 trietilamina.

10 Obeve-se um sólido amarelo, com rendimento igual a 63% e como  
11 caracterização inicial foi determinado o ponto de fusão sendo de 90°C – 92°C. Não  
12 foi possível encontrar referências na literatura a fim de comparar os valores obtidos.  
13 As demais análises realizadas são discutidas a seguir.

14

#### 15 5.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

16

17 A espectroscopia na região do infravermelho é realizada principalmente com o  
18 intuito de identificar grupamentos funcionais em compostos orgânicos e  
19 inorgânicos.<sup>46</sup> Na radiação na região do infravermelho há absorção molecular que  
20 possibilita transições vibracionais e translacionais. As bandas no espectro de IR  
21 expressa as excitações dos modos vibracionais de cada ligação, assim diferentes  
22 grupos funcionais geram diferentes bandas, o que permite identificar se  
23 determinados grupos estão presentes ou ausentes na amostra.<sup>46,47</sup>

24 No espectro abaixo, Figura 7, é possível identificar as bandas específicas de  
25 cada grupo funcional presente no ligante **qben**, e na Tabela 1 suas atribuições.

26 Conforme observado, o composto **qben** apresenta a banda de estiramento  
27 em 3353 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento da ligação N-H. A banda vibracional em 3055  
28 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações das ligações C-H dos anéis aromáticos da quinolina. Já  
29 as bandas presentes em 797 e 688 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao anel benzênico  
30 monossustituído.

31 A banda de média intensidade, em 1670 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento C=O  
32 da carbonila presente no ligante, indicando a formação do ligante ao se comparar  
33 com o reagente de partida 8-aminoquinolina. Há ainda as bandas de C=C dos anéis

3  
4

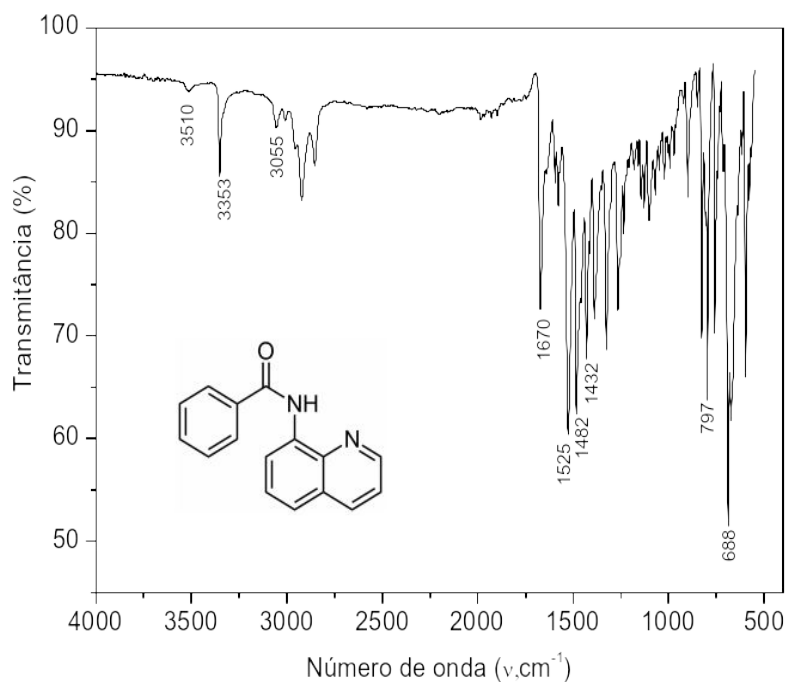
1  
2

1 da quinolina em  $1525\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{C}=\text{N}$  em  $1482$  e  $1432\text{ cm}^{-1}$ . Todos os valores  
2 encontrados foram similares aos encontrados na literatura.<sup>46</sup>

3

4

Figura 7 - Espectro na região do IR para o ligante **qben**.



5

6

Fonte: elaborada pela autora (2022).

7

8

9

Tabela 1 - Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas no espectro na região do infravermelho para o ligante **qben** e suas atribuições.

10

Banda	<b>qben</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ <b>N-H</b> <sub>amida</sub>	3353
$\nu$ <b>C-H</b> <sub>aromático</sub>	3055
$\nu$ <b>C=O</b>	1670
$\nu$ <b>C=C</b>	1525
$\nu$ <b>C=N</b>	1482, 1432
$\delta$ <b>C-H</b> <sub>benzeno monossustituído</sub>	797, 688

11

### 12 5.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

13

14

A análise de  $^1\text{H}$  NMR é baseada a interação da matéria com a radiação eletromagnética na região da radiofrequência. Quando se aplica um campo

3

4

1  
2

1 magnético intenso sobre determinada amostra, haverá influência nos estados de  
2 energia dos núcleos que possuem momentos magnéticos diferente de zero. Assim,  
3 com a incidência do campo nos núcleos atômicos há absorção de energia e uma  
4 interação com estados de rotação spin nuclear. Estes estados de rotação  
5 apresentam desdobramento de níveis de energia resultando em um deslocamento  
6 químico para núcleos atômicos que exibem características essenciais de momento  
7 magnético e de spin, entre eles estão os núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

8 O espectro de  $^1\text{H}$  NMR para o ligante é apresentado na Figura 8 e a expansão  
9 na região dos aromáticos é apresentada na Figura 9. Na Tabela 2 encontram-se  
10 destacados os valores de deslocamentos químicos ( $\delta$ ), em ppm, integral relativa e  
11 multiplicidades dos sinais, bem como a comparação com os valores relatados na  
12 literatura.<sup>48</sup>

13 Como todos os hidrogênios do **qben** estão ligados a anéis aromáticos, com  
14 exceção do hidrogênio da amida, seus valores de deslocamento tendem a aparecer  
15 numa faixa de 6,5 a 8,5 ppm, pelo efeito de anisotropia diamagnética em que mostra  
16 a implicação da blindagem feita nos prótons pelos elétrons que os rodeiam no  
17 deslocamento de seus sinais. O efeito anisotrópico produz nos prótons do benzeno  
18 um deslocamento químico maior do que o esperado. Esses prótons, aparecem em  
19 uma região desblindada do campo anisotrópico.<sup>46</sup>

20 Quanto maior a densidade eletrônica ao redor do núcleo, mais blindado ele é,  
21 conseqüentemente menor será o efeito do campo externo nesses prótons, e então  
22 seus sinais aparecerão em deslocamentos de campo mais baixos,<sup>46</sup> o que acontece  
23 no espectro, onde os hidrogênios aromáticos aparecem na faixa de 7,49 ppm a 8,98  
24 ppm.

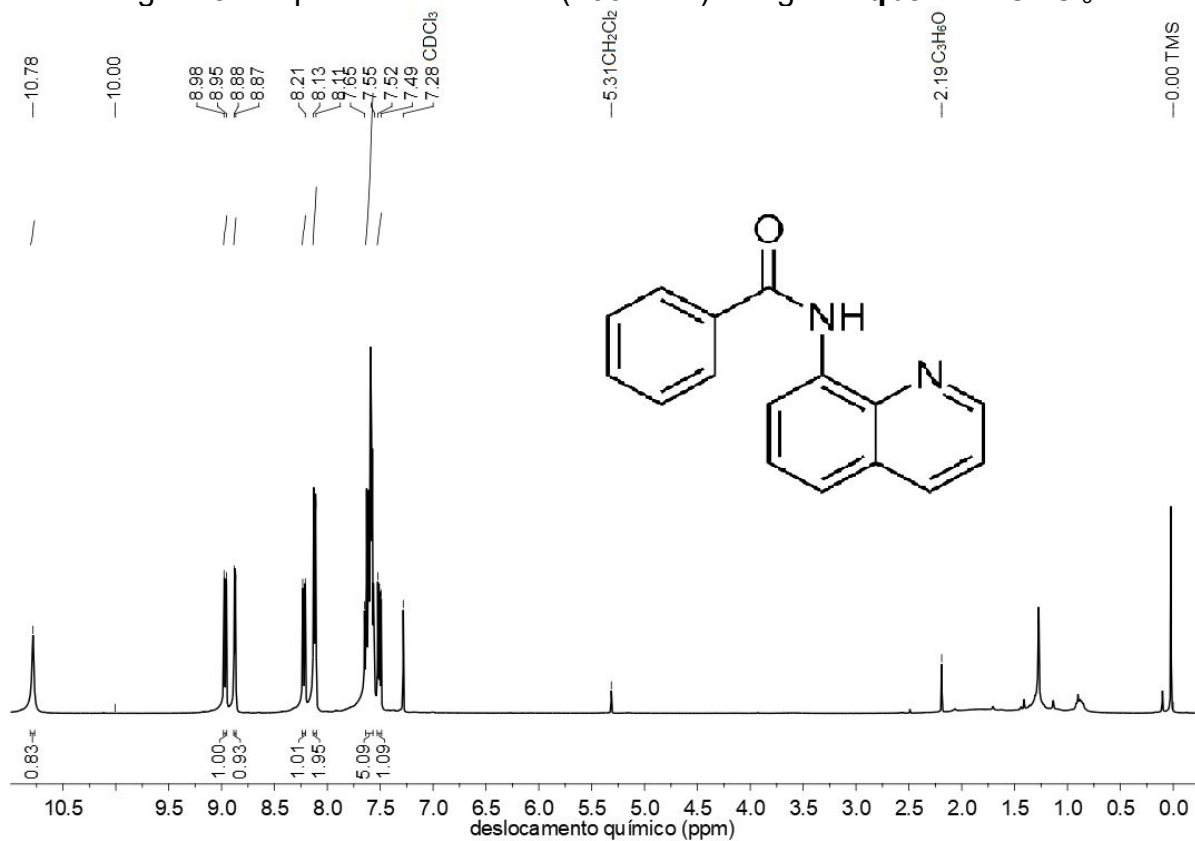
25  
26  
27  
28

3  
4

1

2

1

Figura 8 - Espectro de  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) do ligante **qben** em  $\text{CDCl}_3$ .

2

3

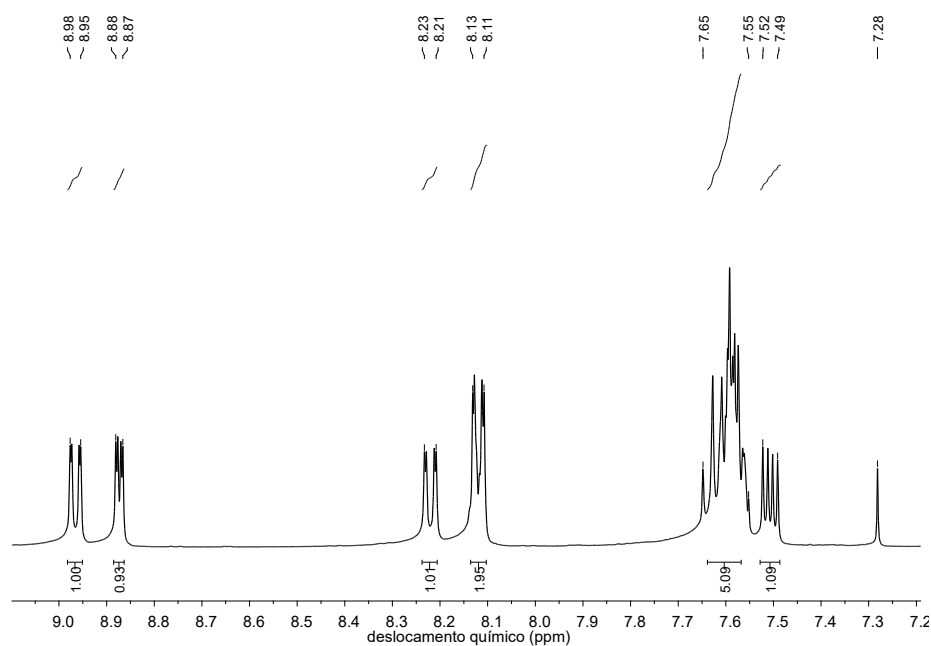
4

Fonte: elaborada pela autora (2022).

5

6

7

Figura 9 – Expansão da região referente aos hidrogênios dos anéis aromáticos, relativo ao espectro do ligante **qben**.

8

9

Fonte: elaborada pela autora (2022).

3

4

Tabela 2 - Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) em ppm, multiplicidades e integração observados no espectro de  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz) para o ligante **qben** em comparação com a literatura.<sup>48</sup>

Atribuições	Qben	Descrito para qben
<b>NH</b>	10,78 (s,1H)	10,74 (s,1H)
<b>CH<sub>aromático</sub></b>	8,95 (dd, $J = 7,5, 1,4$ Hz, 1H)	8,95 (dd, $J = 7,6, 1,4$ Hz 1H)
<b>CH<sub>aromático</sub></b>	8,87 (dd, $J = 4,2, 1,6$ Hz, 1H)	8,83 (dd, $J = 4,2, 1,7$ Hz, 1H)
<b>CH<sub>aromático</sub></b>	8,21 (dd, $J = 8,6, 1,6$ Hz, 1H)	8,15 (dd, $J = 8,4, 1,8$ Hz, 1H)
<b>CH<sub>aromático</sub></b>	8,13-8,11 (m, 2H)	8,10-8,08 (m, 2H)
<b>CH<sub>aromático</sub></b>	7,65-7,55 (m, 5H)	7,60-7,51 (m, 5H)
<b>CH<sub>aromático</sub></b>	7,49 (dd, $J = 8,3, 4,2$ Hz, 1H)	7,45 (dd, $J = 8,4, 4,2$ Hz, 1H)

<sup>49</sup> (CAPDEVILA *et al.*, 2018)

Com o mesmo raciocínio, como o hidrogênio do grupo amida está com menor blindagem sobre ele, por conta dos heteroátomos próximos deslocarem mais densidade eletrônica pra si, seu sinal será o mais deslocado no espectro. Este aparece no valor de 10,78 ppm, o que foi evidenciado após a realização do mesmo experimento com água deuterada, com o desaparecimento deste sinal, pela troca do hidrogênio por deutério.<sup>50</sup>

Os sinais correspondem a solventes residuais como, por exemplo, em 7,26 ppm indica a presença do sinal referente ao clorofórmio deuterado, assim como os outros sinais na região de 5,30 e 2,17 ppm indicam a presença de resíduos diclorometano e acetona respectivamente.<sup>51</sup>

### 5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

Átomos com número ímpar de prótons ou neutros apresentam propriedades magnéticas para que aconteça interação com o campo aplicado. Como o  $^{12}\text{C}$  possui um spin nuclear igual à zero, não apresenta propriedade magnética, então na espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono é utilizado o núcleo de  $^{13}\text{C}$ . No entanto este é menos abundante em relação ao  $^{12}\text{C}$  e ao  $^1\text{H}$ , cerca de 1,1% apenas.<sup>46,51</sup>

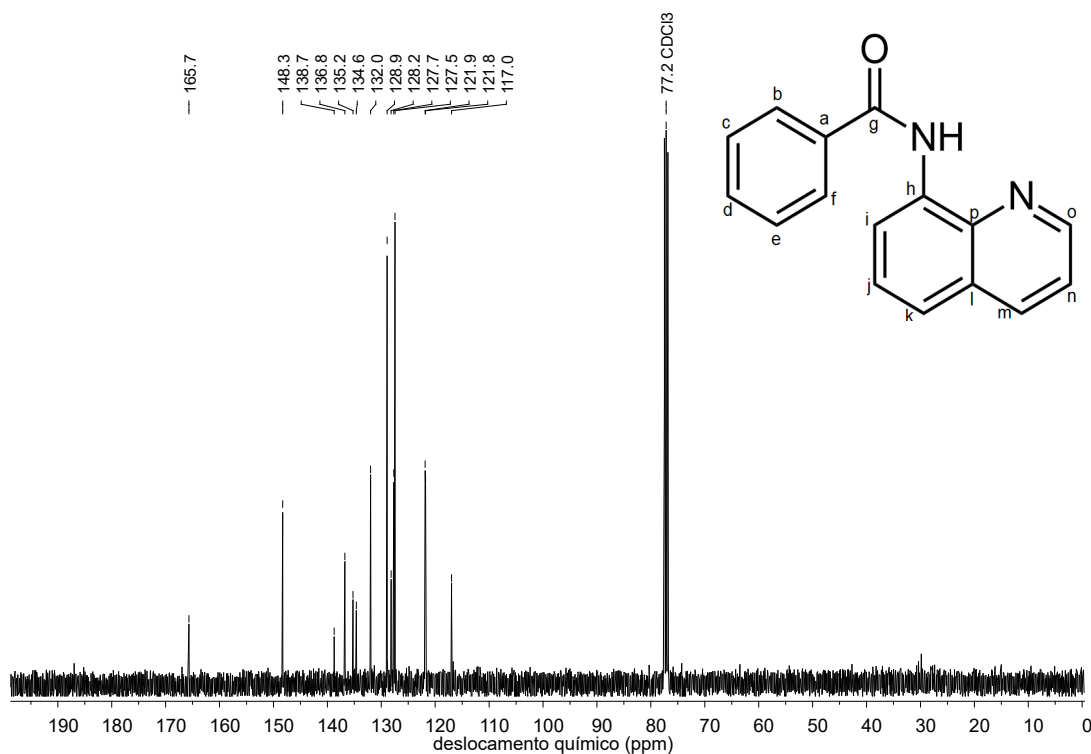
O espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR, Figura 10, indica a presença de diferentes carbonos presentes na estrutura do ligante **qben**, entre 70 e 200 ppm. Seu espectro e os

1  
2

1 devidos deslocamentos químicos são mostrados a seguir com a comparação e  
2 descrição de acordo com a literatura. E a Tabela 3 representa os principais sinais do  
3 espectro.<sup>49</sup>

4

5 Figura 10 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) do **qben** em  $\text{CDCl}_3$ .



6

7 Fonte: elaborada pela autora (2022).

8

9 Tabela 3 - Principais sinais do  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz), seus deslocamentos do ligante  
10 **qben** em comparação com a literatura.<sup>49</sup>

Atribuição	qben	Descrito para qben
<b>C=O</b>	165,7	165,5
<b>CH<sub>arom</sub></b>	148,3; 138,7; 136,7; 135,2; 134,6; 131,9; 128,9; 128,2; 127,7; 127,5; 121,9; 121,8; 116,9.	148,4; 138,8; 136,5; 135,2; 134,7; 131,9; 128,9; 128,1; 127,5; 127,4; 121,8; 116,6.

11 <sup>49</sup> (CAPDEVILA *et al.*, 2018)

12

13 Como pode ser observado na Tabela 3, os deslocamentos químicos  
14 observados experimentalmente neste trabalho estão de acordo com o reportado na  
15 literatura<sup>49</sup>. Foi possível observar sinais característicos do composto, que evidenciam

3

4

1  
2

1 que a reação de substituição ocorreu de maneira bem sucedida, como o carbono (g)  
2 referente a carbonila na região de 165,7, sendo está a de maior deslocamento  
3 químico, devido seu átomo vizinho ser mais eletronegativo, atraindo mais os elétrons  
4 do carbono, concedendo a ele uma maior desblindagem. Assim é necessário um  
5 campo com força magnética menor para identificá-lo, conseqüentemente o sinal  
6 relativo a esse carbono aparece em altos valores de deslocamento químico.<sup>46,47</sup>

7 Percebe-se também a presença de 13 sinais de carbonos aromáticos, no  
8 entanto a molécula possui 15 carbonos aromáticos, essa diferença se deve a  
9 simetria dos carbonos **b** com **f** e os carbonos **c** com **e**.

10

#### 11 **5.1.4** Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível

12 A técnica expressa a absorção de energia na região do ultravioleta e do  
13 visível da molécula ocorrendo a excitação de elétrons de um estado de menor  
14 energia ocupado, estado fundamental, para o estado excitado de maior energia não  
15 ocupado.<sup>52,53</sup>

16 Através da lei de Lambert-Beer (Equação 1) é possível relacionar as  
17 diferentes intensidades de luz incidentes ( $I_0$ ), com a intensidade de luz não absorvida  
18 correspondente a absorvância (A). Assim igualando à relação de concentrações (c)  
19 do composto com uma constante de proporcionalidade chamado coeficiente de  
20 absorção ( $\epsilon$ ) e o caminho óptico percorrido pela amostra (l).<sup>52,53</sup>

21

22 Equação 1 - Lei de Lambert-Beer.

23

$$\log \frac{I}{I_0} = A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

24

25 Esta técnica é útil para analisar transições eletrônicas entre orbitais  $\pi$  e  
26  $\pi^*$ , estas por sua vez aparecem na região de 200 a 700 nm. E em sistemas  
27 conjugados a transição eletrônica  $\pi^* \leftarrow \pi$  requer menor energia, deslocando então  
28 para maiores comprimentos de onda.<sup>53</sup> A Figura 11 apresenta ao espectro UV-vis do  
29 ligante **qben** em diclorometano.

30 A determinação dos coeficientes de absorção foi calculada através da média  
31 da triplicata, com a aplicação da lei de Lambert Beer e o espectro obtido apresentou  
32 bandas de absorção máxima em 245 nm, com o coeficiente de absorção igual a  
33  $16001 \pm 798 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , em 273 nm, o qual possui o coeficiente de absorção de

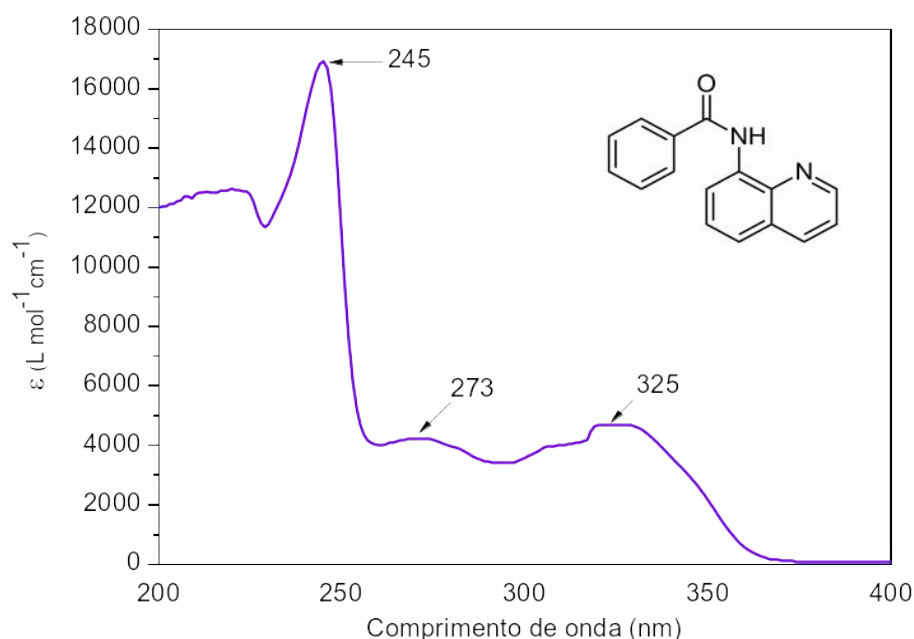
3  
4

1  
2

1  $4798 \pm 833 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e em 325 nm, com o coeficiente de absorção igual a  $5151 \pm$   
2  $819 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , sendo a de 245 nm correspondente a transições  $\pi^* \leftarrow \pi$ .

3

4 **Figura 11 - Espectro de absorção na região do UV-Vis para o ligante **qben**,**  
5 **em diclorometano**



6

7 Fonte: elaborada pela autora (2022).

8

9

10 As bandas centradas em 273 e 325 nm podem ser também  $\pi^* \leftarrow \pi$  assim  
11 como transições  $\pi^* \leftarrow n$ , devido a estrutura apresentar heteroátomos com par de  
12 elétrons em um sistema insaturado e menores energias.<sup>52,54</sup>

13

#### 14 **5.1.5** Espectrometria de Massas com ionização por *electrospray*

15 A espectrometria de massas com ionização por *electrospray* consiste em  
16 identificar compostos a partir da relação massa/carga ( $m/z$ ) na qual, ao ionizar os  
17 compostos químicos, há a formação de íons gasosos, os quais são identificados  
18 pelas proporções de massa em relação à carga e abundâncias relativas.<sup>46</sup>

19 O espectro de massas traduz-se em um gráfico bidimensional, onde no eixo x  
20 expressa à razão  $m/z$  e nas coordenadas y o número de íons detectados em  
21 porcentagem relativa ao íon base, de valor mais intenso do espectro. Nesse  
22 trabalho, a ionização foi feita por meio da ionização via *electrospray*, onde uma alta

3

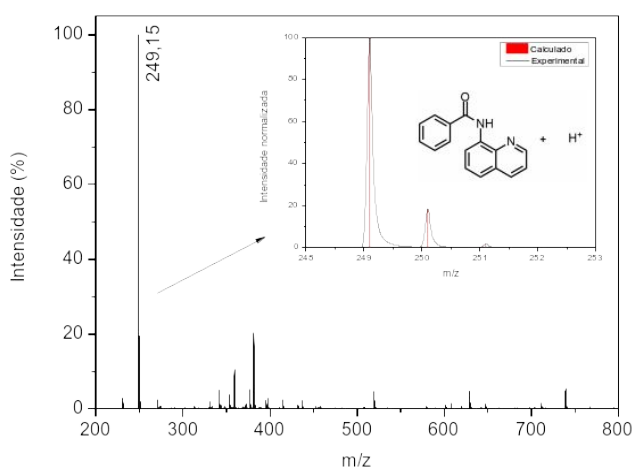
4

1  
2

1 voltagem é aplicada à solução para produzir um aerossol com íons de polaridade  
2 positiva.<sup>55</sup> O espectro de massas referente ao ligante **qben** apresenta-se na Figura  
3 12.

4

5 Figura 12 - Espectro de ESI-MS obtido para o ligante **qben**.



6

7 Fonte: elaborada pela autora (2022).

8

9 É possível observar o pico base com  $m/z$  igual a 249,15 correspondente ao  
10 fragmento  $[M+H]^+$  correspondendo a  $[C_{16}H_{12}N_2O+H]^+$ . A Figura 12 mostra a  
11 simulação teórica e o perfil experimental, bem como distribuição isotópica, o que  
12 corresponde a massa calculada para a molécula inteira **qben** com a adição de um  
13 hidrogênio para a protonação do composto uma vez que a análise foi realizada no  
14 modo positivo. A massa calculada do pico é de 249,10 corroborando com o valor  
15 experimental de 249,15 obtido.

16

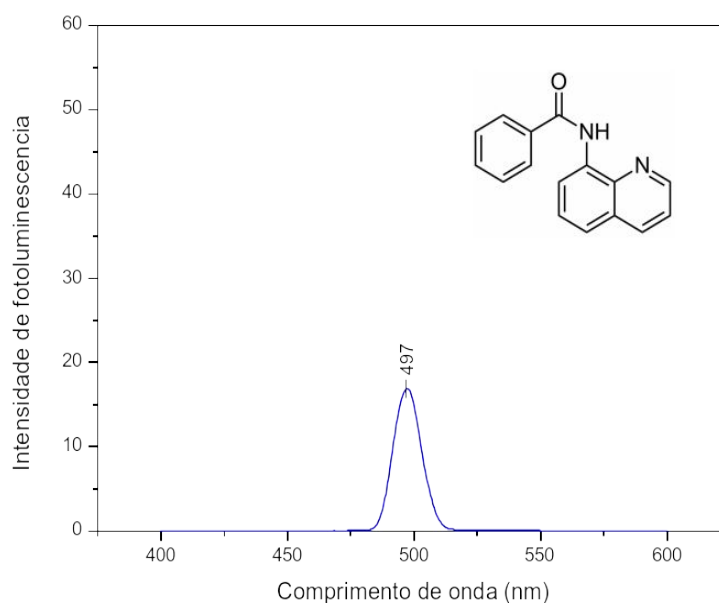
### 17 5.1.6 Espectroscopia de Fluorescência

18 Com o intuito de concluir se o ligante **qben** é fluorescente devido as suas  
19 características eletrônicas e estruturais, como insaturações e planaridade do anel  
20 quinolínico e seus derivados, o mesmo foi caracterizado por a espectroscopia de  
21 fluorescência.

3  
4

O estudo foi feito em uma solução diclorometano com concentração de  $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  do ligante a qual foi excitado em um comprimento de onda igual a 400 nm. O composto apresentou uma emissão de 497 nm como mostrado na Figura 13. Com o espectro de fluorescência, o comprimento de onda emitido indica fluorescência na região azul.

Figura 13 - Espectro de emissão para o composto **qben**.



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Com a espectro de fluorescência, o comprimento de onda emitido indica uma fluorescência entre o azul e verde. Com os compostos derivados da quinolina estudados por Kalaiyarasi *et al*<sup>66</sup> apresentam um espectro de emissão na faixa de 450 a 500 nm, corroborando com o resultado encontrado.

## 5.2 Caracterização dos compostos organometálicos de manganês(II) e rênio(II)

Os dois complexos foram sintetizados com a utilização da mesma metodologia sintética. Primeiramente dissolvendo o ligante já caracterizado **qben** em diclorometano, passando por ciclos de desgaseificações. Após, foram adicionados os materiais de partidas,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  e  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ , separadamente na ausência de luz para que não acontecesse a liberação de monóxido de carbono. Ambos os

1  
2

1 produtos obtidos como sólidos de coloração laranja, e foram isolados e  
2 caracterizados posteriormente.

### 3 5.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

4

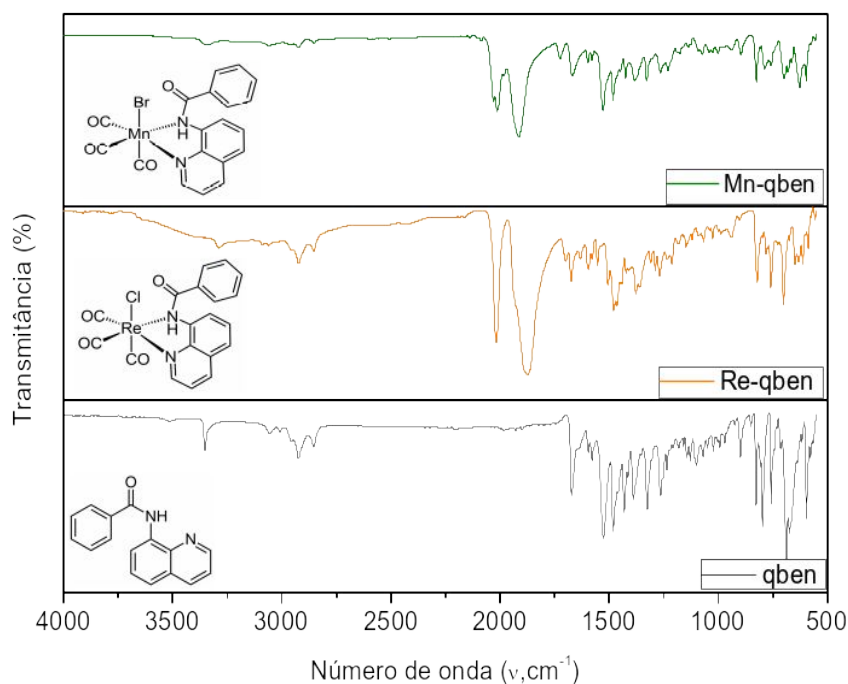
5 Como já mencionado, a espectroscopia na região do infravermelho é uma  
6 técnica fundamental para identificação de grupos funcionais na molécula, assim  
7 como corresponde em uma técnica preliminar para caracterizar compostos  
8 organometálicos com a presença de CO, por conta de esta ser uma banda bem  
9 definida e de alta intensidade.<sup>47</sup>

10 As bandas de absorção vibracionais de alta intensidade aparecem no  
11 espectro devido á diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio da  
12 ligação CO. Além disso, espera-se que as bandas correspondentes ao ligante **qben**  
13 permaneçam no espectro, ainda que com pequenas alterações no valor de número  
14 de ondas, como um indicativo que o ligante permanece no complexo coordenado ao  
15 centro metálico.<sup>46</sup>

16 Os espectros a seguir, Figura 14, são correspondentes aos dois complexos  
17 sintetizados, **Mn-qben** e **Re-qben**, em comparação ao ligante **qben**. Na Tabela 4  
18 encontram-se sumarizados as bandas e suas devidas atribuições.

19

20 Figura 14- Espectro de IR (ATR) do complexo **Mn-qben**, **Re-qben** e ligante **qben**.



21

3

4

Fonte: elaborada pela autora (2022).

É possível observar pela Tabela 4 que os estiramentos referentes ao **qben** estão presentes também nos complexos **Mn-qben** e **Re-qben**, com valores de estiramentos levemente deslocados, de menores intensidades, e característicos do ligante coordenado ao metal, além das bandas de alta intensidade referentes e aos grupos carbonilos.

Tabela 4 - Principais bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) presentes no ligante **qben**, **Mn-qben** e **Re-qben**.

Atribuição	qben ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mn-qben ( $\text{cm}^{-1}$ )	Re-qben ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>N-H</b>	3353	3343	3286
<b>C-H<sub>aromático</sub></b>	3055	3063	3063
<b>C≡O</b>	-	2030, 2017, 1915	2021, 1881
<b>C=O</b>	1670	1673	1674
<b>C-N</b>	1525, 1482, 1432	1522, 1485	1511, 1482
<b>C-H<sub>benzeno</sub> monossustituído</b>	797, 688	825	826

Assim, a absorção molecular na região do infravermelho provoca uma grande distorção na nuvem eletrônica, aumentando a variação do momento de dipolo do grupo carbonilo, indicando assim que o centro metálico está coordenado ao ligante.

Como na faixa estudada do espectro na região do infravermelho não foi possível observar bandas relacionadas ao centro metálico como Mn-Br ou Re-Cl, assim esta não é uma técnica que permite diferenciar os dois complexos, porém é uma técnica importante para concluir que houve a complexação com o centro metálico e há a presença dos grupamentos CO. Uma análise possível para observar as bandas relacionadas a ligação Mn-Br e Re-Cl seria a técnica de espectroscopia de Raman por esta ser baseada na diferença de polarizabilidade e assim detectar seus modos vibracionais de menor frequência, maior massa correspondes a ligação metal-halogênio, sendo está uma perspectiva deste trabalho.<sup>47</sup>

No entanto é possível relacionar os valores de número de onda do estiramento carbono-oxigênio com o tamanho do centro metálico. Como o manganês possui o estado de oxidação +1 e a configuração eletrônica  $3d^6$  é possível uma comparação com o rênio, por ter o mesmo estado de oxidação e a

1 configuração eletrônica  $5d^6$ . O rênio, por ser um metal maior e mais macio do que o  
2 manganês, tem uma ligação mais favorecida com o CO (ligante macio), além de  
3 uma maior disponibilidade dos elétrons por estarem nos orbitais  $5d$ . Com isso, os  
4 valores de número de onda são menores para o rênio tal qual a energia.

## 5.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

8 Pela espectroscopia na região do ultravioleta e visível, as transições  
9 eletrônicas de um composto são determinadas a partir da diferença de energia dos  
10 estados energéticos, estes são característicos do arranjo dos elétrons da molécula.  
11 Em compostos inorgânicos são características transições do tipo  $d \leftarrow d$ , transferência  
12 de carga metal-ligante ou ligante-metal.<sup>57,58</sup>

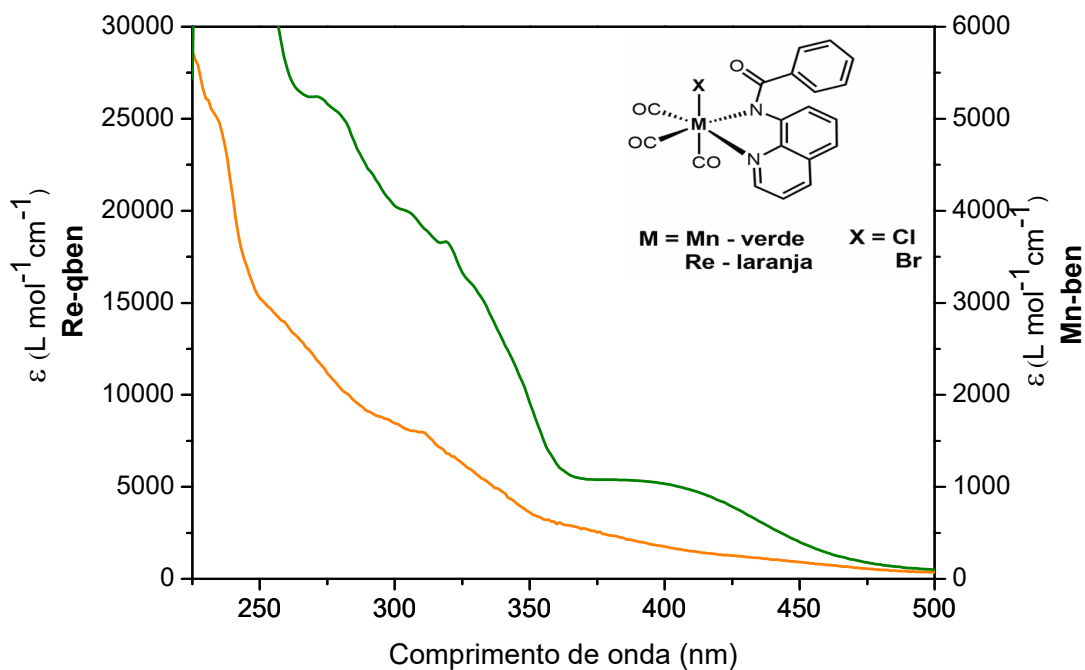
13 O manganês(I) com o estado de oxidação +1 apresenta seis elétrons nos  
14 orbitais  $d$ . De acordo com a teoria do campo cristalino, em complexos octaédricos há  
15 um desdobramento desses orbitais em  $e_g$  (maior energia) e  $t_{2g}$  (menor energia).<sup>52</sup>

16 Sendo o monóxido de carbono ligante de campo forte, promove grande  
17 diferença de energia dos orbitais, assim o metal adquire configuração de baixo spin.  
18 O mesmo é observado para o rênio(I) por dispor de seis elétrons nos orbitais  $d$  e  
19 possuir uma configuração de spin baixo.<sup>52,59</sup> Na Figura 15 apresentam-se os  
20 espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos complexos **Mn-qben** e  
21 **Re-qben**, em diclorometano.

22 Para **Mn-qben**, no espectro é possível observar três bandas de absorção nos  
23 comprimentos de onda 270 nm (ombro), 319 nm (ombro) e 404 nm, com os  
24 coeficientes de absorção igual a  $\sim 6254 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 3920 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $1357 \pm 39$   
25  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As características destas transições eletrônicas  
26 remetem a transições eletrônicas intraligantes ou de transferência de carga metal  
27 ligante (MLCT).<sup>52,53</sup>

28 O espectro observado para o **Mn-qben** pode ser comparado com alguns  
29 complexos já descritos na literatura, como mostrados na Figura 16, o  $[\text{Mn}(\text{phen})$   
30  $(\text{CO})_3\text{Br}]$ <sup>60</sup> que apresenta uma banda com comprimento de onda da MLCT igual a  
31 430 nm com o coeficiente de absorção de  $3770 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Assim como o  
32  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OXAHBr}]$ <sup>38</sup> com comprimento de onda máxima da MLCT igual a 428 nm  
33  $(2045 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ .

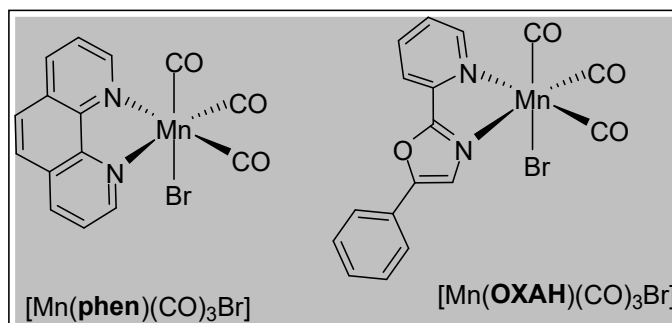
Figura 15 - Espectro na região do ultravioleta e visível para o complexo **Mn-qben**,  $1,03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e **Re-qben**,  $6,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , em diclorometano.



Fonte: elaborada pela autora (2022).

A diminuição do  $\lambda_{\text{max}}$  e da intensidade da banda do complexo **Mn-qben** se deve pela diminuição da aromaticidade do ligante **qben** para os **phen** e **OXAH**, com menos anéis aromáticos e menor conjugação do sistema, alcançando maiores energias de transferência de carga metal-ligante.

Figura 16 - Estrutura dos compostos  $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$  e  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OXAHBr}]$ .



Fonte: elaborada pela autora (2022).

No espectro do complexo **Re-qben** foi também observado 3 bandas de absorção nos comprimentos de onda iguais a 270 (ombro), 310 e 390 nm (ombro

1  
2

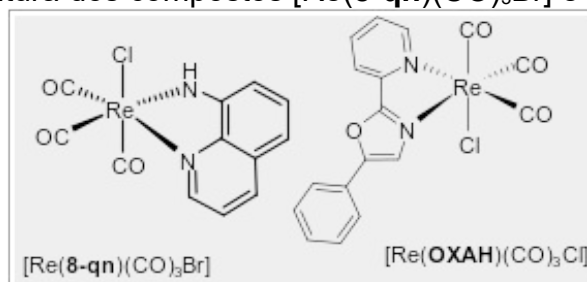
1 alargado) com coeficiente de absorção de  $\sim 11971$ ,  $8079 \pm 106$  e  $\sim 2021 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  
2 respectivamente.<sup>52,53</sup>

3 Para a comparação do complexo de **Re-qben** pode-se utilizar o complexo  
4  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OXAHBr}]^{40}$  (apresentado na Figura 17), que possui o comprimento de onda  
5 máximo para a MLCT 379 nm ( $3145 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). O mesmo efeito de diminuição da  
6 aromaticidade é observado com o centro metálico de rênio, levando a menores  
7 intensidades de banda. O complexo  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mathbf{8}\text{-qn})\text{Br}]$  também apresenta a banda  
8 de MLCT menor que 400 nm.<sup>61</sup>

9 É possível fazer uma comparação entre o ligante **qben**, o complexo **Mn-qben**  
10 e **Re-qben**. Em 270, 310 e 319 nm é possível descrever um efeito hipercrômico pelo  
11 aumento da intensidade e hipsocrômico pelo aumento de energia da banda, para  
12 ambos complexos.

13

14 Figura 17 - Estrutura dos compostos  $[\text{Re}(\mathbf{8}\text{-qn})(\text{CO})_3\text{Br}]$  e  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OXAHCl}]$ .



15

16 Esses efeitos se dão pela complexação do ligante ao centro metálico, que  
17 passa a compartilhar a densidade eletrônica com o centro metálico de manganês. A  
18 Tabela 5 mostra a comparação.

19

20 Tabela 5 - Comparação dos comprimentos de onda e coeficiente de absorção de  
21 transições intraligantes do ligante **qben**, dos complexos **Mn-qben** e **Re-qben**.

	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
<b>qben</b>	273, 325	4273, 4705
<b>Mn-qben</b>	270, 319	5271, 3686
<b>Re-qben</b>	270, 310	$\sim 11970, 8079$

22

### 23 5.2.3 Análise elementar de C, H e N

24 Foi também realizada a caracterização dos compostos por análise elementar  
25 de carbono, hidrogênio e nitrogênio a fim de obter informações sobre a porcentagem  
26 de cada elemento citado nos complexos. Para esta análise foi pesado uma massa

3

4

1  
2

1 de aproximadamente 5 mg de ambos os complexos, onde foram submetidos a uma  
2 queima em uma atmosfera de excesso de oxigênio.<sup>46</sup> De acordo com a Tabela 6 a  
3 seguir é possível comparar os valores obtidos experimentalmente/valores calculados  
4 para ambos os complexos obtidos.

5 A diferença entre o valor encontrado experimentalmente com o teórico se  
6 deve a uma perda de massa pelo aquecimento realizado no momento da análise.  
7 Com isso, os valores obtidos foram ao encontro das demais análises, corroborando  
8 com a estrutura proposta.

9

10 Tabela 6 - Porcentagens de C, H e N para o composto de manganês(I) e rênio(I) via  
11 análise elementar.

Complexo	Fórmula molecular	%C	%H	%N
		Exp/teórico	Exp/teórico	Exp/teórico
<b>Mn-qben</b>	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> BrMnN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MM= 467,16 g mol <sup>-1</sup> )	49,39/48,85	3,20/2,59	5,79/6,00
<b>Re-qben</b>	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> ClReN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (MM= 553,97 g mol <sup>-1</sup> )	40,21/41,19	2,27/2,18	4,67/5,06

12

### 13 5.2.4 Espectrometria de Massas

14

15 As Figuras 18 e 19 reportam os espectros de massas dos complexos  
16 sintetizados, bem como o perfil isotrópico simulado e experimental dos principais  
17 fragmentos encontrados para os complexos de manganês e rênio, respectivamente.

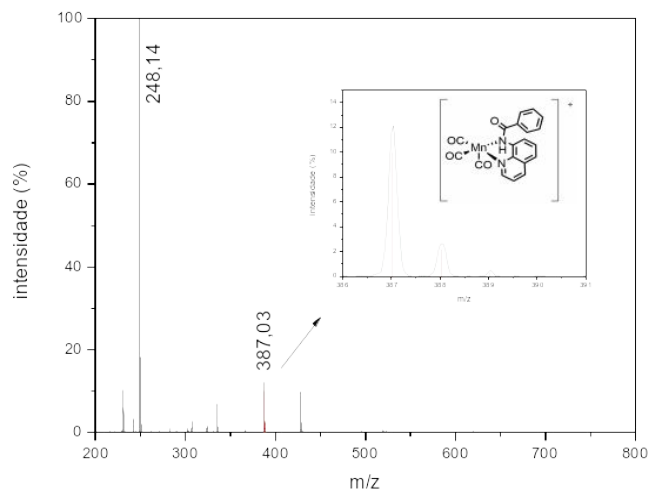
18 Para o complexo **Mn-qben** o pico *m/z* igual 387,03 corresponde ao fragmento  
19 [qbenMn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> correspondendo a C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a Figura 18 mostra sua  
20 distribuição isotópica teórica e experimental. A massa calculada do pico é de 387,01  
21 corroborando com o valor experimental de 387,03 obtido. Foi também encontrado o  
22 pico em 248,14 referente ao ligante.

23

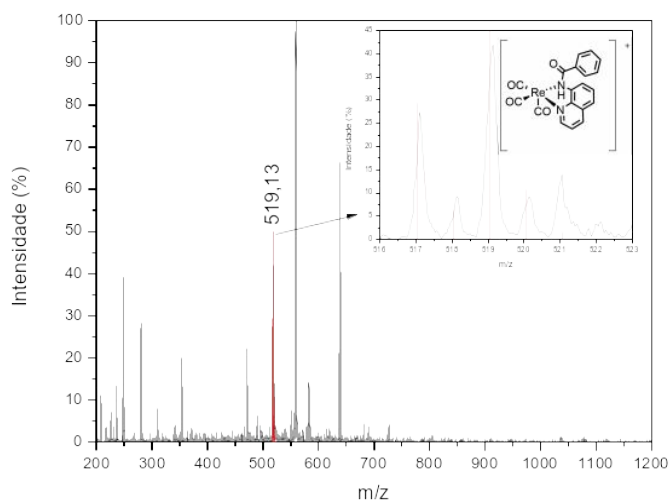
24

3

4

1  
21  
2  
Figura 18 - Espectro de ESI-MS obtido para o complexo **Mn-qben** e seu fragmento **[qbenMn(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>**.3  
4  
5

Fonte: elaborada pela autora (2022).

6  
7  
Figura 19 - Espectro de ESI-MS obtido para o complexo **Re-qben** e seu fragmento **[qbenRe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>**.8  
9  
10

Fonte: elaborada pela autora (2022).

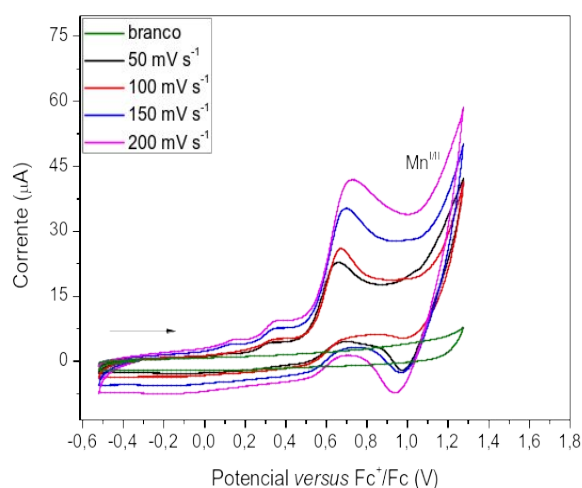
3  
4

Já para o complexo de **Re-qben** o pico  $m/z$  igual 519,13 corresponde ao fragmento  $[\text{qbenRe}(\text{CO})_3]^+$  correspondendo a  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ReN}_2\text{O}_4$  com a saída do ligante cloro. A massa calculada do pico é de 519,03 corroborando com o valor experimental de 519,13 obtido.

### 5.2.5 Eletroquímica

A medida da corrente elétrica produzida pelo processo de redução e oxidação das espécies em solução que reagem com o eletrodo de trabalho ao variar o potencial elétrico aplicado é feita pela análise eletroquímica. Aplicando a técnica de voltametria cíclica também é possível determinar se a reação é reversível ou irreversível pela interação com o eletrodo.<sup>53,62</sup> As Figuras 20 e 21 mostram a voltametria cíclica dos compostos **Mn-qben** e **Re-qben**, respectivamente, em diclorometano, atmosfera inerte e utilizando o par ferroceno/ferrocínio como padrão interno. O voltamograma mostra uma oxidação atribuído a  $\text{Mn}^{\text{III}}$  e processo irreversível, com potencial de oxidação +0,71V. No potencial de +0,94V mostra uma redução referente a uma outra espécie formada no meio da leitura.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do **Mn-qben**,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diclorometano. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. Eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Eletrodo auxiliar: fio de platina. Eletrodo suporte:  $\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Padrão interno de  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

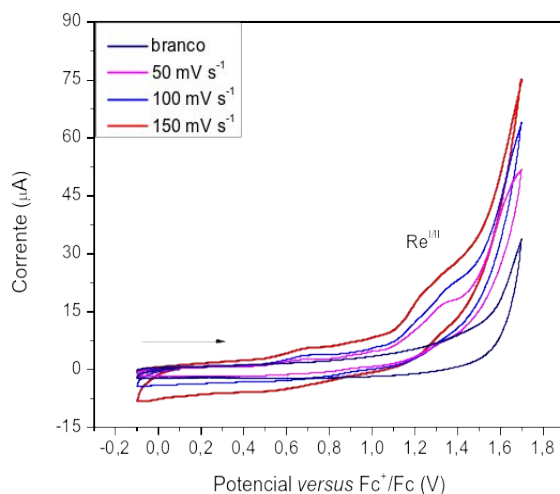


Fonte: elaborada pela autora (2022).

Compostos carbonílicos de manganês(I) tendem a apresentar potenciais de oxidação mais altos pelo fato da retroligação com os ligantes carbonilos retirar densidade eletrônica do metal, tornando mais difícil a perda de elétrons.

Pelo voltamograma, apresentado na Figura 21, é possível atribuir uma oxidação de  $\text{Re}^{\text{III}}$  em um processo irreversível, com potencial de oxidação em +1,25V. Fortes grupos  $\pi$ -receptores, como o CO, diminuem a densidade eletrônica no metal o que dificulta a estabilização de estados oxidação mais elevados, aumentando os potenciais de oxidação.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do **Re-qben**,  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diclorometano. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo. Eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Eletrodo auxiliar: fio de platina. Eletrodo suporte:  $\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Padrão interno de  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .



Fonte: elaborada pela autora (2022).

Kurtz *et al.*<sup>63</sup> também observaram esse fenômeno em seus complexos de rênio  $[\text{Re}(\text{deeb})(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$  e  $[\text{Re}(\text{deeb})(\text{CO})_3(\text{Cl})][\text{PF}_6]$ , onde deeb = 4,4'-dietilester-2,2'-bipiridina, os quais apresentaram apenas um processo redox em +1,45 V e +1,03 V (vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), respectivamente.

Ao se comparar os centros metálicos  $\text{Re}(\text{I})$  e  $\text{Mn}(\text{I})$  observa-se um maior potencial de oxidação para o rênio, uma vez que este possui um maior raio iônico, assim os elétrons mais externos são menos atraídos pelo núcleo. Essa conclusão

1  
2

1 corrobora com os valores de estiramento mais baixos encontrados no espectro de  
2 absorção na região do infravermelho, pela retrodoação ser mais efetiva para o  
3 composto com rênio(I) obtendo maiores potenciais para oxidar rênio(I) para rênio(II).

4

### 5 **5.2.6 Condutividade Molar**

6

7 A medida do valor da condutividade molar de compostos organometálicos em  
8 soluções é uma técnica de determinar a carga de eletrólitos e estabelecer uma  
9 relação entre a quantidade íons e contraíons presentes no composto, através de  
10 suas propriedades elétricas.<sup>64</sup>

11 A medida da condutividade dos complexos **Mn-qben** e **Re-qben** foram feitos  
12 em solução de  $9,48 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $6,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente em  
13 diclorometano a  $25^\circ\text{C}$  com os valores determinados na Tabela 7.

14

15 Tabela 7 - Valores de condutividade molar para os complexos **Mn-qben** e **Re-qben**  
16 em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>65</sup>

$\Lambda$ de Mn-qben ( $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )	$\Lambda$ de Re-qben ( $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )
0,265	0,536

17

18 Para que uma relação seja 1:1 os valores de condutividade precisam estar  
19 entre 17 a  $22 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ .<sup>65</sup> Para os compostos neutros, não há contraíons ou carga  
20 elétrica em solução, assim a condutividade é muito baixa e semelhante ao do  
21 solvente puro. Comparativamente, os valores encontrados para os dois complexos  
22 estão muito abaixo dessa faixa, uma característica de espécie eletronicamente  
23 neutra, como o esperado. Apontando que o bromo e o cloro permanecem  
24 coordenados aos centros metálicos de manganês(I) e rênio(I) juntamente ao ligante  
25 eletronicamente neutro **qben**. Estas propostas coincidem com o realizado nas  
26 sínteses dos compostos.

27

3  
4

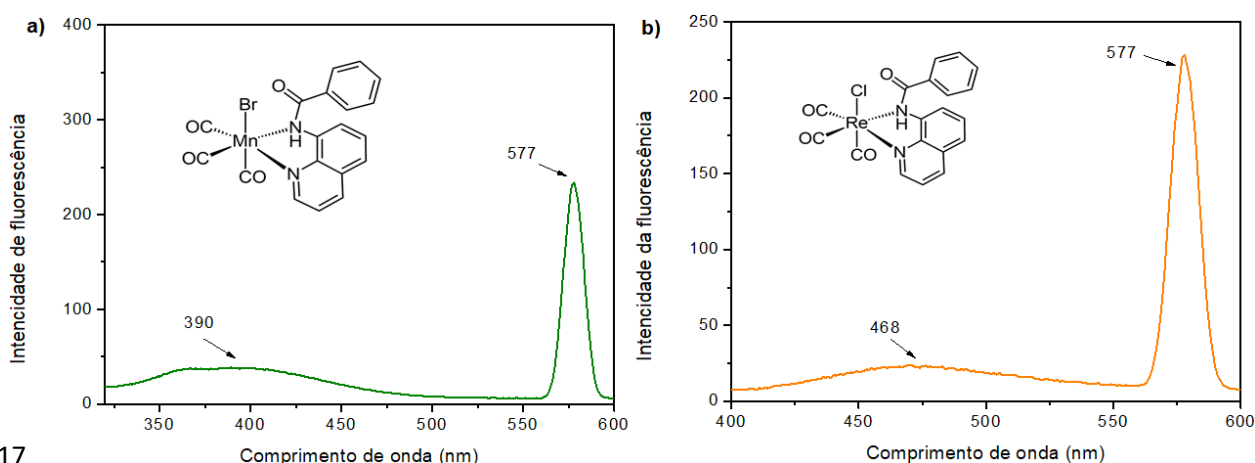
### 5.2.7 Espectroscopia de Fluorescência

Com um intuito de observar se, por conta da fluorescência do ligante os complexos também apresentavam esta propriedade, foi realizado a espectroscopia de fluorescência nos dois complexos.

O composto **Mn-qben** e o **Re-qben**,  $1,0 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> em diclorometano foram excitado em um comprimento de onda de 290 nm onde mostrou-se duas bandas de emissão para cada composto como é visto na Figura 22.

No espectro é possível observar duas bandas de emissão em 390 e 577 nm referentes ao complexo de manganês(I) e as bandas em 468 e 577 nm do complexo de rênio(I) concluindo que ambos os complexos também apresentaram fluorescência.

Figura 22- a) Espectro de emissão para o composto **Mn-qben**, obtido em diclorometano com excitação em 290 nm. b) Espectro de emissão para o composto **Re-qben**, obtido em diclorometano com excitação em 290 nm.



Fonte: elaborada pela autora (2022).

A banda em 577 nm pode ser correspondente a banda do ligante **qben**, este livre em solução apresenta emissão em 497nm, uma vez que esta é observada no espectro de emissão do complexo **Re-qben**. Portanto houve uma diminuição na energia proveniente desta banda quando o ligante se coordena a Mn(I) e Re(I).

### 5.3 Estudo da Estabilidade e Cinética de liberação de Monóxido de Carbono

1  
2

### 1 5.3.1 Estabilidade

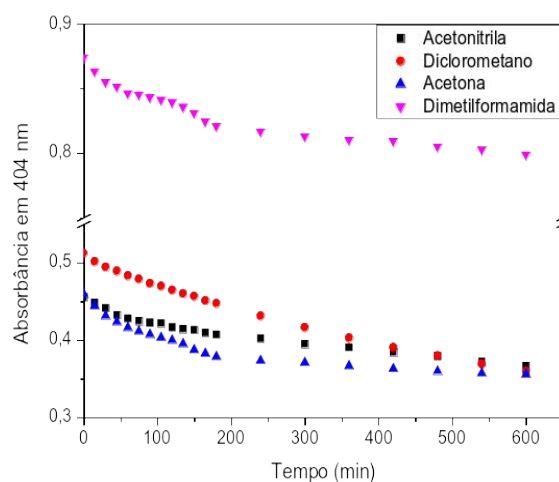
2 A estabilidade dos complexos foi realizada com o intuito de verificar se na  
3 ausência de luz ocorre alguma liberação de monóxido de carbono para iniciar o  
4 acompanhamento da liberação do CO por incidência de luz.

5 Primeiramente foi realizada a estabilidade do complexo **Mn-qben**  
6 impregando-se espectroscopia na região o ultravioleta e visível nos solventes  
7 diclorometano, acetonitrila, acetona e dimetilformamida (DMF) em um intervalo de  
8 tempo de 10 horas como é mostrado na Figura 23.

9 De acordo com os espectros, o complexo **Mn-qben** não se mostrou estável  
10 em dois solventes coordenantes (acetonitrila e DMF) e nos dois solventes não  
11 coordenantes (diclorometano e acetona). A formação de uma outra espécie pode se  
12 dar pela troca dos ligantes CO por moléculas do solvente, mesmo na ausência de  
13 luz. Este pode ser um dos estímulos para a liberação do CO <sup>32</sup>, no entanto não  
14 houve tempo hábil para estudar melhor e realizar outras análises para compreender  
15 essa liberação.

16

17 Figura 23 - Estabilidade do composto **Mn-qben**, monitorando a banda da MLCT, 404  
18 nm, com concentração de  $9,48 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  em acetonitrila, diclorometano, acetona  
19 e dimetilformamida.



20

21

22

Fonte: elaborada pela autora (2022).

3

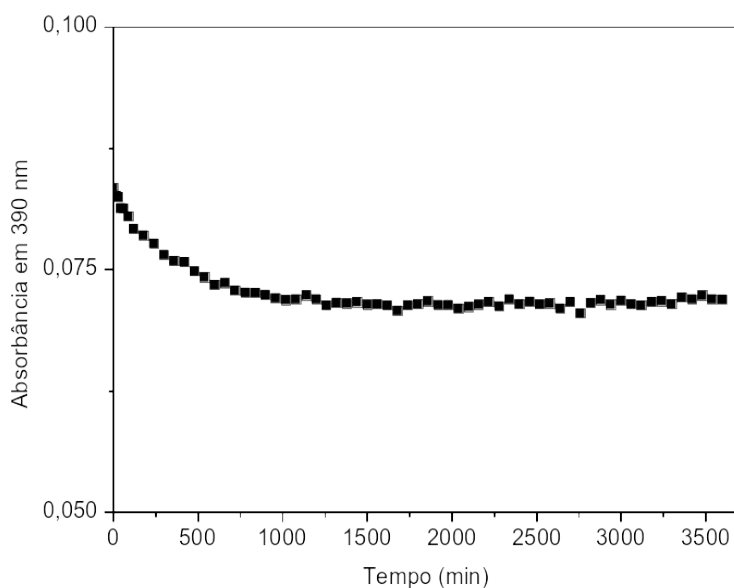
4

Já para o complexo **Re-qben** o ensaio de estabilidade foi feito em diclorometano em um intervalo de tempo de 58 horas como mostrado na Figura 24.

Nas primeiras 2 horas houve um pequeno decaimento na absorvância e se manteve estável nas outras 56 horas. Logo, o composto não demonstrou liberação de monóxido de carbono, demonstrando ser estável na ausência de luz.

Ao se comparar os dois centros metálicos, algumas conclusões podem ser tiradas. Como o rênio é maior que o manganês, consegue estabilizar melhor os seus elétrons. Como já citado anteriormente na discussão do espectro de absorção na região do infravermelho, a combinação de um metal macio (rênio) com um ligante macio (CO) proporciona ligação mais estável. No entanto, tal estabilidade tende a ocasionar em uma liberação do monóxido de carbono mais demorada como será abordado a seguir.

Figura 24 - Estabilidade do composto **Re-qben** com base no valor de absorção máxima em 390 nm, referente a MLCT,  $6,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em diclorometano.



Fonte: elaborada pela autora (2022).

### 5.3.2 Fotoliberação do Monóxido de Carbono

Uma vez que o complexo **Mn-qben** não se mostrou estável em quatro solventes diferentes, os estudos de fotoliberação por incidência de luz não foram

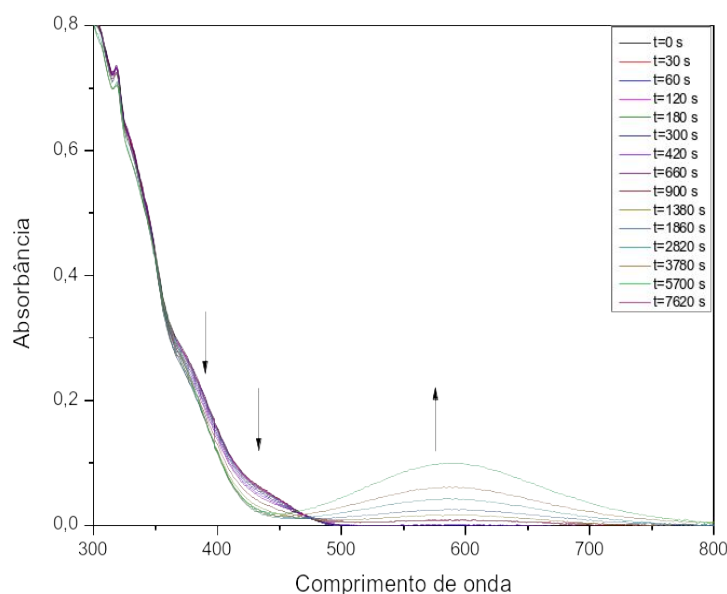
1  
2

1 realizados. Então o estudo de fotoliberação do CO foi realizado apenas para o  
2 composto **Re-qben**.

3 Para tal, a cinética de liberação do CO foi realizada, em triplicata, através de  
4 soluções do complexo em diclorometano nas quais estas foram expostas a luz  
5 violeta de comprimento de onda de  $395 \pm 5$  nm, emitida por um conjunto de quatro  
6 LEDs perpendiculares a cubeta contendo a amostra. A liberação do CO foi  
7 acompanhada pelo decaimento da banda de transferência de carga em 390 nm, por  
8 essa banda representar a transição dos orbitais  $t_{2g}$  do metal para os orbitais  $\pi\pi^*$  do  
9 CO. Na Figura 25 é mostrado o perfil de decaimento da curva de absorção em  
10 função do tempo de aplicação da luz.

11

12 Figura 25 - Decaimento da banda em 390 nm (ombro) ao aplicar a luz violeta ( $395 \pm$   
13  $5$  nm) no complexo **Re-qben** em diclorometano.



14

15 Fonte: elaborada pela autora (2022).

16

17 Quando se fornece energia próxima ou equivalente, a diferença de energia  
18 entre os orbitais HOMO e LUMO do complexo, ocorre uma diminuição na  
19 retrodoação  $\pi$  do ligante CO com o metal, acarretando na fotodissociação da ligação  
20 metal-carbono, liberando assim o monóxido de carbono no meio. Para o complexo  
21 **Re-qben** essa energia foi próxima de 390 nm.

22

23 A formação de uma banda próxima de 500 nm pode indicar a formação de  
uma outra espécie ao incidir luz logo nos primeiros 5 minutos, já que tal banda não

3  
4

1  
2

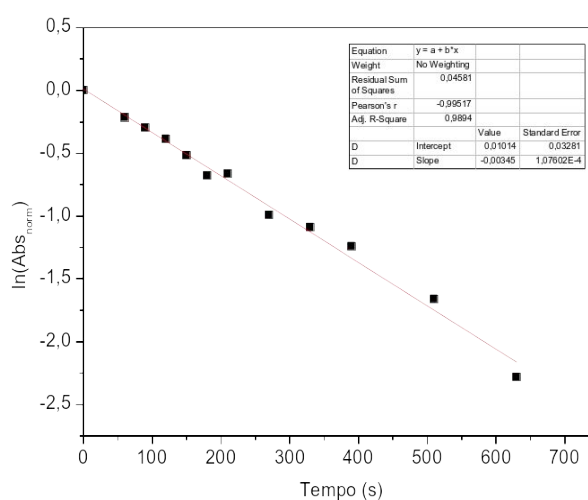
1 apareceu na espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível na  
2 ausência de luz. Mesmo com a formação dessa segunda espécie foi possível  
3 acompanhar o decaimento da banda em 390 nm de transferência de carga metal  
4 ligante

5 Esse ensaio de fotoliberação, realizado em triplicata, mostra que não há uma  
6 dissociação significativa nos tempos iniciais de incidência de luz, indicando uma  
7 cinética de velocidade mais lenta.

8 Com o intuito de determinar a velocidade e o rendimento quântico, razão  
9 entre o número de fótons emitidos pelo número total de fótons absorvidos, do  
10 complexo foi realizada a linearização do decaimento de absorvância, relacionada a  
11 banda de MLCT em função do tempo de irradiação da luz violeta, visto na Figura 26.

12

13 Figura 26 – Linearização do decaimento da absorvância normalizada em função do  
14 tempo para o complexo **Re-qben**.



15

16

Fonte: elaborada pela autora (2022).

17

18 Pela equação da reta ajustada, a constante cinética observada  
19  $k_{\text{obs}} = (3,45 \pm 0,107) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . O rendimento quântico pôde ser determinado através  
20 de actinometria de trisoxalatoferrato(II) de potássio.<sup>45</sup> onde se obteve um valor de  
21  $0,001 \pm 0,0003$ .

22

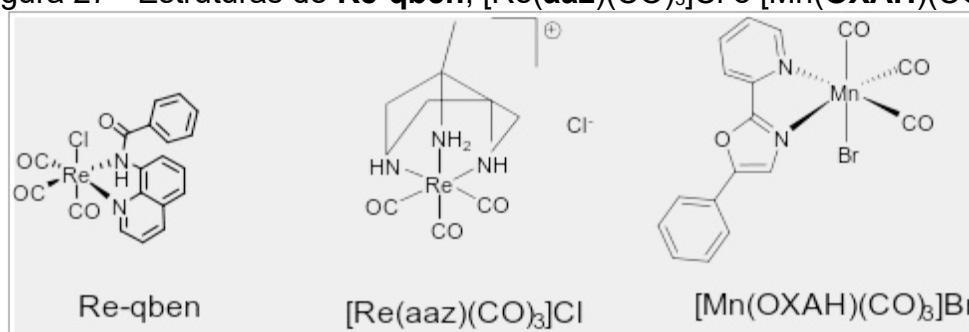
23 É possível comparar esses resultados com os complexos  $[\text{Re}(\mathbf{aaz})(\text{CO})_3]\text{Cl}$  e  
24  $[\text{Mn}(\mathbf{OXAH})(\text{CO})_3]\text{Br}$  estudados por Weiss *et al.*<sup>38</sup> O rendimento quântico maior para  
25 o composto de Mn(I) mostra que a sua liberação de CO é mais rápida por conta  
desse ser um metal menor, menos estável com o ligante CO comparando com os

3

4

1  
2  
3 complexos de Re(I). Já ao se comparar os complexos com centro metálico de rênio,  
4 a liberação do composto  $[\text{Re}(\mathbf{aaz})(\text{CO})_3]\text{Cl}$  é mais rápida que o complexo **Re-qben**  
5 por conta do ligante **aaz** ser um macrociclo tridentado e o ligante **qben** ser  
6 coordenado de maneira bidentada e possuir mais aromaticidade, assim  
7 influenciando na interação dos orbitais  $\pi$  na diminuição da retroligação e liberando o  
8 CO de forma mais rápida. Como visto na Figura 27 e na Tabela 8. Os resultados  
9 corroboram com o estudo da estabilidade em que o centro metálico de Re(I) se  
10 mostrou mais estável.

11 Figura 27 - Estruturas de **Re-qben**,  $[\text{Re}(\mathbf{aaz})(\text{CO})_3]\text{Cl}$  e  $[\text{Mn}(\mathbf{OXAH})(\text{CO})_3]\text{Br}$ .



12 Tabela 8 – Comparação dos rendimentos quânticos.

Composto	Rendimento quântico ( $\phi$ )
Re-qben	$(1 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
<b><math>[\text{Re}(\mathbf{aaz})(\text{CO})_3]\text{Cl}</math></b>	$(9,9 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
<b><math>[\text{Mn}(\mathbf{OXAH})(\text{CO})_3]\text{Br}</math></b>	$(1,38 \pm 0,06) \times 10^{-1}$

13  
14  
15 Foi também realizado o estudo cinético da fotoliberação na faixa do  
16 infravermelho. A incidência da luz provoca a dissociação dos ligantes carbonilos  
17 liberando-os em solução. Assim espera-se que as bandas de estiramento carbono-  
18 oxigênio do composto **Re-qben** diminuam de intensidade até desaparecer.

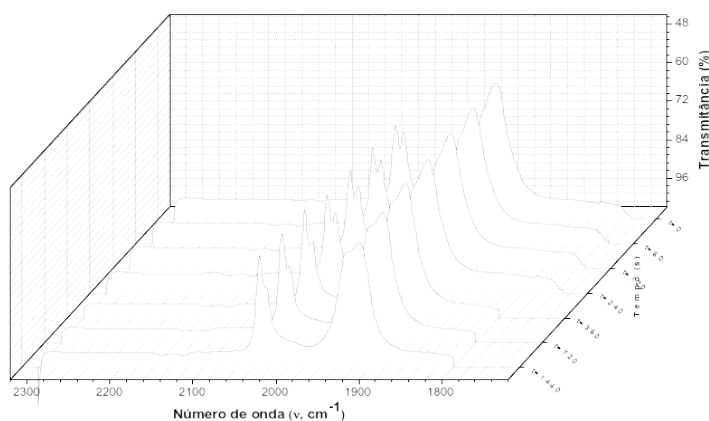
19 No entanto, não foi possível acompanhar o desaparecimento por completo  
20 das bandas pela formação de bolhas devido a liberação de monóxido de carbono ao  
21 longa da incidência de luz, atrapalhando a leitura no aparelho, como é observado  
22 nas Figuras 28 e 29, a seguir.

1  
2

1 Pelo espectro é possível observar que não houve um decaimento significativo  
2 das bandas características do estiramento carbono-oxigênio no tempo de incidência  
3 em que as bolhas não afetaram na leitura. A Figura 29 mostra a formação das  
4 bolhas em função do tempo de exposição da luz.

5

6 Figura 28 - Espectro de absorção de radiação na região do infravermelho para  
7 solução do composto **Re-qben** em diclorometano, sob irradiação de luz de  
8 comprimento de onda de  $495 \pm 5$  nm ao longo do tempo.



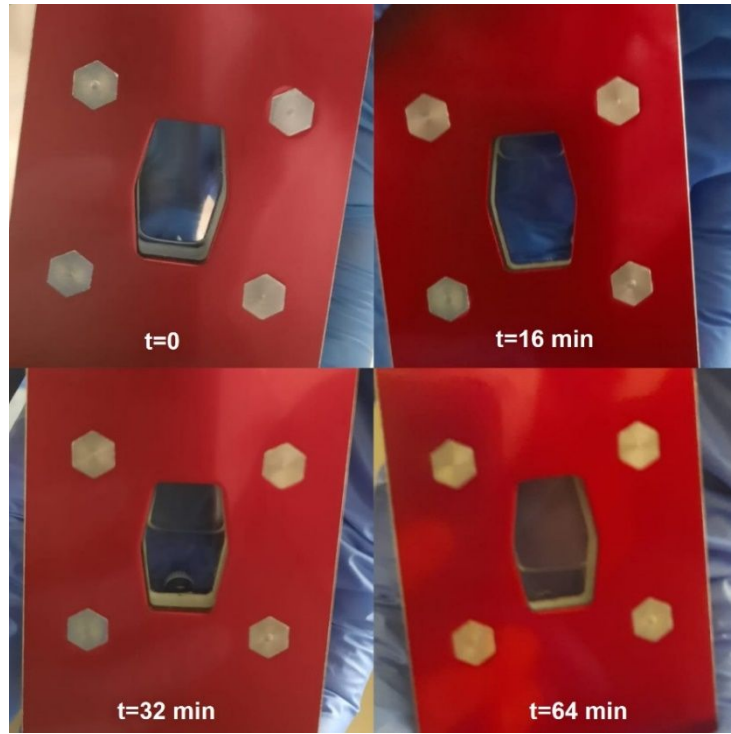
9

10  
11

Fonte: elaborada pela autora (2022).

12 Figura 29 - Formação de bolhas na amostra em função do tempo de exposição da  
13 luz violeta.

3  
4



Fonte: elaborada pela autora (2022).

•

1  
2

## 1 6 CONCLUSÕES

2

3 O ligante **qben** foi sintetizado a partir dos precursores 8-aminoquinolina e  
4 cloreto de benzoíla, obtido um rendimento de 63%. Suas caracterizações foram  
5 realizadas pelas técnicas de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR, espectroscopia IR, UV-Vis,  
6 espectrometria de massas as quais se mostraram condizentes com a literatura e a  
7 estrutura proposta. Também foi observou o fenômeno de fluorescência para o  
8 ligante **qben** apresentando uma emissão em 497 nm.

9 Com o ligante sintetizaram-se dois compostos reagindo-se com  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  e  
10  $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$  formando dois compostos organometálicos, **Mn-qben** e **Re-qben**. Os  
11 compostos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia IR, UV-Vis,  
12 análise elementar de C, H e N, espectrometria de massas, eletroquímica,  
13 condutividade molar e espectroscopia de fluorescência, a qual o composto **Mn-qben**  
14 mostrou emissão em 390 e 577 nm e o composto **Re-qben** em 468 e 577 nm.

15 Após as caracterizações, foram realizados estudos de estabilidade dos  
16 compostos organometálicos. Para o **Mn-qben** foi realizado em diclorometano,  
17 acetonitrila, acetona e DMF, sendo que o composto não se mostrou estável em  
18 nenhum dos solventes, ao liberar CO no intervalo de tempo de dez horas. Já para o  
19 composto **Re-qben**, o estudo foi realizado em diclorometano se mostrando estável  
20 por cinquenta e seis horas. Com esses resultados, o estudo de fotoliberação do CO  
21 foi realizado apenas para o composto de rênio(I).

22 A liberação do monóxido de carbono foi feita através da irradiação da luz  
23 violeta  $\lambda = 395 \pm 5$  nm e foi observado pelo decaimento da banda de transferência de  
24 carga metal-ligante pela espectroscopia UV-Vis, sua cinética de liberação de CO  
25 apresentou um rendimento quântico de  $0,001 \pm 0,0003$  e um  $k_{\text{obs}} = (3,45 \pm 0,107) \times 10^{-3}$   
26  $\text{s}^{-1}$  comprovando uma liberação de CO mais lenta. Na liberação pela espectroscopia  
27 IR houve formação de bolhas, não sendo possível acompanhar a diminuição e por  
28 fim o desaparecimento das bandas de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{O}$ .

29 Como perspectiva deste trabalho pode-se citar a insistência na obtenção de  
30 monocristais dos complexos a fim de auxiliar na caracterização dos compostos em  
31 estado sólido. Também se coloca como perspectiva a avaliação das atividades  
32 biológicas destes compostos visando principalmente a atividade antimalárica, sendo  
33 realizadas através de laboratórios parceiros, visando no futuro uma publicação deste

3  
4

1  
2

1 trabalho em revista de cunho científico uma vez que os compostos organometálicos  
2 reportados neste TCC são de ambos são de caráter inédito.

3

•

3  
4

1  
2

## 1 7 REFERÊNCIAS

- 2 1 MONTARI, Carlos A. Química medicinal: contribuição e perspectiva no  
3 desenvolvimento da farmacoterapia. **Química Nova**, Universidade Federal de Ouro  
4 Preto, v. 8, n. 1, p. 56-64, ago. 1994.
- 5 2 FERREIRA, Leonardo LG; ANDRICOPULO, Adriano D. Medicamentos e  
6 tratamentos para a Covid-19. **Estudos avançados**, v. 34, p. 7-27, 2020.
- 7 3 GUO, Zijian; ZHAO, Jing. Editorial overview: bioinorganic chemistry. **Current**  
8 **Opinion In Chemical Biology**, [S.L.], v. 43, p. 4-5, abr. 2018. Elsevier BV.
- 9 4 DELGADO, Giset; CONDÉ, Camila; SANTOS, Hélio; NAVARRO, Maribel.  
10 COMPOSTOS QUIMIOTERÁPICOS DE OURO: uma visão geral dos complexos  
11 anticâncer de au(i/iii) em relação à estrutura do ligante. **Química Nova**, [S.L.], v. 43,  
12 n. 8, p. 1104-1124, jun. 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- 13 5 GREEN, Daniel Stephen *et al.* Pharmacological interventions for prevention and  
14 treatment of upper gastrointestinal bleeding in newborn infants. **Cochrane Database**  
15 **Of Systematic Reviews**, [S.L.], v. 1, n. 7, p. 1-56, 2 jul. 2019. Wiley.
- 16 6 BARBOSA, Rubens Vitor *et al.* Conhecimento de enfermeiros atuantes em  
17 unidades de terapia intensiva sobre o Nitroprussiato de sódio. **Brazilian Journal Of**  
18 **Health Review**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 1593-1609, 2020. Brazilian Journal of Health  
19 Review.
- 20 7 STOCHEL, Grazyna.; BRINDELL, Malgorzata.; MACYK, Wojciech.; STASICKA,  
21 Zofia.; SZACILOWSKI, Konrad. **Bioinorganic photochemistry**. John Wiley & Sons,  
22 2009.
- 23 8 ROCHA, Angela Machado; OILVEIRA, Poliana Cristina Mendes. Utilização de  
24 radiofármacos marcados com tecnício 99M como potenciais marcadores na  
25 obtenção de perfusão miocárdica. **Arquivos de Ciências da Saúde da Unipar**,  
26 [S.L.], v. 23, n. 3, p. 221-226, 4 dez. 2019. Universidade Paranaense.
- 27 9 MCDONALD, Robert J. *et al.* Gadolinium Retention: a research roadmap from the  
28 2018 nih/acr/rsna workshop on gadolinium chelates. **Radiology**, [S.L.], v. 289, n. 2,  
29 p. 517-534, nov. 2018. Radiological Society of North America (RSNA).
- 30 10 TY, Maureen C *et al.* Malaria inflammation by xanthine oxidase-produced reactive  
31 oxygen species. **Embo Molecular Medicine**, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 1-15, 2 jul. 2019.  
32 EMBO.
- 33 11 BRASIL. Ministério da Saúde. Assuntos. Saúde de A a Z. Malária. [Brásilia].  
34 Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/saude-de-a-a-z/m/malaria>.  
35 Acesso em: 07.nov.2022.
- 36 12 World Health Organization technical brief for countries preparing malaria funding  
37 requests for the Global Fund. Global Malaria Programme (2020-2022)

3  
4

1  
2

1 <sup>13</sup> SOVARI, Sara Nasiri *et al.* Rhenium(I) derivatives of aminoquinoline and  
2 imidazolopiperidine-based ligands: synthesis, in vitro and in silico biological  
3 evaluation against plasmodium falciparum. **Journal Of Inorganic Biochemistry**,  
4 [S.L.], v. 234, p. 111905, set. 2022. Elsevier BV.

5 <sup>14</sup> TALAPKO *et al.* Malaria: the past and the present. **Microorganisms**, [S.L.], v. 7, n.  
6 6, p. 179-196, 21 jun. 2019. MDPI AG.

7 <sup>15</sup> World Health Organization. World malária report (2015-2016)

8 <sup>16</sup> Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde Departamento de Vigilância  
9 Epidemiológica. Guia pratico de tratamento da malária no Brasil. [Brasília], 2010.

10 <sup>17</sup> OLIVEIRA, Ramon; CRUZ, Luiza; DIAS, Luiz. Artemisinina e derivados.  
11 Descoberta, estratégias sintéticas e obtenção industrial. **Química Nova**, [S.L.], v. 45,  
12 n. 7, p. 831-846, 2022. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ).

13 <sup>18</sup> WALSH, J.J; BELL, A. Hybrid Drugs for Malaria. **Current Pharmaceutical Design**,  
14 [S.L.], v. 15, n. 25, p. 2970-2985, 2009.

15 <sup>19</sup> MARELLA, Akranth *et al.* Quinoline: a versatile heterocyclic. **Saudi**  
16 **Pharmaceutical Journal**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 1-12, jan. 2013. Elsevier BV.

17 <sup>20</sup> PAES, Dolores Ramos; ANDRADE, Jerusa Souza. Cloroquina: histórico e usos no  
18 tratamento da malária e de doenças autoimunes / chloroquine. **Brazilian Journal Of**  
19 **Health Review**, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 27323-27338, 10 dez. 2021. South Florida  
20 Publishing LLC.

21 <sup>21</sup> BRÄSE, Stefan. **Privileged Scaffolds in Medicinal Chemistry**: design, synthesis,  
22 evaluation. [S.I.]: Royal Society Of Chemistry, 2015.

23 <sup>22</sup> KUTER, David *et al.* Solution structures of chloroquine–ferriheme complexes  
24 modeled using MD simulation and investigated by EXAFS spectroscopy. **Journal Of**  
25 **Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 154, p. 114-125, jan. 2016. Elsevier BV.

26 <sup>23</sup> D.FITCH, Coy *et al.* Lysis of Plasmodium falciparum by Ferriprotoporphyrin IX and  
27 a Chloroquine-Ferriprotoporphyrin IX Complex. **Antimicrobial agentes and**  
28 **chemotherapy**, [s. l], v. 21, n. 5, p. 819-822, maio 1982.

29 <sup>24</sup> SECRIERU, Alina *et al.* Antimalarial Agents as Therapeutic Tools Against  
30 Toxoplasmosis—A Short Bridge between Two Distant Illnesses. **Molecules**, [S.L.], v.  
31 25, n. 7, p. 1574, 30 mar. 2020. MDPI AG.

32 <sup>25</sup> MBABA, Mziyanda; GOLDING, Taryn M.; SMITH, Gregory S.. Recent Advances in  
33 the Biological Investigation of Organometallic Platinum-Group Metal (Ir, Ru, Rh, Os,  
34 Pd, Pt) Complexes as Antimalarial Agents. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 22, p. 5276,  
35 12 nov. 2020. MDPI AG.

36 <sup>26</sup> BIOT, Christophe *et al.* Opening up the advantages of the ruthenocenic bioprobes  
37 of ferroquine: distribution and localization in plasmodium falciparum-infected

3  
4

1  
2

1 erythrocytes. **Metalomics**, [S.L.], v. 4, n. 8, p. 780, 2012. Oxford University Press  
2 (OUP).

3 <sup>27</sup> CHELLAN, Prinessa *et al.* Synthesis and evaluation of new polynuclear  
4 organometallic Ru(II), Rh(III) and Ir(III) pyridyl ester complexes as in vitro  
5 antiparasitic and antitumor agents. **Dalton Trans.**, [S.L.], v. 43, n. 2, p. 513-526,  
6 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

7 <sup>28</sup> EKENGARD, Erik *et al.* Antimalarial activity of ruthenium(II) and osmium(II) arene  
8 complexes with mono- and bidentate chloroquine analogue ligands. **Dalton**  
9 **Transactions**, [S.L.], v. 44, n. 44, p. 19314-19329, 2015. Royal Society of Chemistry  
10 (RSC).

11 <sup>29</sup> GLANS, Lotta *et al.* Synthesis and biological activity of cymantrene and cyrhetrene  
12 4-aminoquinoline conjugates against malaria, leishmaniasis, and  
13 trypanosomiasis. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 41, n. 21, p. 6443, 2012. Royal  
14 Society of Chemistry (RSC).

15 <sup>30</sup> MANSOUR, Ahmed M. *et al.* Ruthenium(II) carbon monoxide releasing molecules:  
16 structural perspective, antimicrobial and anti-inflammatory properties. **Biochemical**  
17 **Pharmacology**, [S.L.], v. 199, p. 114991, maio 2022. Elsevier BV.

18 <sup>31</sup> CHAKRABORTY, Indranil; CARRINGTON, Samantha J.; MASCHARAK, Pradip K..  
19 Design Strategies To Improve the Sensitivity of Photoactive Metal Carbonyl  
20 Complexes (photoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to  
21 Biological Targets. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 47, n. 8, p. 2603-  
22 2611, 8 jul. 2014. American Chemical Society (ACS).

23 <sup>32</sup> ROMÃO, Carlos C. *et al.* Developing drug molecules for therapy with carbon  
24 monoxide. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 9, p. 3571-3583, 2012.

25 <sup>33</sup> RIMMER, R. Dale; PIERRI, Agustin E.; FORD, Peter C. Photochemically activated  
26 carbon monoxide release for biological targets. Toward developing air-stable  
27 photoCORMs labilized by visible light. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v.  
28 256, n. 15-16, p. 1509-1519, ago. 2012. Elsevier BV.

29 <sup>34</sup> SCHATZSCHNEIDER, Ulrich. PhotoCORMs: light-triggered release of carbon  
30 monoxide from the coordination sphere of transition metal complexes for biological  
31 applications. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 374, n. 1, p. 19-23, ago. 2011.  
32 Elsevier BV.

33 <sup>35</sup> GONZALEZ, Margarita A. *et al.* Designed Iron Carbonyls as Carbon Monoxide  
34 (CO) Releasing Molecules: rapid co release and delivery to myoglobin in aqueous  
35 buffer, and vasorelaxation of mouse aorta. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 50, n. 7,  
36 p. 3127-3134, 4 abr. 2011. American Chemical Society (ACS).

37 <sup>36</sup> SLANINA, Tomáš; IEBEJ, Peter. Visible-light-activated photoCORMs: rational  
38 design of co-releasing organic molecules absorbing in the tissue-transparent window.  
39 **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S.L.], v. 17, n. 6, p. 692-710, 2018.  
40 Springer Science and Business Media LLC.

3  
4

1  
2

1 <sup>37</sup> SILVA, Monize M. et al. Ruthenium(II) Diphosphine Complexes with Mercapto  
2 Ligands That Inhibit Topoisomerase IB and Suppress Tumor Growth In Vivo.  
3 **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 60, n. 18, p. 14174-14189, 3 set. 2021. American  
4 Chemical Society (ACS).

5 <sup>38</sup> WEISS, Vitor C. et al. Luminescent PhotoCORMs: enabling/disabling co delivery  
6 upon blue light irradiation. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 59, n. 18, p. 13078-13090,  
7 9 set. 2020. American Chemical Society (ACS)

8 <sup>39</sup> WEISS, Vitor et al. Light Response of Three Water-Soluble MnI PhotoCORMs:  
9 spectroscopic features and co release investigation. *Journal Of The Brazilian*  
10 **Chemical Society**, [S.L.], v. 30, p. 2649-2659, 2019. Sociedade Brasileira de  
11 Química (SBQ).

12 <sup>40</sup> WEISS, Vitor Correa et al. Estudos mecanísticos de novos fotoCORMs de Mn (I) e  
13 Re (I) solúveis em água ou com luminescência rastreável para possíveis aplicações  
14 biológicas, 2020. **Tese (Doutorado em Química)** – Departamento de Química,  
15 Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

16 <sup>41</sup> AMORIM, André L. et al. Synthesis, characterization and photoinduced CO-release  
17 by manganese(i) complexes. **New Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 44, n. 26, p.  
18 10892-10901, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC).

19 <sup>42</sup> AMORIM, André L. et al. Synthesis, characterization and biological evaluation of  
20 new manganese metal carbonyl compounds that contain sulfur and selenium ligands  
21 as a promising new class of CORMs. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 48, n. 17, p. 22  
22 5574-5584, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC).

23 <sup>43</sup> TAKAMATSU, Kazutaka; HIRANO, Koji; MIURA, Masahiro. Copper-Catalyzed  
24 Formal [4 + 1] Cycloaddition of Benzamides and Isonitriles via Directed C–H  
25 Cleavage. **Organic Letters**, [S.L.], v. 17, n. 16, p. 4066-4069, 3 ago. 2015. American  
26 Chemical Society (ACS).

27 <sup>44</sup> GAGNE, Robert R.; KOVAL, Carl A.; LISENSKY, George C. Ferrocene as an  
28 internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, [s. l.],  
29 vol. 19, no. 9, p. 2854–2855, 1980.

30 <sup>45</sup> MONTALTI, Marco; CREDI, Alberto; PRODI, Luca; GANDOLFI, M. Teresa.  
31 Handbook of photochemistry. 3ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor e Francis,  
32 2006. p. 664.

33 <sup>46</sup> PAVIA, D. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4ed. ed. [s.l.] Cengage Learning,  
34 2010.

35 <sup>47</sup> NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and**  
36 **Coordination Compounds**. 6. ed.: Wiley, 2009.

37 <sup>48</sup> GRIGORJEVA, Liene; DAUGULIS, Olafs. Cobalt-Catalyzed, Aminoquinoline-  
38 Directed C (sp<sup>2</sup>) H Bond Alkenylation by Alkynes. **Angewandte Chemie**, v. 126, n.  
39 38, p. 10373-10376, 2014.

3  
4

1  
2

1 <sup>49</sup> CAPDEVILA, Lorena *et al.* Silver(I)-Catalyzed C–X, C–C, C–N, and C–O Cross-  
2 Couplings Using Aminoquinoline Directing Group via Elusive Aryl-Ag(III)  
3 Species. **Acs Catalysis**, [S.L.], v. 8, n. 11, p. 10430-10436, 1 out. 2018. American  
4 Chemical Society (ACS).

5 <sup>50</sup> GOTTLIEB, Hugo E.; KOTLYAR, Vadim; NUDELMAN, Abraham. NMR Chemical  
6 Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **American Chemical**  
7 **Society**, [S.I.], v. 62, n. -, p. 7512-7515, 1997.

8 <sup>51</sup> BABIJ, Nicholas R. *et al.* NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: industrially  
9 preferred solvents used in process and green chemistry. **Organic Process**  
10 **Research & Development**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 661-667, 19 fev. 2016. American  
11 Chemical Society (ACS).

12 <sup>52</sup> TARR, G. L.; MIESSLER, D. A. **Inorganic Chemistry**. 3. ed. Northfield: Pearson  
13 Education International, 2003. p. 467–476.

14 <sup>53</sup> SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de**  
15 **Química Analítica**. 8. ed. Thomson Learning, 2006.

16 <sup>54</sup> ZHANG, X. *et al.* Discovery of a novel multifunctional carbazole–aminoquinoline  
17 dimer for Alzheimer's disease: copper selective chelation, anti-amyloid aggregation,  
18 and neuroprotection. **Med. Chem. Res.**, 2018.

19 <sup>55</sup> MORAES, M. C. B.; LAGO, C. L. DO. Espectrometria de massas com ionização  
20 por “electrospray” aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas.  
21 **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 556–563, ago. 2003.

22 <sup>56</sup> KALAIYARASI, A. *et al.* Chemosensing, molecular docking and antioxidant studies  
23 of 8-aminoquinoline appended acylthiourea derivatives. **Journal Of Molecular**  
24 **Structure**, [S.L.], v. 1185, p. 450-460, jun. 2019. Elsevier BV.

25 <sup>57</sup> VINADÉ, M. E. D. C.; VINADÉ, E. R. D. C. Métodos Espectroscópicos de Análise  
26 Quantitativa. 1<sup>a</sup>. ed. **Santa Maria: editoraUFSM**, 2005. 28 - 30, p. 61 - 62.

27 <sup>58</sup> LEE, J. D.. Química Inorgânica não tão Concisa. tradução da 5<sup>a</sup> ed Inglesa. ed.  
28 São Paulo: **Blucher**, 1999.p. 485 – 486.

29 <sup>59</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. K. **Spectrometric**  
30 **identification of organic compounds**. 7. ed. Wiley & Sons, 2005.

31 <sup>60</sup> JIMENEZ, J. *et al.* Synthesis and Assessment of CO-Release Capacity of  
32 Manganese Carbonyl Complexes Derived from Rigid  $\alpha$ -Diimine Ligands of Varied  
33 Complexity. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 5021 - 5026, 2015.

34 <sup>61</sup> GAIRE, S. *et al.* (8-amino)quinoline and (4-amino)phenanthridine complexes of  
35  $\text{Re}(\text{CO})_3$  halides. **J. Organomet. Chem.**, v. 921, 2020.

36 <sup>62</sup> HARRIS DC. **Quantitative Chemical Analysis**. 8th ed. New York; p 719. 2010.

3  
4

1  
2

1 <sup>63</sup> KURTZ, D. A.; BRERETON, K, R.; RUOFF, K. P.; TANG, H. M.; FELTON, G. A. N.;  
2 MILLER, A. J. M.; DEMPSEY, J. L. Bathochromic Shifts in Rhenium Carbonyl Dyes  
3 Induced through Destabilization of Occupied Orbitals. **Inorganic Chemistry**. 2018,  
4 57, p 5389-5399.

5 <sup>64</sup> SKOOG, D. A.; WEST, D. M. **Principles of instrumental analysis**. 2. ed.  
6 Saunders College, 1980.

7 <sup>65</sup> VELHO, R. G. Medidas de condutividade na caracterização de complexos  
8 inorgânicos: um levantamento bibliográfico. Dissertação—São Carlos -SP:  
9 Universidade Federal de São Carlos, 2006.

10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22

---

**Fernanda Ribeiro dos Santos**

23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32

3  
4