

Hugo de Campos Braga

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO
LIGANTE [1,2,5]SELENODIAZOL[3,4-*F*][1,10]FENANTROLINA
E SEUS COMPLEXOS DE FERRO (II) E EURÓPIO (III)**

Tese submetida ao Programa de
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do Grau
de Doutor em Química
Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

Florianópolis
2015

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

A ficha de identificação é elaborada pelo próprio autor
Maiores informações em:
<http://portalbu.ufsc.br/ficha>

Hugo de Campos Braga

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO
LIGANTE [1,2,5]SELENODIAZOL[3,4-*F*][1,10]FENANTROLINA
E SEUS COMPLEXOS DE FERRO (II) E EURÓPIO (III)**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação Química.

Florianópolis, 20 de março de 2015.

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Química

Prof. Dra. Maria da Graça
Nascimento
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Química

Prof. Dr. Gilmar Conte
Universidade do Estado de Santa
Catarina – Departamento de
Engenharia Ambiental

Prof. Dr. Fernando Molin
Relator
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná –
Departamento de Química e
Biologia

Prof. Dr. Ademir Neves
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Química

Prof. Dr. Ivan Helmuch Bechtold
Universidade Federal de Santa
Catarina – Departamento de
Física

*Aos meus pais, Antônio Luiz, Tânia e Simone,
por me proporcionar uma boa educação, sabedoria, amor, respeito.
Vocês têm um papel fundamental em minha vida.
À minha família, em especial,
Aos meus irmãos, sobrinhos, tios e avós.*

*À **Barbara**,
minha esposa, melhor amiga, companheira, mãe do meu filho,
Antônio, que é o bem mais importante de nossas vidas.
Obrigado pelo apoio incondicional em todos os
momentos difíceis e de ter feito parte de todos
os melhores também. Sem dúvidas,
essa conquista lhes pertence.
Amo vocês!*

*In memoriam de meu avô, **Antônio Braga**,
Saiba que o senhor foi e sempre será umas das pessoas mais
importantes na minha vida e estará sempre em meu coração!
Saudades eternas...*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Hugo Gallardo, pela oportunidade dessa experiência e orientação concedida. Fica minha gratidão pela liberdade na execução desse trabalho, pelo conhecimento transmitido e além de tudo, pela amizade fortalecida ao longo dessa jornada.

Ao Prof. Bernardo de Souza, pela colaboração nos experimentos teóricos, ensinamentos, apoio, confiança e amizade, expresso meus sinceros agradecimentos.

Agradeço também a todos os integrantes e ex-integrantes do laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Alana, André Knop, Behramand, Carlos (Ratto), Saúl, Natan, Priscila (Pitty), Danilo, Rafael (Coelho), Edivandro (Didi), Eduard, Daniela (Dani), Marli, Fernando (Molin), Patrícia (Japa), Paola, Renato (Doido), Felipe Schneider, pelo companheirismo e pela amizade durante essa trajetória. Em especial ao Molin pelas discussões de química. Ainda, ao Didi e Japa, pela amizade e companheirismo desde do início da graduação (2003).

Ao Prof. Ivan Bechtold, pela colaboração, amizade e todos os ensinamentos. À Prof.^a Marta por todos os café e conversas no corredor. Ao pessoal do seu laboratório: Juliana (Jú), Gisele (Gf), Cristian Salla, Fabrício Faita, Lisandra, Larissa e Deborah.

Em especial ao Cristian, pelos experimentos de fotocorrente realizados em colaboração, pela amizade, parceria e pelos momentos de descontração filosofando sobre a vida.

Ao Professor Frank Quina (USP), por ter me dado a liberdade de utilizar os equipamentos em seu laboratório para medidas de tempo de vida dos meus compostos. Em especial, ao Volnir Silva pela supervisão na realização dos experimentos.

Ao Professor Hernán Terenzi, pela colaboração nos experimentos de fotonucleose, ensinamentos e amizade. Em especial, ao Tiago Bortolotto e Elis Coelho, por ter realizado os experimentos de fotonucleose dos compostos em DNA.

Ao Professor Ademir Neves, pela amizade, ensinamentos e pela liberdade no utilizar os equipamentos de seu laboratório. Ao pessoal do laboratório: Alfredo Muxel, Bernardo Iglesias, Tiago Pacheco e Claudia Pereira. Em especial ao Alfredo, pelo apoio em operar os equipamentos do laboratório.

Aos amigos do laboratório do Professor Braga: Giancarlo (Gian), Tiago Frizon, Juliano (Bolacinha), Vanessa (Gringa), Jamal, Sumbal, Natasha, Luana (Lu), Rômulo, Marcelo (Cabelo), André Vieira, Flávio, Fábio Galetto, Manuela, Laís Truzzi, Bruna. Especial ao Gian, parceria

desde o mestrado na USP. Ao Tiago Frizon, pela amizade fortalecida durante toda essa jornada; Jamal, pela amizade e discussões sobre reações químicas.

À todos outros amigos e colegas do Departamento de Química da UFSC.

Aos amigos Luciana Valgas, Luciano, Júlio Hinkel, Fábio (Morcília), Flávio Truzzi, Caio Giuliani, José Carlos Leopoldino Junior (Zeca), Vitor Truzzi, Alexandre Schramm (Gordo), Roberto Batista (Betinho). Em especial ao Zeca, pela amizade e parceria fortalecidas desde o começo da graduação.

À todos os Professores, funcionários e técnicos do Departamento de Química da UFSC, à Central de Análises. Em especial ao Jadir e Graça das Coordenação da Pós-Graduação.

À todos os amigos que ficaram de fora desta lista, mas que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Ao CNPQ, pela bolsa concedida.

À UFSC e o Programa de Pós-Graduação em Química.

À Deus, por iluminar o meu caminho.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”
(Isaac Newton)

RESUMO

Nesta tese de doutorado foi aprimorada a metodologia para o preparo do ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (PhenSe) o qual foi obtido em excelente rendimento de 90%. Posteriormente, uma análise comparativa detalhada das propriedades fotofísicas e teóricas deste ligante com a 1,10-fenantrolina (Phen) e seu análogo com enxofre [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina (TDZP) mostrou que estes compostos apresentam fluorescência na região do ultravioleta, mas apenas o PhenSe exibiu fosforescência na região do visível sob atmosfera de argônio, à temperatura ambiente. O tempo de vida do estado excitado tripleto observado apenas para o PhenSe é 500 vezes maior do que o estado singlete observado para os demais compostos. Os cálculos teóricos foram capazes de confirmar que o surgimento de fosforescência para o PhenSe está relacionado com o efeito do átomo pesado dado pelo acoplamento spin-órbita. Ainda, foi demonstrado que esse conjunto de propriedades particulares do PhenSe culminaram em uma melhor resposta no experimento de fotocorrente, o que sugere que esse ligante seja um forte promissor em aplicações fotovoltaicas. Foi preparado o complexo de Eu(III) contendo três unidades de tenoiltrifluoracetona (TTA) e um do ligante com selênio (PhenSe) com 87% de rendimento. Foi possível a obtenção da estrutura cristalina via difração de raio-X e estudo das propriedades ópticas e eletroquímicas. O espectro de emissão do complexo apresenta bandas finas características das transições intraconfiguracionais, exibindo uma transição de maior intensidade em 612 nm $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ responsável pela forte coloração vermelha. O valor de *bandgap* encontrado 3,17 eV (Se) é bastante similar com o valor do análogo com enxofre, 3,10 eV (S). Os complexos de Fe(II) contendo os ligantes Phen, TDZP e PhenSe foram sintetizados e obtidos em excelentes rendimentos. O composto $[Fe(PhenSe)_3](ClO_4)_2$ foi o único que apresentou emissão à temperatura ambiente, sendo caracterizado por duas bandas na região do visível. Os ligantes e complexos de Fe(II) tiveram suas atividades de fotonucleases avaliadas no UV e na luz branca. Os compostos com enxofre apresentaram forte atividade na luz UV. O ligante PhenSe e o complexo $[Fe(PhenSe)_3](ClO_4)_2$ mostram ser dois poderosos compostos com intensa atividade de fotonuclease na luz branca e UV, o que torna-os potenciais candidatos para uso em terapia fotodinâmica.

Palavras-chave: 1,2,5-selenodiazol; Fosforescência; Fotonuclease.

ABSTRACT

In this PhD. Thesis has been improved the methodology for the preparation of the ligand [1,2,5]selenadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline (PhenSe) that was obtained in excellent yield of 90%. Subsequently, a detailed comparative analysis of theoretical and photophysical properties of this ligand with 1,10-phenanthroline (Phen) and sulfur analogue [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (TDZP) showed that these compounds fluoresce in the ultraviolet region, but only PhenSe exhibited phosphorescence on the visible region under inert argon atmosphere at room temperature. The lifetime of the triplet-excited state observed only for PhenSe is 500 times higher than the singlet state observed for other compounds. The theoretical calculations confirmed that the appearance of phosphorescence for the PhenSe is related with the heavy atom effect given by the spin-orbit coupling. Finally, it was demonstrated that these specific properties of the PhenSe contribute to a better photocurrent response and suggests that the PhenSe ligand is promising for photovoltaic applications. It was prepared the complex of Eu (III) containing three units of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and one ligand with selenium (PhenSe) in 87% yield. It was possible to obtain the crystal structure through X-ray diffraction and study of optical and electrochemical properties. The emission spectrum of the complex shows fine bands characteristic of intraconfigurational transitions exhibiting a higher intensity at 612 nm $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ responsible for the strong red color. The *bandgap* value found 3,17 eV (Se) is very similar to the value of the analogue with sulfur, 3,10 eV (S). The Fe (II) complexes containing Phen, TDZP and PhenSe ligands were synthesized and obtained in excellent yields. The compound $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ was the unique that presented emission at room temperature being characterized by two bands in the visible region. The ligands and complexes of Fe (II) had their fotonuclease performance evaluated in the UV and white light. The sulfur compounds showed high activity in UV light. The ligand PhenSe and complex $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ showed to be two powerful compounds fotonuclease intense activity in white and UV light, which makes them potential candidates for use in photodynamic therapy.

Keywords: 1,2,5-selenadiazole; Phosphorescence; Photonuclease.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alguns compostos heterocíclicos com atividades farmacológicas.	40
Figura 2. Exemplos de compostos heterocíclicos que atuam como sondas fluorescentes.....	41
Figura 3. Núcleos heterocíclicos utilizados no preparo de cristais líquidos.....	41
Figura 4. Compostos contendo o núcleo 1,2,5-tiadiazol.....	42
Figura 5. Polímeros contendo selenofeno.....	43
Figura 6. Compostos contendo o núcleo 1,2,5-selenodiazol.....	44
Figura 7. Compostos com diferentes processos de luminescência. O primeiro processo é dado pela reação de oxidação do Luminol. No segundo, a oxidação Luciferina pela enzima luciferase é responsável pela bioluminescência nos vaga-lumes (Nery e Baader, 2001). Por fim, a excitação do Pentaceno por uma fonte externa. Figura retirada de (Conte, 2009).	45
Figura 8. Possíveis caminhos de regresso ao estado fundamental de uma molécula fotoexcitada. Figura adaptada de (Valeur, 2001).....	46
Figura 9. Representação esquemática do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto. Figura adaptada de Valeur, 2001.47	
Figura 10. Diagrama de Perri-Jablonski demonstrando a absorção, fluorescência e fosforescência. Figura adaptada de Valeur, 2001.	48
Figura 11. Alguns derivados importantes da fenantrolina: PD (1,10-fenantrolina-5,6-diona) (Fujihara <i>et al.</i> , 2003), DPQ (dipiridoquinoxalina) (Sasmal <i>et al.</i> , 2007) e DPPZ (dipiridofenazina) (Sasmal <i>et al.</i> , 2007).	54
Figura 12. Estrutura de fenantrolina fundida nas posições 3,4 com a unidade tiadiazol (TDZP) e selenodiazol (PhenSe).	55
Figura 13. Estrutura da 4,5-diazofluren-9-ona.....	57
Figura 14. Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, 2 , em KBr.57	
Figura 15. Espectro de RMN ¹ H do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona, 2 , em CDCl ₃ a 200 MHz.	58

Figura 16. Espectro de RMN ¹³ C do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona, 2 , em CDCl ₃ a 50 MHz.	59
Figura 17. Estrutura do composto 1,2,5- Oxadiazolo[3,4- <i>f</i>]-1,10-fenantrolina.	59
Figura 18. Espectro de IV do composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3 , em KBr.	60
Figura 19. Estereoisômeros da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3	61
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H do composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3 , em DMSO a 200 MHz.	62
Figura 21. Espectro de RMN ¹³ C do composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3 , em DMSO a 50 MHz.	62
Figura 22. Representação ORTEP da estrutura molecular da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3	63
Figura 23. Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, 4 , em KBr.	64
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, 4 , em DMSO a 200 MHz.	65
Figura 25. Espectro de RMN ¹ H da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, 4 , em DMSO-D ₂ O a 200 MHz.	66
Figura 26. Espectro de RMN ¹³ C da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, 4 , em DMSO a 50 MHz.	67
Figura 27. Termograma de TGA do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 5 , obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	68
Figura 28. Espectro de IV do [1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 5 , em KBr.	69
Figura 29. Espectro de RMN ¹ H do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 5 , em CDCl ₃ a 200 MHz.	70
Figura 30. Espectro de RMN ¹³ C do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 5 , em CDCl ₃ a 50 MHz.	71
Figura 31. Termograma de TGA do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	72

Figura 32. Espectro de IV do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , em KBr.	73
Figura 33. Espectro de RMN ¹ H do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , em CDCl ₃ a 200 MHz.....	74
Figura 34. Espectro de RMN ¹³ C do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , em CDCl ₃ a 50 MHz.....	75
Figura 35. Espectro de RMN ⁷⁷ Se do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , em CDCl ₃ a 38,14 MHz.....	76
Figura 36. Representação ORTEP da estrutura molecular do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , solvatada por clorofórmio.	77
Figura 37. Ligação de hidrogênio bifurcada entre o composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6 , e solvente, CHCl ₃	78
Figura 38. Perspectiva das interações π,π -stacking observada para o composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6	78
Figura 39. Espectro de absorção e emissão de uma solução etanólica de Phen à temperatura ambiente.	80
Figura 40. Espectro de absorção e emissão de uma solução etanólica de TDZP à temperatura ambiente.	80
Figura 41. Espectro de absorção e emissão de uma solução etanólica de PhenSe à temperatura ambiente.	81
Figura 42. Voltamogramas cíclicos do TDZP (esquerda) e PhenSe (direita) em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura: 50 - 200 mV.s ⁻¹ . Eletrodo suporte: 0,1 mol.L ⁻¹ n-Bu ₄ NPF ₆ . Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag ⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar)...	83
Figura 43. Voltamogramas cíclicos do TDZP e PhenSe em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura de 100 mV.s ⁻¹ . Eletrodo suporte: 0,1 mol.L ⁻¹ n-Bu ₄ NPF ₆ . Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag ⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar).	84
Figura 44. Orbitais moleculares do PhenSe, do HOMO-4 até LUMO+4 por SA-CASSCF(10,10) que fazem parte do sistema π desta molécula. O gráfico foi gerado usando o software Gabedit (Allouche, 2011).	85

- Figura 45.** Espectro de absorção experimental e calculado (ajuste de - 0,355 eV nas transições para o etanol). A simetria dos orbitais foi retirada do SA-CASSCF(10,10). A intensidade das bandas de energia intermediária (~ 280 nm) do TDZP e PhenSe foram ajustadas para coincidirem com os valores experimentais. 86
- Figura 46.** Fotocorrente de uma matriz PVK dopada com os ligantes no escuro e sob iluminação com uma lâmpada de Xênon de tensão externa zero. Um filme com 100% de PVK também foi medido para comparação. 88
- Figura 47.** Diagrama de níveis de energia mostrando o efeito antena para o íon Eu(III). Figura adaptada de Conte, 2009. 92
- Figura 48.** Espectro de RMN ¹H do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, em CDCl₃ a 200 MHz. 95
- Figura 49.** Espectro de IV do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, em KBr. 96
- Figura 50.** Termograma de TGA do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. 97
- Figura 51.** Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**. 98
- Figura 52.** Espectro de absorção UV-Vis do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)] em CHCl₃ e filme à temperatura ambiente. 99
- Figura 53.** Espectro de emissão do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, em clorofórmio e em filme. 101
- Figura 54.** Voltamogramas cíclicos do complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, em solução de DCM à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura: 50 - 200 mV.s⁻¹. Eletrodo suporte: 0,1 mol.L⁻¹ n-Bu₄NPF₆. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar). 102
- Figura 55.** Voltamograma cíclico do complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, em solução de DCM à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹. Eletrodo suporte: 0,1 mol.L⁻¹ n-Bu₄NPF₆. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar). 103
- Figura 56.** Mecanismo da TFP no diagrama de Jablonski. 108

Figura 57. Espectro de RMN ¹ H de complexo de [Fe(Phen) ₃](ClO ₄) ₂ , 9 , em DMSO-d ₆ a 200 MHz.....	111
Figura 58. Espectro de RMN ¹ H de [Fe(TDZP) ₃](ClO ₄) ₂ , 10 , em DMSO-d ₆ a 200 MHz.....	112
Figura 59. Espectro de RMN ¹ H de [Fe(PhenSe) ₃](ClO ₄) ₂ , 11 , em DMSO-d ₆ a 200 MHz.....	113
Figura 60. Espectro de IV do complexo de [Fe(Phen) ₃](ClO ₄) ₂ , 9 , em KBr.....	114
Figura 61. Espectro de IV do complexo de [Fe(TDZP) ₃](ClO ₄) ₂ , 10 , em KBr.....	114
Figura 62. Espectro de IV do complexo de [Fe(PhenSe) ₃](ClO ₄) ₂ , 11 , em KBr.....	115
Figura 63. Termograma de TGA dos complexos [Fe(Phen) ₃](ClO ₄) ₂ , [Fe(TDZP) ₃](ClO ₄) ₂ e [Fe(PhenSe) ₃](ClO ₄) ₂ obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.....	116
Figura 64. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo [Fe(PhenSe) ₃][B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	117
Figura 65. Espectro de absorção UV-Vis dos complexos de Fe em DMSO à temperatura ambiente.....	119
Figura 66. Espectro de absorção UV-Vis dos complexos de Fe em filme à temperatura ambiente. Os filmes foram preparados sobre lâminas de quartzo através da técnica de <i>spin-coating</i>	120
Figura 67. Espectro de emissão do complexo de [Fe(PhenSe) ₃](ClO ₄) ₂	121
Figura 68. Voltamogramas cíclicos do [Fe(Phen) ₃](ClO ₄) ₂ (esquerda superior), [Fe(TDZP) ₃](ClO ₄) ₂ (direita superior) e [Fe(PhenSe) ₃](ClO ₄) ₂ (centro inferior) em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura: 50 - 300 mV.s ⁻¹ . Eletrodo suporte: 0,1 mol.L ⁻¹ n-Bu ₄ NPF ₆ . Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho), Ag/Ag ⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar).....	122
Figura 69. Voltamogramas cíclicos dos complexos de ferro em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ . Eletrodo suporte: 0,1 mol.L ⁻¹ n-	

Bu₄NPF₆. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar). 123

Figura 70. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Phen (H2L), TDZP (H0L) e PhenSe (H1L) (15 a 75 µM), por 16 h ao abrigo da luz a 37 °C em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 125

Figura 71. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de [Fe(Phen)₃](ClO₄)₂ (H2), [Fe(TDZP)₃](ClO₄)₂ (H0) e [Fe(PhenSe)₃](ClO₄)₂ (H1) (5 a 25 µM), por 16 h ao abrigo da luz a 37 °C em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 126

Figura 72. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Phen (H2L) (3 a 75 µM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de quatro experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 127

Figura 73. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de TDZP (H0) (1 a 25 µM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de quatro experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 127

Figura 74. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de PhenSe (H1) (1 a 25 µM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 128

Figura 75. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Fe(Phen)₂(ClO₄)₂ H2 (1 a 25 µM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 129

Figura 76. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Fe(TDZP)₂(ClO₄)₂ H0 (1 a 25 µM), por 5 minutos em temperatura

ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de quatro experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 130

Figura 77. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H1) (1 a 25 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 131

Figura 78. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio de 100 w. 132

Figura 79. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Phen (H2L) (15 a 75 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 133

Figura 80. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de TDZP (H0L) (15 a 75 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 133

Figura 81. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de H1L (15 a 75 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 134

Figura 82. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H2) (5 a 25 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão. 135

Figura 83. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H0) (5 a 25 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos

de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.	135
Figura 84. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H1) (5 a 25 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.	136
Figura 85. Espectro de RMN ^1H da 1,10-fenantrolina em CDCl_3 a 200 MHz.	172
Figura 86. Espectro de RMN ^{13}C da 1,10-fenantrolina em CDCl_3 a 50 MHz.	172
Figura 87. Espectro de infravermelho da 1,10-fenantrolina, em KBr.	173
Figura 88. Espectro de infravermelho do ligante TTA, em KBr.	173
Figura 89. Voltamograma cíclico do ferroceno a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em DMSO.	174
Figura 90. Voltamograma cíclico do ferroceno a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em CH_2Cl_2	174
Figura 91. Espectro de massas de alta resolução do TDZP em clorofórmio.	175
Figura 92. Distribuição isotópica experimental do TDZP no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.	176
Figura 93. Espectro de massas de alta resolução do PhenSe em clorofórmio.	177
Figura 94. Distribuição isotópica experimental do PhenSe no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.	178
Figura 95. Espectro de massas de alta resolução do $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PhenSe}$ em clorofórmio.	179
Figura 96. Distribuição isotópica experimental do $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PhenSe}$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.	180
Figura 97. Espectro de massas de alta resolução do $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila.	181

Figura 98. Distribuição isotópica experimental do $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.	182
Figura 99. Espectro de massas de alta resolução do $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila.	183
Figura 100. Distribuição isotópica experimental do $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.	184
Figura 101. Espectro de massas de alta resolução do $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila.	185
Figura 102. Distribuição isotópica experimental do $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de fenômenos de luminescência e seus modos de excitação. Tabela adaptada de Valeur, 2001.	45
Tabela 2. Comprimentos (A°) e ângulos ($^\circ$) selecionados de ligação da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3	63
Tabela 3. Comprimentos (A°) e ângulos ($^\circ$) selecionados de ligação do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, 6	79
Tabela 4. Tempo de vida do estado singleto e tripleto das soluções dos ligantes saturadas com argônio.	82
Tabela 5. Propriedades eletroquímicas dos ligantes TDZP e PhenSe a 100 mV.s^{-1} vs Fc/Fc^+	84
Tabela 6. Dados ópticos dos compostos.	85
Tabela 7. Elementos selecionados da matriz spin-órbita para os ligantes em cm^{-1}	87
Tabela 8. Configuração eletrônica dos lantanídeos.	91
Tabela 9. Comprimentos (A°) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, 8	98
Tabela 10. Propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, 8 , à 100 mV.s^{-1} vs Fc/Fc^+	103
Tabela 11. Propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, 8 , à 100 mV.s^{-1} vs Fc/Fc^+	104
Tabela 12. Comprimentos (A°) e ângulos ($^\circ$) selecionados de ligação do complexo de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	118
Tabela 13. Tempo de vida do estado singleto e tripleto das soluções dos complexos de Fe(II) saturadas com argônio.	121
Tabela 14. Propriedades eletroquímicas dos complexos de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 100 mV.s^{-1} vs Fc/Fc^+	124
Tabela 15. Propriedades eletroquímicas dos complexos de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 100 mV.s^{-1} vs Fc/Fc^+	124

Tabela 16. Dados do cristal e refinamento da estrutura da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3	187
Tabela 17. Comprimento de ligação (A°) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, 3	188
Tabela 18. Dados do cristal e refinamento da estrutura do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6	189
Tabela 19. Comprimento de ligação (A°) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4- <i>f</i>][1,10]fenantrolina, 6	190
Tabela 20. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo de [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)], 8	191
Tabela 21. Comprimento de ligações A° e ângulos de ligações ($^\circ$) para o complexo de [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)], 8	192
Tabela 22. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [Fe(PhenSe) ₃][B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	193
Tabela 23. Comprimento de ligações A° e ângulos de ligações ($^\circ$) para o complexo [Fe(PhenSe) ₃][B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	194
Tabela 24. Coordenadas otimizadas para Phen.	195
Tabela 25. Coordenadas otimizadas para TDZP.	196
Tabela 26. Coordenadas otimizadas para PhenSe.	197

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos derivados da 1,10-fenantrolina (TDZP e PhenSe).	56
Esquema 2. Equilíbrio tautomérico oxima-nitroso.....	60
Esquema 3. Síntese do complexo de [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)], 8	94
Esquema 4. Síntese dos complexos de Fe (II).....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APPI – Atmospheric Pressure Photoionization (Fotoionização a Pressão Atmosférica)

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

DCM – Diclorometano

DMSO – Dimetilsulfóxido

Et₃N – Trietilamina

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia)

HRMS – High Resolution Mass Spectra (Espectro de Massas de Alta Resolução)

Hz – Hertz

IV – Infravermelho

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia)

MOLP – Microscópio Óptico de Luz Polarizada

Phen – Fenantrolina

PhenSe – [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina

ppm – Partes por Milhão

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TDZP – [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina

TGA – Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)

THF – Tetrahidrofurano

TTA – Tenoiltrifluoracetona

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO GERAL	40
1.1.2. QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGÊNIOS	42
1.1.3. LUMINESCÊNCIA	44
1.1.4. FOTOLUMINESCÊNCIA.....	46
1.1.5. PARÂMETROS QUE AFETAM O SINAL DA FOSFORESCÊNCIA	48
1.1.6. RENDIMENTO QUÂNTICO.....	49
1.2. OBJETIVOS	50

CAPÍTULO 2 - DERIVADOS DA FENANTROLINA

2.1. INTRODUÇÃO	53
2.2. OBJETIVOS	55
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
2.3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES.....	56
2.3.2. SÍNTESE DO LIGANTE CONTENDO SELÊNIO	71
2.3.3. ESTRUTURA CRISTALINA DO PhenSe	76
2.3.4. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	79
2.3.5. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	83
2.3.6. ESTUDOS TEÓRICOS	85
2.3.7. EXPERIMENTO DE FOTOCORRENTE.....	87
2.4. CONCLUSÕES.....	88

CAPÍTULO 3 - COMPLEXO DE EURÓPIO

3.1. INTRODUÇÃO	91
-----------------------	----

3.2. OBJETIVOS	93
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
3.3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE EURÓPIO	93
3.3.2. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	99
3.3.3. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS.....	101
3.4. CONCLUSÕES	104

CAPÍTULO 4 - COMPLEXOS DE FERRO (II)

4.1. INTRODUÇÃO	107
4.2. OBJETIVOS	108
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	109
4.3.1. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE FERRO (II)	109
4.3.2. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS.....	118
4.3.3. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS.....	122
4.3.4. PROPRIEDADES DE FOTONUCLEASE ARTIFICIAIS	125
4.4. CONCLUSÕES	136

CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAS E MÉTODOS	140
5.1.1. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	140
5.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO - IV.....	140
5.1.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	140
5.1.4. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	140
5.1.5. ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ALTA RESOLUÇÃO – HRMS	141
5.1.6. PONTO DE FUSÃO – P.F.....	141

5.1.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA	141
5.1.8. TEMPO DE VIDA DO ESTADO SINGLETO	141
5.1.9. TEMPO DE VIDA DO ESTADO TRIPLETO.....	141
5.1.10. VOLTAMETRIA CÍCLICA	141
5.1.11. MEDIDA DE FOTOCORRENTE	142
5.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	142
5.2.1. SÍNTESES DOS COMPOSTOS.....	142
5.2.2. EXPERIMENTO COM DNA	148
CONSIDERAÇÕES FINAIS	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
APÊNDICE.....	171
ANEXO.....	199

Capítulo 1

Introdução Geral e Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO GERAL

Os compostos heterocíclicos formam um dos mais importantes e maiores grupos dos compostos orgânicos. Dos mais de 40 milhões de compostos químicos registrados, cerca da metade possuem um sistema heterocíclico em sua estrutura. Eles não são importantes apenas por sua abundância na natureza, mas principalmente pela significância na área farmacêutica e tecnológica (Eicher, 2012).

Muitos processos que sustentam a vida no planeta possuem a participação imprescindível de compostos heterocíclicos que estão distribuídos em grande número na natureza. Estes compostos dominam a química orgânica moderna com pelo menos 55% das publicações (Joule, 2009).

Muitos compostos vitais apresentam um núcleo heterocíclico em sua estrutura, tais como vitaminas, hormônios, antibióticos e alcalóides, assim como diversos fármacos de elevado grau de importância e aplicabilidade (Eicher, 2012). Adicionalmente, 85% dos fármacos disponíveis na medicina moderna são de origem sintética. Destes, 62% são heterocíclicos, sendo que 91% contêm nitrogênio, 24% enxofre e 16,5% oxigênio em (Barreiro e Fraga, 2008).

Entretanto, a complexidade de isolar a maioria destes compostos da natureza, em quantidades significativas, torna a química sintética um dos melhores meios para obtê-los e derivatizá-los, tornando possível a síntese de milhares de intermediários e produtos de interesse tecnológico, farmacêutico, químico e biológico (Eicher, 2012; Joule, 2009).

Uma diversidade de compostos heterocíclicos são fármacos mundialmente consumidos que apresentam atividades farmacológicas diversificadas, tais como atividade antiviral (ribavirina); antitumoral (capecitabina); antifúngica (fluconazol); analgésica (dipirona sódica) (Figura 1) (Barreiro e Fraga, 2008; Clark *et al.*, 1996; Kryukov *et al.*, 2003)

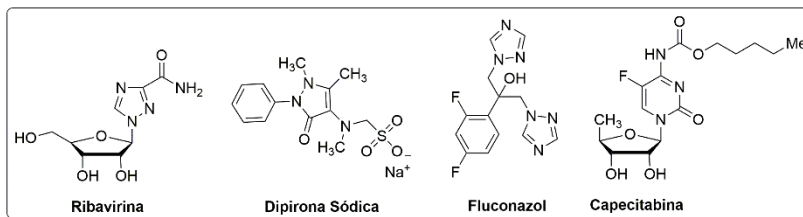


Figura 1. Alguns compostos heterocíclicos com atividades farmacológicas.

Além desta extraordinária aplicabilidade, muitos compostos heterocíclicos têm atraído enorme interesse biológico e tecnológico, como sondas fluorescentes em processos de marcação de biomoléculas interessantes, assim como os derivados da fluoresceína, rodamina e cumarina (Gonçalves, 2009).

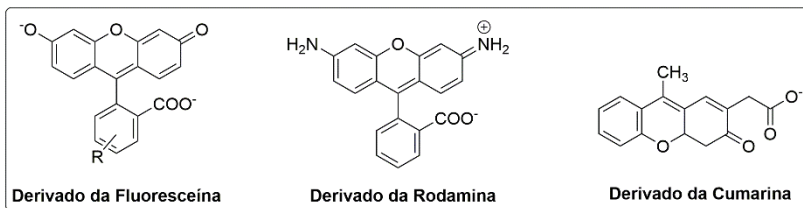


Figura 2. Exemplos de compostos heterocíclicos que atuam como sondas fluorescentes.

Cada vez mais se tem usufruído dos heterociclos para a preparação de compostos com potencial de aplicação em mostradores de informação, sondas fluorescentes, detecção de biomoléculas (Seed, 2007), etc.

Nos últimos anos tem-se utilizado cada vez mais núcleos heterocíclicos (Figura 3) para a formação de novos mesógenos com propriedades únicas (Giroto *et al.*, 2014; Westphal *et al.*, 2013).

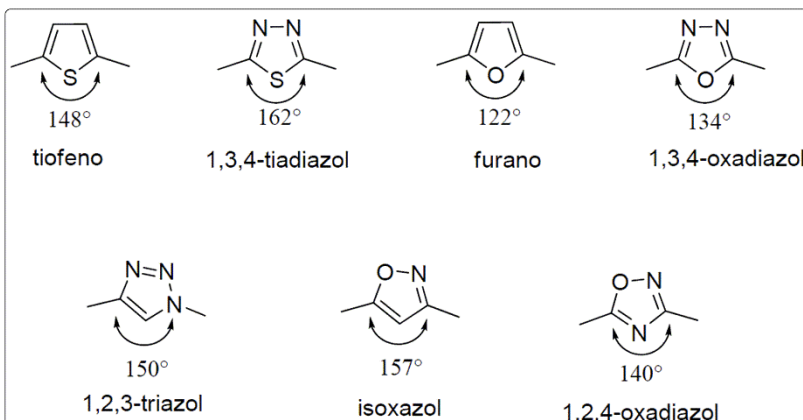


Figura 3. Núcleos heterocíclicos utilizados no preparo de cristais líquidos.

Adicionalmente, derivados do 1,2,5-benzotiadiazol (Figura 4) foram utilizados na síntese de novos cristais líquidos (Gallardo *et al.*,

2012; Vieira *et al.*, 2008), bem como na preparação de materiais com propriedades singulares, como de fotonuclease (Souza *et al.*, 2010).

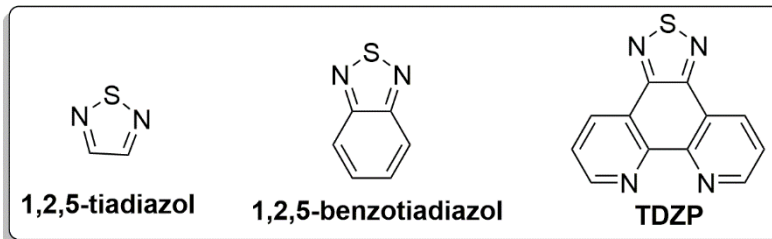


Figura 4. Compostos contendo o núcleo 1,2,5-tiadiazol.

1.1.2. QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGÊNIOS

O selênio foi descoberto em 1817 pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius após analisar uma impureza que estava contaminando o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o qual era processado em uma fábrica em Gripsholm, na Suécia (Berzelius, 1818). Observou um líquido pardo avermelhado que, ao ser aquecido desprendia um odor fétido que se considerava até então característico e exclusivo do telúrio.

O selênio apresenta número atômico 34 e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$. Esse elemento foi, durante muito tempo, considerado unicamente como tóxico, até a descoberta de que atuava como micronutriente para bactérias e mamíferos (Schwarz e Foltz, 2002). A sua bioquímica emergiu quando se descobriu que duas enzimas bacterianas, formato desidrogenase (Andreesen e Ljungdahl, 1973) e glicina redutase (Turner e Stadtman, 1973), apresentavam o elemento selênio em suas estruturas.

Efetivamente, a relevância desse elemento foi reconhecida apenas em 1973, quando se verificou que fazia parte da estrutura da enzima glutationa peroxidase, um antioxidante muito potente que protege os organismos dos mamíferos contra a ação de radicais livres (Woollins e Laitinen, 2011).

Adicionalmente, compostos orgânicos de selênio têm atraído considerável atenção devido ao seu papel central na síntese de um grande número de compostos biologicamente ativos, tais como selenocarboidratos, selenoaminoácidos e selenopeptídeos. Esses compostos também têm surgido como importantes agentes terapêuticos, que variam de agentes antivirais e anticâncer a suplementos alimentares naturais (Klayman e Gunth, 1973; Krief e Derock, 2002; May e Pollock,

1998; Muges, DuMont e Sies, 2001; Nicolaou e Petasis, 1984; Shamberger, 1983). O Selênio, como integrante da dieta, é um elemento essencial na nutrição humana, desempenhando funções importantes na prevenção do câncer, imunologia, envelhecimento, reprodução humana, bem como em outros processos (Kryukov *et al.*, 2003) (Klayman e Gunth, 1973).

Braga e colaboradores (Nascimento *et al.*, 2012) demonstraram que a atividade semelhante a PGx catalisada por organoselenetos não segue o ciclo redox Se(II)-Se(IV). Na verdade, evidências cinéticas revelaram que selenóxidos são convertidos na presença de peróxido de hidrogênio à peridroxiselenana, que é um oxidante mais potente.

O cientista inglês Willoughby Smith foi o pioneiro em evidenciar a fotocondutividade do elemento selênio, em 1873 (Smith, 1873). Três anos depois o professor William Adams e seu aluno Richard Day descobriram que esse elemento produz eletricidade quando exposto à luz (Perlin, 2002). Desde então, o selênio tem sido aplicado na produção de aparelhos fotográficos, xerografia, células solares e semicondutores (Liu *et al.*, 2007)

Recentemente, foram preparados disselenetos e selenetos que apresentam propriedades líquido cristalinas, exibindo fluorescência na cor azul e rendimentos quânticos moderados (Frizon *et al.*, 2012).

Ainda, derivados do heterociclo selenofeno (Figura 5) têm sido utilizados no preparado de copolímeros aceitadores para células solares. Quando se utilizou o PNDIS-HD como aceitador e um copolímero contendo tiazol como doador, foi obtido uma eficiência de 3,3% de conversão de energia (Earmme *et al.*, 2013).

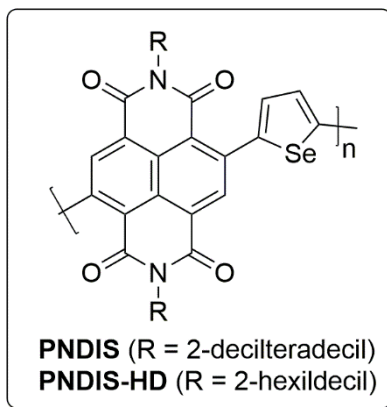


Figura 5. Polímeros contendo selenofeno.

Finalmente, compostos heterocíclicos contendo o núcleo 1,2,5-selenodiazol vêm ganhando grande destaque na área tecnológica por proporcionar o preparado de um elevado número materiais com propriedades interessantes, como polímeros (Yang *et al.*, 2003) e sondas fluorescentes (Chen *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015; Saravanan *et al.*, 2014); células fotovoltaicas (Kim *et al.*, 2014; Manjare, Kim e Churchill, 2014; Velusamy *et al.*, 2005), entre outros. (Figura 6).

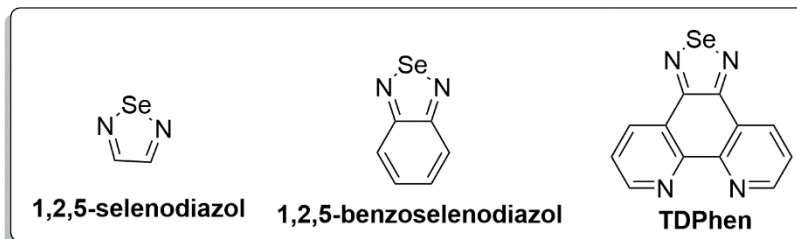


Figura 6. Compostos contendo o núcleo 1,2,5-selenodiazol.

1.1.3. LUMINESCÊNCIA

Segundo a IUPAC, a luminescência é definida como: “A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente”. Essa emissão pode acontecer na região do ultravioleta, do visível ou do infravermelho. O comprimento de onda de luz emitido é específico do material luminescente.

Os compostos que apresentam o fenômeno da luminescência podem ser de diferentes tipos:

- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos aromáticos, tais como: naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno), fluoresceína, rodaminas, cumarinas, dentre outros;
- Compostos inorgânicos: cristais de ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, etc.

A luminescência pode ser classificada segundo o tipo de energia utilizado na excitação, como a fotoluminescência (excitação pela energia luminosa), dentre outros (Valeur, 2001) (Tabela 1).

Tabela 1. Tipos de fenômenos de luminescência e seus modos de excitação. Tabela adaptada de Valeur, 2001.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, partículas α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixes de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento (por exemplo, a irradiação radioativa)
Quimioluminescência	Processos químicos (por exemplo, oxidação)
Bioluminescência	Processos bioquímicos (organismos vivos)
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas
Sonoluminescência	Ultrassom

A Figura 7 apresenta alguns exemplos de compostos com diferentes fontes de luminescência.

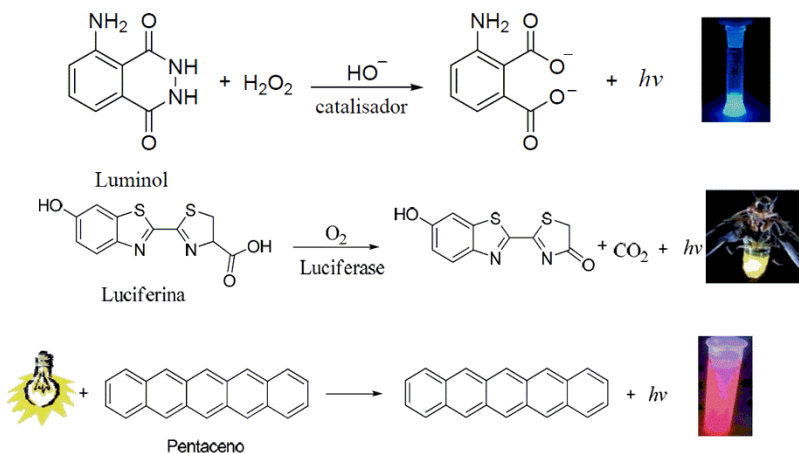


Figura 7. Compostos com diferentes processos de luminescência. O primeiro processo é dado pela reação de oxidação do Luminol. No segundo, a oxidação Luciferina pela enzima luciferase é responsável pela bioluminescência nos vaga-lumes (Nery e Baader, 2001). Por fim, a excitação do Pentaceno por uma fonte externa. Figura retirada de (Conte, 2009).

Uma vez que a molécula esteja fotoexcitada pode retroceder para o estado de menor energia através da emissão de fluorescência. Contudo, outros percursos são possíveis e estão apresentados na Figura 8.

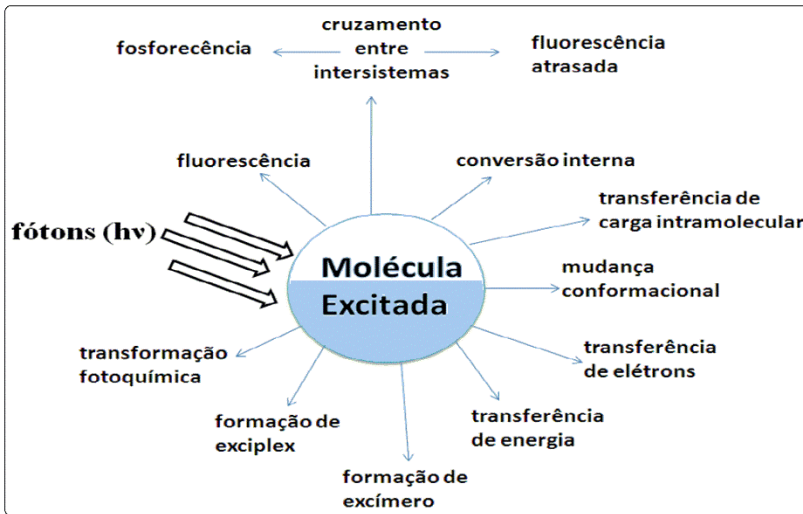


Figura 8. Possíveis caminhos de regressão ao estado fundamental de uma molécula fotoexcitada. Figura adaptada de (Valeur, 2001).

1.1.4. FOTOLUMINESCÊNCIA

A luminescência originada pela absorção de radiação eletromagnética é denominada fotoluminescência, a qual se divide em fluorescência e fosforescência.

O estado fundamental é singlete e denominado S_0 . Por outro lado, os estados excitados de menor energia, singlete e tripleto, são conhecidos como S_1 e T_1 , respectivamente, sendo que o estado T_1 apresentar menor energia que S_1 . Geralmente, são observadas mudanças nos estados vibracionais e rotacionais da molécula simultaneamente à transição eletrônica.

A fluorescência é observada quando a transição eletrônica possui mesma multiplicidade de spins ($S_1 \rightarrow S_0$), ou seja, o spin do elétron conserva sua orientação original no orbital excitado. Contudo, o spin do elétron no estado excitado pode ser invertido, assim as transições passam a ocorrer entre estados eletrônicos de diferente multiplicidade de spins ($T_1 \rightarrow S_0$), como as transições observadas na fosforescência (Figura 9).

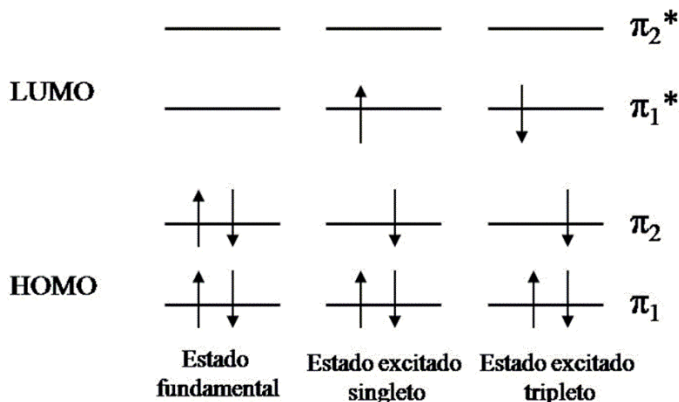
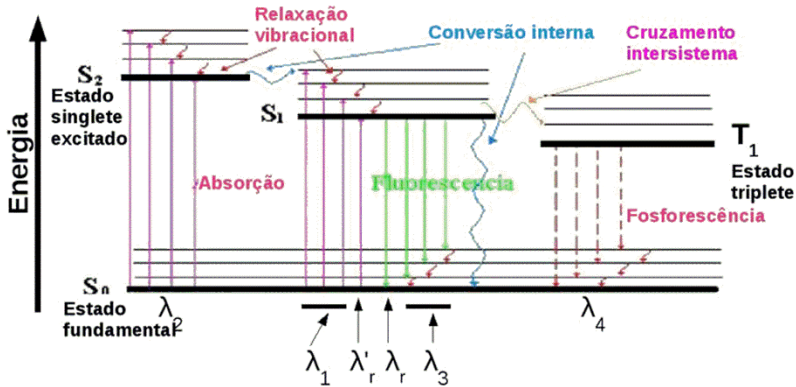


Figura 9. Representação esquemática do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto. Figura adaptada de Valeur, 2001.

O diagrama de Jablonski (Figura 10) pode ser usado para compreender os processos fotoluminescentes. Quando a molécula absorve um fóton de energia apropriado, pode passar do estado fundamental S_0 para um dos estados vibracionais do estado excitado singlete. Através de um processo de relaxamento vibracional, com duração de 10^{-13} a 10^{-11} s, que não envolve a emissão de radiação, a molécula é conduzida para o primeiro nível vibracional do estado singlete S_1 . As transições não-radiativas entre os estados de mesma multiplicidade ($S_2 \rightarrow S_1$, $T_2 \rightarrow T_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$) são denominadas de conversão interna (IC) e podem ocorrer em decorrência da transferência de energia vibracional para outras moléculas, como as do solvente, através de colisões.

A fluorescência consiste em uma transição, com emissão de fóton, entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ($S_1 \rightarrow S_0$) com curta duração ($\sim 1 \cdot 10^{-9}$ s). O processo de fluorescência ocorre quando a diferença entre os estados S_1 e S_0 for relativamente grande e as condições favoráveis. Quando há possibilidade de acoplamento spin-órbita, a transição eletrônica não-radiativa entre estados excitados de diferente multiplicidade ($S_1 \rightarrow T_1$) pode acontecer e é denominado de cruzamento intersistema (ISC). Deste modo, pode ocorrer uma transição eletrônica de distinta multiplicidade de spin ($T_1 \rightarrow S_0$), de longa duração ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ s), seguida de emissão de fóton, o qual caracteriza a fosforescência. A banda de emissão da fosforescência é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda (mais baixa energia) relativos à fluorescência.



TEMPOS CARACTERÍSTICOS

absorção	10^{-15} s	
relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$ s	
tempo de vida do estado excitado S_1	$10^{-10} - 10^{-7}$ s	→ fluorescência
interconversão cruzada	$10^{-10} - 10^{-8}$ s	
interconversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$ s	
tempo de vida do estado excitado T_1	$10^{-6} - 1$ s	→ fosforescência

Figura 10. Diagrama de Perri-Jablonski demonstrando a absorção, fluorescência e fosforescência. Figura adaptada de Valeur, 2001.

1.1.5. PARÂMETROS QUE AFETAM O SINAL DA FOSFORESCÊNCIA

A interação de espécies químicas com as espécies luminescentes pode reduzir ou até mesmo suprimir sua fosforescência. Este fenômeno é denominado de “quenching”, desativação do estado excitado.

A presença de oxigênio molecular é relevante, pois este elemento provoca a redução ou até mesmo a total extinção do sinal fosforescente. Estudos teóricos mostraram que a interação do oxigênio com moléculas no estado tripleto acarreta a desativação da molécula excitada para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$). Esta desativação da molécula excitada é seguida pela transição do oxigênio de seu estado tripleto nativo para um estado singlete excitado (Vo-Dinh, 1984; Hurtubise, 1990).

Pelas regras de seleção (Neumüller, 1990) apenas as transições entre dois estados de mesma multiplicidade são permitidas, logo transições entre estados singletos e tripletos são proibidas. Contudo, a transição entre estados singlete e tripleto é plausível desde que uma

perturbação interna ou externa origine uma mistura dos estados envolvidos concebendo estados singletos e tripletos impuros. Esta mistura tem o princípio em interações magnéticas entre o movimento orbital do elétron e o momento magnético de spin, sendo este fenômeno denominado de acoplamento spin-órbita. Pelo fato das perturbações serem decorrentes do campo magnético formado próximo do núcleo e sendo a magnitude deste campo diretamente proporcional à massa nuclear, as perturbações são chamadas de efeito do átomo pesado (Quinkert, 1967), uma vez que átomos leves produzem pequenas misturas.

O efeito do átomo pesado pode ser justificado pelo aumento do fenômeno chamado de acoplamento spin-órbita, no qual o estado tripleto adquire algumas características de singlete e vice-e-versa. Esta condição aumenta a taxa do cruzamento intersistema (CIS) do estado singlete para o estado excitado tripleto, aumentando a probabilidade de ocorrer fosforescência. Este fenômeno foi inicialmente observado por McClure, em 1949, e posteriormente por Kasha, em 1952, o qual percebeu que átomos pesados aumentam a velocidade da transição S→T (Suter *et al.*, 1987). Adicionalmente, o aumento da fosforescência em função do átomo pesado pode ser induzido pela presença destes em ligantes (efeito interno) ou por sais inorgânicos de átomos pesados incorporados na matriz de uma amostra (efeito externo).

1.1.6. RENDIMENTO QUÂNTICO

O fator mais importante que determina a intensidade de fluorescência é o rendimento quântico (ϕ). No caso da fotoluminescência, pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. É determinado empiricamente através da razão das áreas delineadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão conhecido, obtidas sob as mesmas condições experimentais (Equação 1).

$$\varphi_{amostra} = \varphi_{padrão} \times \frac{\text{área}_{amostra}}{\text{área}_{padrão}} \times \frac{\text{abs}_{padrão}}{\text{abs}_{amostra}} \times \left(\frac{\eta_{padrão}}{\eta_{amostra}} \right)^2$$

η – Índice de refração do solvente

1.2. OBJETIVOS

No âmbito da ciência e tecnologia, anseia-se cada vez mais o planejamento racional e síntese de novos materiais com propriedades individuais múltiplas. Nesse sentido, tais propriedades poderiam proporcionar distintas aplicabilidades, assim como o aprimoramento de características atrativas do ponto de vista tecnológico e farmacêutico. A união dessas propriedades em compostos heterocíclicos, como luminescência e fotocondução, torna-os possíveis candidatos à aplicação em dispositivos ópticos, tais como displays líquido-cristalinos, lasers orgânicos polarizados, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), condutores anisotrópicos e células fotovoltaicas. Entretanto, existe uma lacuna no que diz respeito à compreensão das implicações do átomo de selênio na estrutura molecular, buscando compreender as relações estrutura e propriedades, tais como efeitos deste átomo no comportamento de fotocondução e luminescência.

Nesse contexto, a presente tese tem por objetivo preparar novos materiais contendo a unidade selenodiazolfenantrolina e estudar o efeito do átomo de selênio nas propriedades fotofísicas e eletroquímicas desses compostos.

Capítulo 2

Derivados da Fenantrolina

2.1. INTRODUÇÃO

A 1,10-fenantrolina (Phen) é um versátil bloco de construção para a síntese de ligantes para fins diversos com uma vasta gama de propriedades (Bencini e Lippolis, 2010; Conte, Bortoluzzi e Gallardo, 2006). Phen é um clássico ligante quelante bidentado com diferentes sítios de coordenação, formando complexos com metais de transição e seus derivados têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento da química de coordenação, bem como suporte para estruturas supramoleculares (Lehn, 1995, 2002; Saez e Goodby, 2005), interruptores moleculares (Wilson *et al.*, 2003; Wilson e Bunz, 2005) e nucleases artificiais (Erkkila, Odom e Barton, 1999; Hugo Gallardo *et al.*, 2004; Kalyanasundaram, 1982; Sigman, Mazumder e Perrin, 1993; Yamagishi, 1983).

Entre as muitas classes de moléculas estudadas pelas suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, as piridinas condensadas e seus derivados são uma das mais bem investigadas, sendo a 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen) e a 2,2';6'2"-terpiridina (terpy) os principais exemplos (Bencini e Lippolis, 2010; Hofmeier e Schubert, 2004; Kaes, Katz e Hosseini, 2000; Summers, 1984). Na sua forma livre ou na forma de complexo metálico, compostos do tipo Phen encontram aplicações em diversas áreas como sensores (Machini e Teixeira, 2014; Mistri *et al.*, 2013), luminescência (Selivanova, Vasilieva e Galyametdinov, 2014; Yu *et al.*, 2003), magnetismo (Kalinovskaya *et al.*, 2012), fotocatalise (Aboul-Gheit *et al.*, 2011), dispositivos eletroquímicos (Costa *et al.*, 2011; Moon e Choe, 2013), terapia fotodinâmica (Banik *et al.*, 2011; Sasmal *et al.*, 2007) e produção de energia solar (Hara, Sugihara, Singh, *et al.*, 2001).

A fenantrolina, por si só, não apresenta propriedades significantes, mas uma vez que está facilmente disponível e fácil de reagir, muitos compostos diferentes, com uma vasta gama de propriedades, foram sintetizados a partir dela, como os exemplificados na Figura 11.

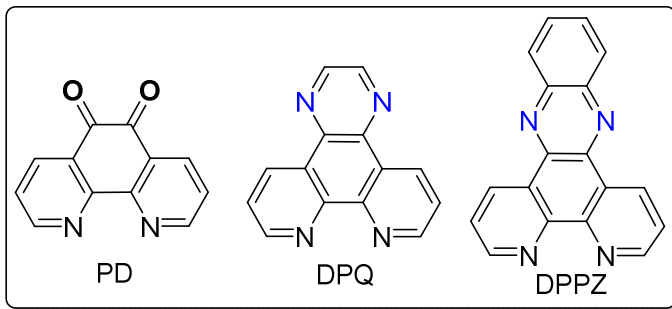


Figura 11. Alguns derivados importantes da fenantrolina: PD (1,10-fenantrolina-5,6-diona) (Fujihara *et al.*, 2003), DPQ (dipridoquinoxalina) (Sasmal *et al.*, 2007) e DPPZ (dipiridofenazina) (Sasmal *et al.*, 2007).

A Phen forma vários complexos estáveis com metais de transição, os quais podem apresentar propriedades eletroquímicas e fotofísicas interessantes. Complexos de Ru(II), como um exemplo, apresentam longos tempos de vida do estado excitado e têm sido sugeridos como tintas para células solares (Hara, Sugihara, Tachibana, *et al.*, 2001; Islam, Sugihara e Arakawa, 2003) e sensores ópticos (Wang *et al.*, 2010).

Um desenvolvimento recente em termos de modificações foi a síntese de uma fenantrolina (Phen) fundida nas posições 3,4 com uma unidade tiadiazol (TDZP) (Conte, Bortoluzzi e Gallardo, 2006) e selenodiazol (PhenSe) na mesma posição (Figura 12). O ligante com enxofre foi utilizado no preparo de complexos de Fe (II) (Shuku *et al.*, 2009; Souza *et al.*, 2010), V (IV) (Benítez *et al.*, 2013), Ru (II) (“Mononuclear ruthenium complex, preparation method thereof, and application thereof in living cell staining”, 2011)

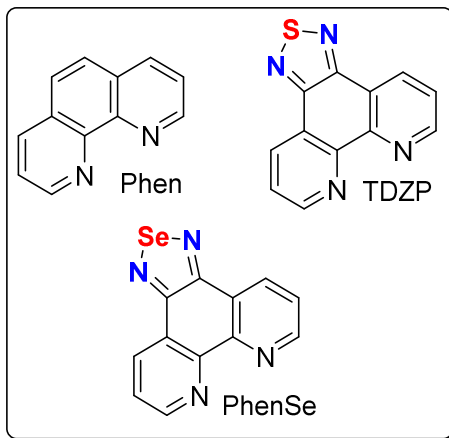


Figura 12. Estrutura de fenantrolina fundida nas posições 3,4 com a unidade tiadiazol (TDZP) e selenodiazol (PhenSe).

2.2. OBJETIVOS

Recentemente foi sintetizado o ligante [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (TDZP) e devidamente caracterizado por variadas análises disponíveis. O ligante tem se mostrado um importante bloco de construção para novos materiais orgânicos funcionais com propriedades ópticas e elétricas interessantes. Apesar do análogo com selênio já ter sido reportado, há uma lacuna no que se diz respeito ao estudo detalhado das propriedades fotofísicas desse ligante. Sendo assim, os objetivos desse capítulo foram:

- Sintetizar e caracterizar o ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina;
- Realizar caracterização estrutural de cada intermediário e produto final, através de análises de IV, RMN de ^1H e ^{13}C , ponto de fusão, espectrometria de massas e raio-X
- Estudar as propriedades térmicas através de análises de TGA;
- Estudar as propriedades ópticas dos materiais, através de medidas fotométricas de absorção no UV-Vis, espectroscopia de emissão, tempo de vida, rendimento

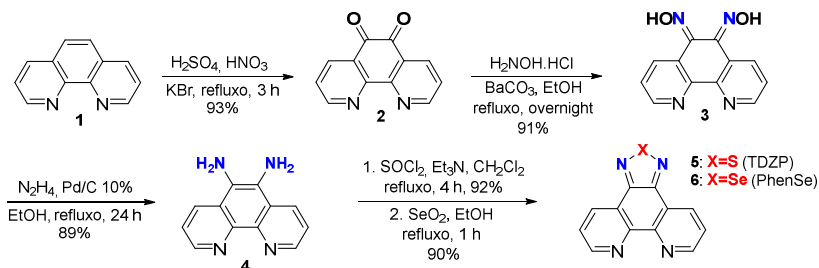
quântico e propriedades eletroquímicas através de voltametria cíclica;

- Analisar a influência do átomo de selênio nas propriedades do ligante e compará-las aos análogos TDZP e 1,10-fenantrolina (Phen).

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

Conforme os interesses descritos anteriormente, os ligantes TDZP e PhenSe derivados da 1,10-fenantrolina foram preparados conforme o Esquema 1.



Esquema 1. Síntese dos derivados da 1,10-fenantrolina (TDZP e PhenSe).

Efetivamente, para a síntese dos ligantes, a 1,10-fenantrolina (Phen), **1**, adquirida comercialmente, foi submetida a uma reação de oxidação utilizando-se ácido sulfúrico, ácido nítrico e brometo de potássio, levando a formação da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2** (Che *et al.*, 2006). Nesta etapa reacional, o KBr é oxidado a Br_2 o qual auxilia na oxidação do anel da fenantrolina. Deve ser tomado certo cuidado nesse procedimento devido à liberação de vapores de Br_2 e o meio fortemente ácido, que ao final, é neutralizado até pH em torno de 6-7. O pH da solução não deve exceder o valor de 7 para evitar a formação de subprodutos, tal como a 4,5-diazofluren-9-ona (Calucci *et al.*, 2006) (Figura 13).

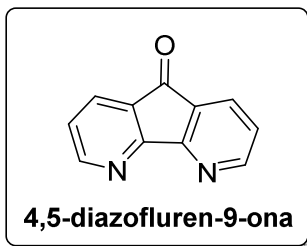


Figura 13. Estrutura da 4,5-diazofluoren-9-ona

O composto **2** foi obtido como um sólido amarelo, em 93% de rendimento, e utilizado sem purificação prévia na etapa posterior. A dicetona pode ser purificada por recristalização em EtOH à quente, quando necessário um grau de pureza superior. O composto fundiu à 257-258,5°C, o que está de acordo com o valor de 257-258°C encontrado na literatura (Che *et al.*, 2006).

Através da análise de espectroscopia de IV (Figura 14) foi possível caracterizar as seguintes bandas: uma banda atribuída à água, em 3561,17 cm^{-1} ; em 3061 cm^{-1} - estiramento assimétrico C-H aromático; em 1685 cm^{-1} - estiramento carbonílico simétrico C=O e em 1576 cm^{-1} estiramentos assimétricos referentes a C=C.

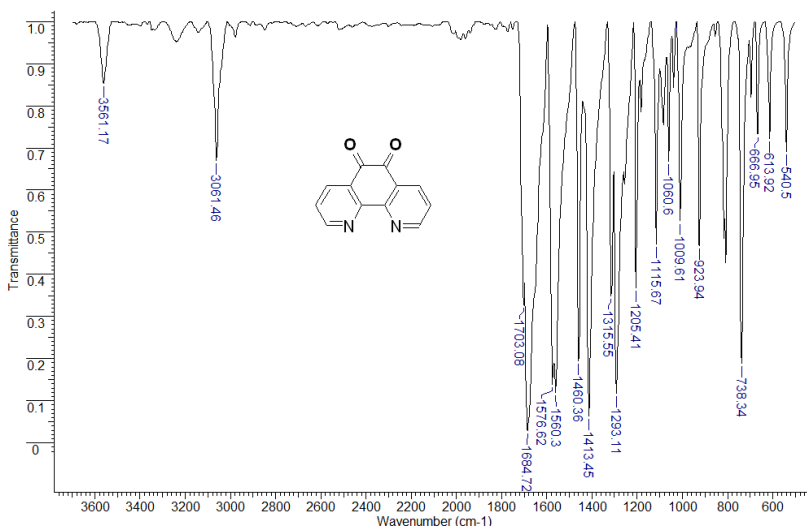


Figura 14. Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2**, em KBr.

Experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono-13 foram realizados para complementar a caracterização do composto **2**.

No espectro de RMN ^1H (Figura 15) pode-se observar segundo um sistema de spin do tipo ABC. Em 9,11 ppm observa-se um duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{ca} = 1,8$ Hz e $J_{cb} = 4,8$ Hz, com integração de dois hidrogênios atribuídos aos hidrogênios Hc. Já em 8,50 ppm é possível observar outro duplo dubleto, com constantes de acoplamento $J_{ac} = 1,8$ Hz e $J_{ab} = 7,8$ Hz com integral relativa a dois hidrogênios, atribuídos aos hidrogênios Ha. Por fim, em 7,61 ppm, um duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{bc} = 4,8$ Hz e $J_{ba} = 7,8$ Hz, com integral relativa somada para esses sinais corresponde aos dois hidrogênios Hb.

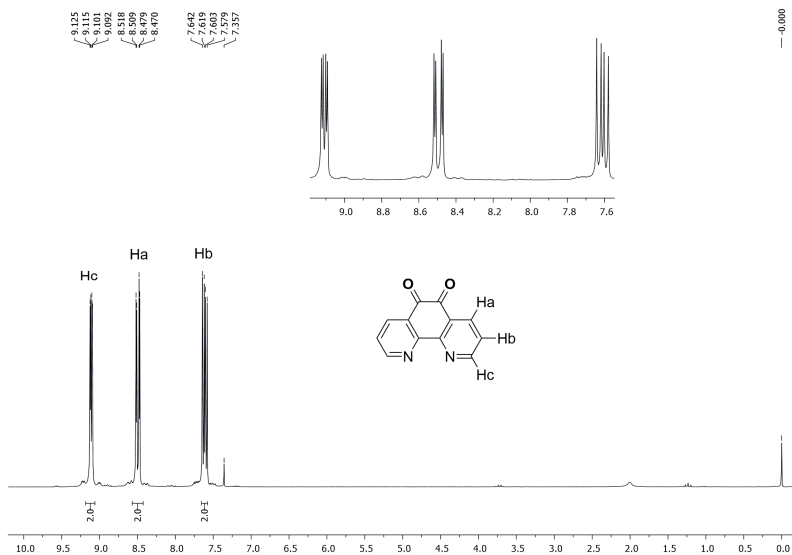


Figura 15. Espectro de RMN ^1H do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2**, em CDCl_3 a 200 MHz.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 15), por sua vez, observa-se os sinais referentes a todos os carbonos da molécula, totalizando 6 sinais, atribuídos a três carbonos do tipo sp^2 terciários (CH), os de maior intensidade, e três carbonos de tipos sp^2 quaternários, de menor intensidade.

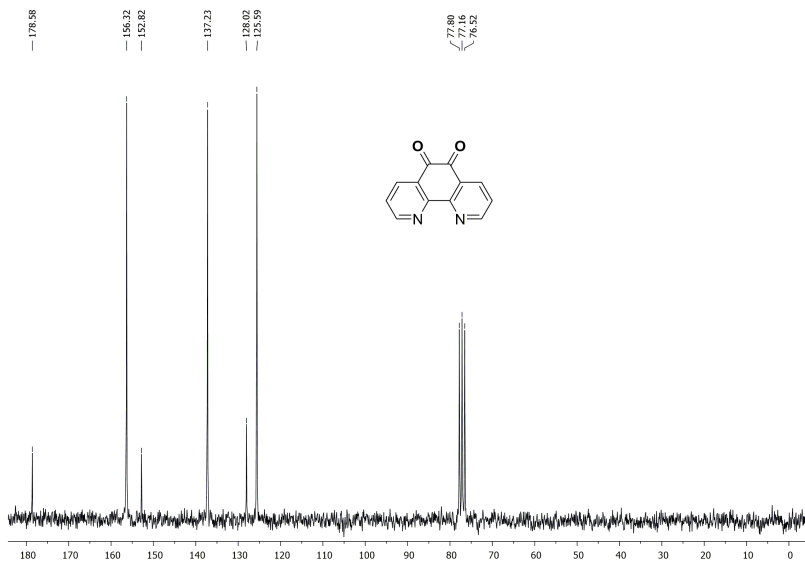


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C do composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2**, em CDCl_3 a 50 MHz.

A dicetona **2** foi dissolvida à quente em EtOH e adicionada à solução de cloridrato de hidroxilamina e carbonato de bário como base para formação da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**, em excelente rendimento. A base fraca é utilizada para conter o excesso de HCl liberado durante a reação e, assim, evitar pH muito alcalino ou ácido que possam levar à formação de subprodutos, como 1,2,5- Oxadiazolo[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina, **7** (Kleineweischede e Mattay, 2006).

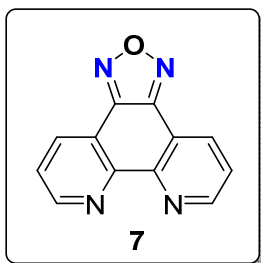


Figura 17. Estrutura do composto 1,2,5- Oxadiazolo[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina.

O produto **7** foi obtido com 91% de rendimento, como um sólido amorfo esverdeado que fundiu a 233-234°C, com decomposição (Lit.

decompõe em 230°C) (Bodige e MacDonnell, 1997). No espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (Figura 18) pode-se observar, em 3476 cm⁻¹ uma banda larga proveniente do estiramento O-H; em 3015 cm⁻¹ o estiramento assimétrico C-H aromático; em 2694 cm⁻¹ uma banda de C-H; e em 1611 e 1560 cm⁻¹ estiramentos simétricos de C=C e C=N.

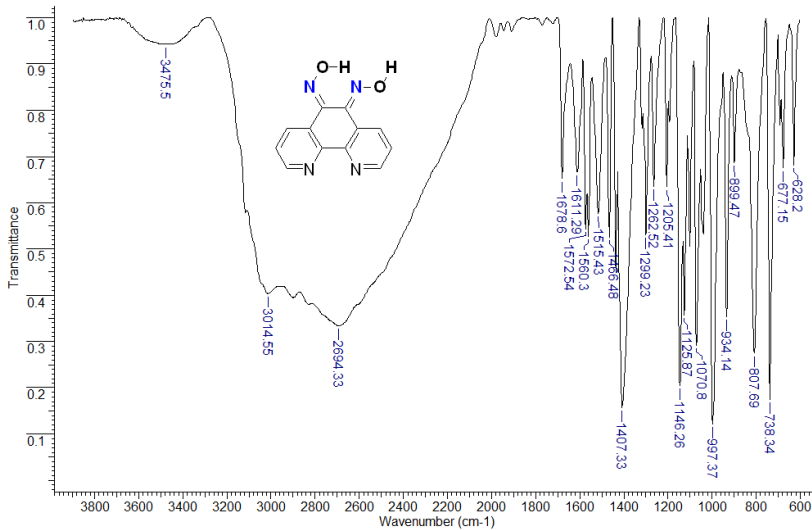
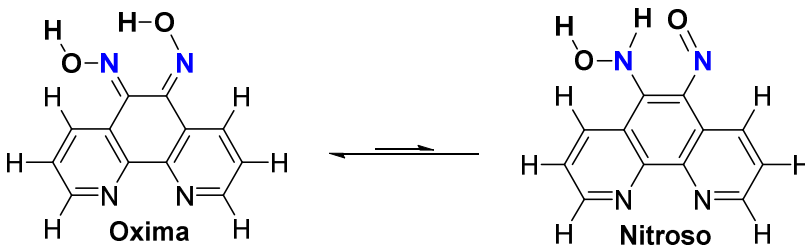


Figura 18. Espectro de IV do composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**, em KBr.

A dioxima **3**, quando em solução, encontra-se em equilíbrio tautomérico (Mohammadzadeh Jahani *et al.*, 2012) com seu correspondente nitroso (Esquema 2).



Esquema 2. Equilíbrio tautomérico oxima-nitroso.

Considerando apenas a estrutura da dioxima pode-se representar 3 possíveis estereoisômeros em função das duplas ligações: E,Z, E,E, Z,Z

(Figura 19). A estrutura do estereoisômero E,Z é a que apresenta menor repulsão entre o par eletrônico não-ligante dos átomos de nitrogênio e oxigênio, o que provavelmente faz com que elas coexistam em maior quantidade em solução.

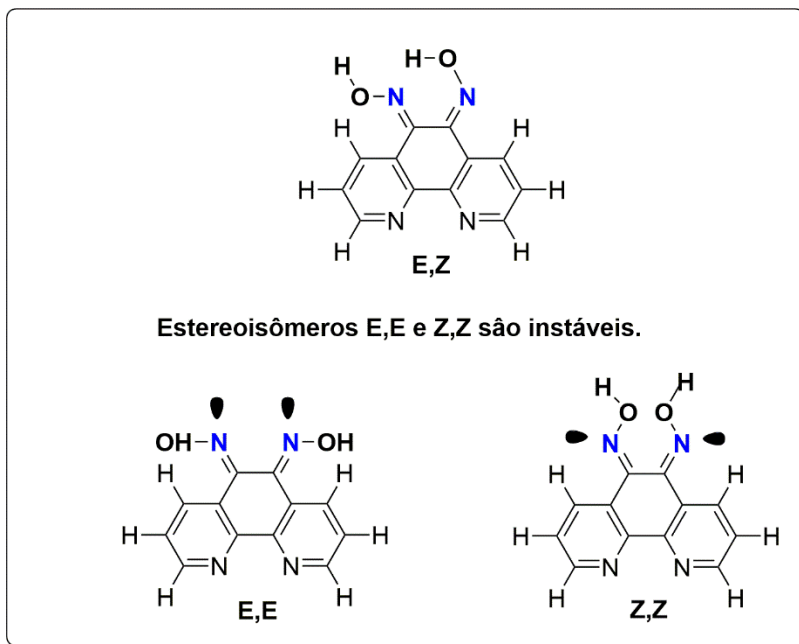


Figura 19. Estereoisômeros da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C obtidos para o composto **3** são dois espectros complexos, devido à coexistência dos estereoisômeros da dioxima e os respectivos tautômeros nitroso, o que dificulta a adequada atribuição dos sinais.

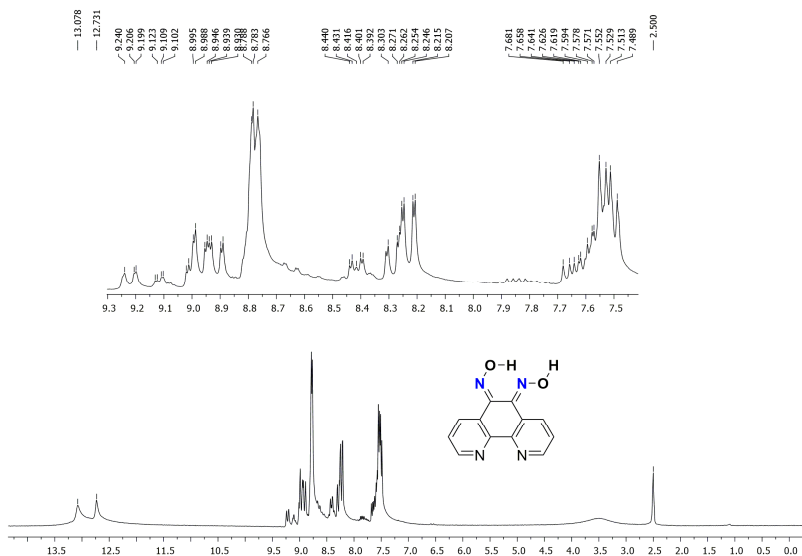


Figura 20. Espectro de RMN ^1H do composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**, em DMSO a 200 MHz.

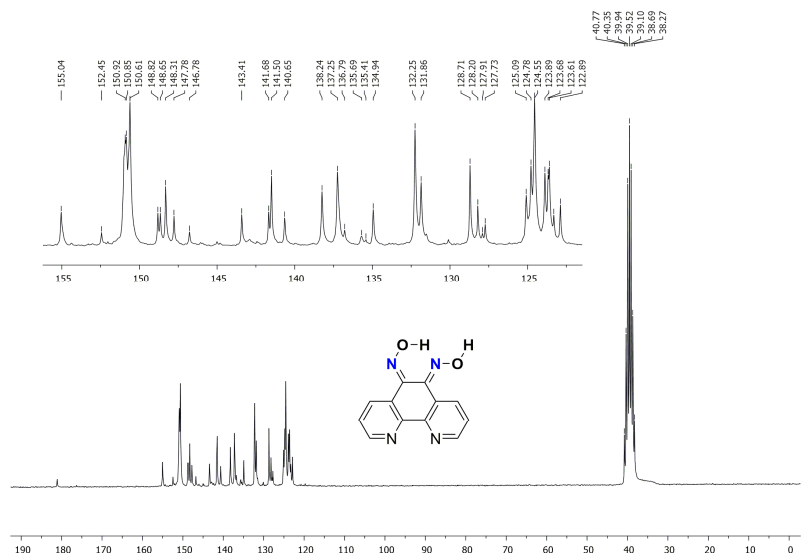


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C do composto 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**, em DMSO a 50 MHz.

Quando uma solução em DMSO do composto **3** foi deixada durante alguns dias para evaporar foi possível obter alguns cristais de coloração verde claro. Através da análise de difração de raio-x pode-se concluir que a mistura tautomérica contida na solução evoluiu lentamente para forma termodinamicamente mais estável, a oxima, o que corrobora com o que foi discutido nos parágrafos anteriores.

O composto cristaliza no sistema monoclinico e está perfeitamente visível a estabilização extra da oxima através da formação de um anel de 6 membros formados pelos átomos C3', C4', N5, O2, H(2O), N2 devido à ligação de hidrogênio entre H(2O) e N2, o qual distanciam-se de 1,3895 Å (Tabela 2).

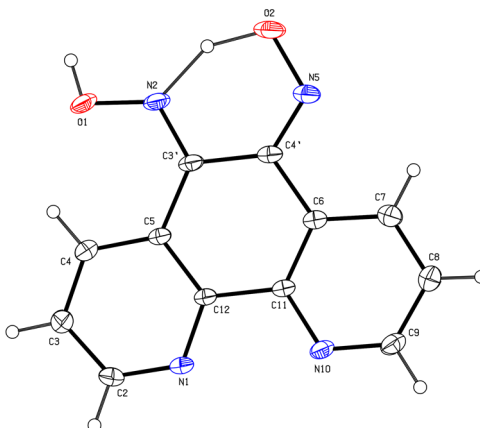


Figura 22. Representação ORTEP da estrutura molecular da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.

Tabela 2. Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados de ligação da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C(3')-N(2)	1,304(3)	N(2)-C(3')-C(4')	113,4(2)
C(3')-C(4')	1,477(3)	N(5)-C(4')-C(3')	127,5(2)
C(3)-C(4)	1,385(4)	C(3')-N(2)-H(2O)	107,9
C(4')-N(5)	1,306(3)	N(2)-O(1)-H(1O)	105,9
N(2)-O(1)	1,360(3)	N(5)-O(2)-H(2O)	105,4
N(2)-H(2O)	1,3895		
N(5)-O(2)	1,383(3)		
O(1)-H(1O)	0,8397		
O(2)-H(2O)	1,1927		

Os dados cristalográficos do composto **3** obtidos por raio-X, os principais comprimentos de ligação e os ângulos entre os átomos que constituem a estrutura anteriormente descrita estão apresentadas nas Tabela 16 e Tabela 17, apresentadas no Apêndice.

Posteriormente, foi obtido a diamina **4** pela redução da dioxima. Para essa reação foi utilizado hidrazina com agente redutor e paládio sob carbono como catalisador (10 mol %) em etanol. Um sólido amarelo na forma de micro agulhas foi obtido em 89% de rendimento, apresentando ponto de fusão maior que 300 °C (Lit. >350 °C) (Bodige e MacDonnell, 1997).

Também foi obtido o espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina (Figura 23) o qual apresenta as seguintes bandas características: em 3372, 3321, 3263 e 3198 cm^{-1} estiramentos assimétricos e simétricos referentes ao grupo N-H das diaminas primária; em 1654 e 1603 cm^{-1} duas bandas dos estiramentos assimétricos C=C e C=N.

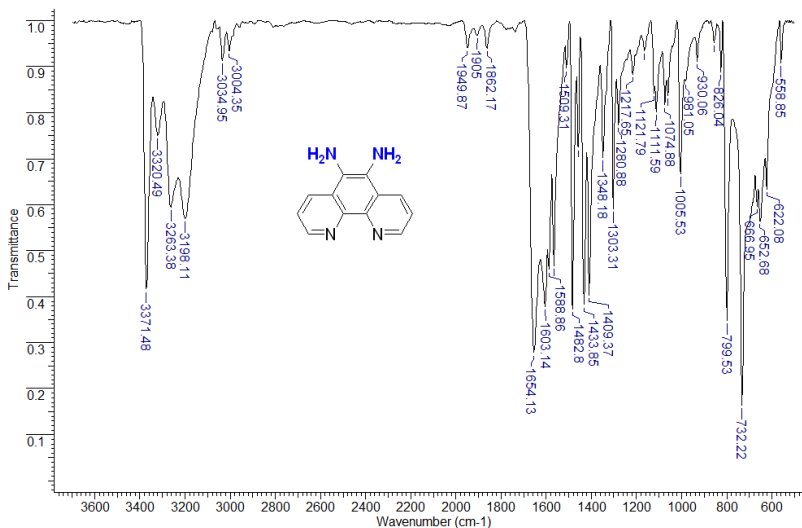


Figura 23. Espectro de IV da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4**, em KBr.

No espectro de RMN ^1H pode-se notar, segundo um sistema de spin do tipo ABC, em 8,78 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{ca} = 1,4$ Hz e $J_{cb} = 4,2$ Hz, com integração de dois hidrogênios atribuídos aos Hc. Já em 8,50 ppm é possível observar outro duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{ac} = 1,4$ Hz e $J_{ab} = 8,4$ Hz com integral relativa a dois hidrogênios, atribuídos aos hidrogênios Ha.

Ainda, em 7,61 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{bc} = 4,2$ Hz e $J_{ba} = 8,4$ Hz, com integral relativa somada para esses sinais corresponde a dois hidrogênios Hb. Por fim, em 5,24 ppm, um singlete largo com integral relativa a 4 hidrogênios, correspondentes aos hidrogênios dos dois grupos amina (NH_2).

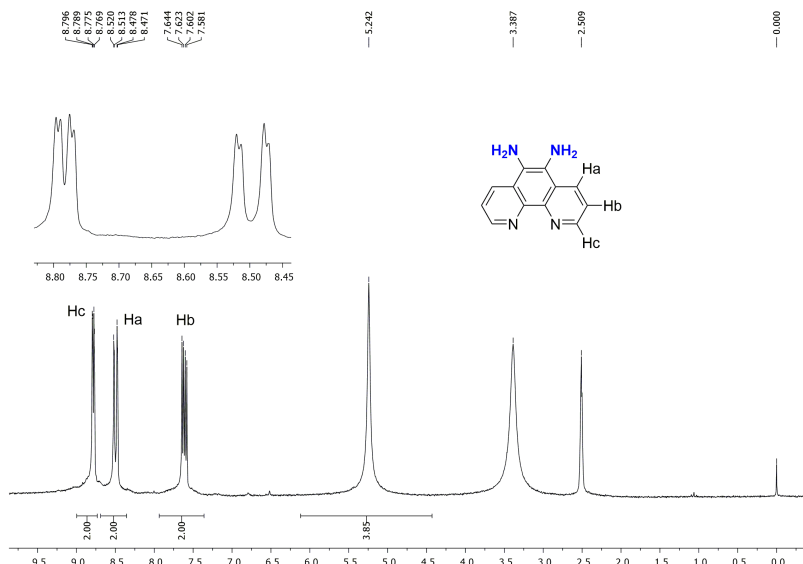


Figura 24. Espectro de RMN ^1H da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4**, em DMSO a 200 MHz.

A fim de comprovar que o sinal em 5,24 ppm era referente aos hidrogênios da diamina (NH_2) foi realizado um novo experimento de RMN ^1H com a mesma amostra preparada anteriormente adicionando-se algumas gotas de óxido de deutério (D_2O). Com isso esperava-se que ocorresse a substituição isotópica parcial dos hidrogênios (NH_2) por deutério (ND_2) e, conseqüentemente, a diminuição deste sinal. Surpreendentemente, observando a Figura 25, pode-se notar que houve uma supressão total do sinal dos hidrogênios da diamina e um acréscimo no sinal da água (4,00 ppm), seguido de um leve deslocamento para campo mais baixo dos demais sinais do espectro.

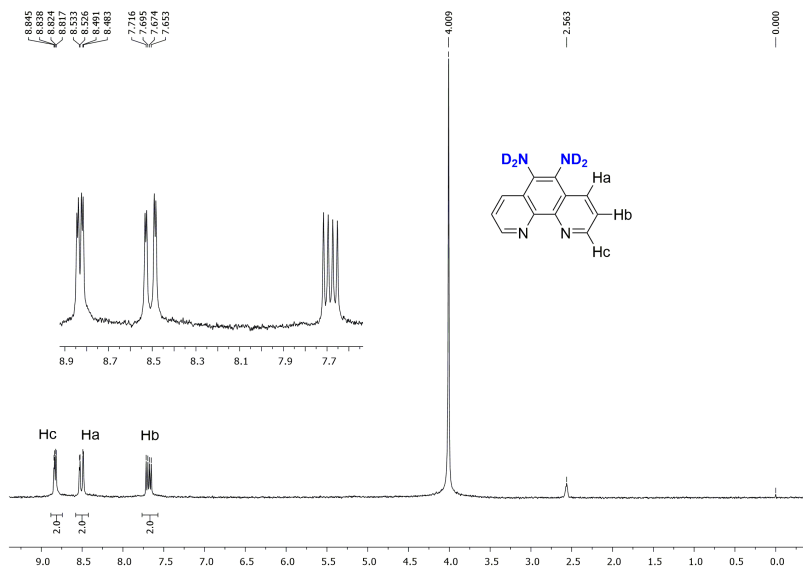


Figura 25. Espectro de RMN ^1H da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4**, em $\text{DMSO-}D_2\text{O}$ a 200 MHz.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 26), por sua vez, pode-se observar 5 sinais referentes aos carbonos da molécula, atribuídos a três carbonos do tipo sp^2 terciários (CH), os de maior intensidade, e dois carbonos de tipo sp^2 quaternários, de menor intensidade.

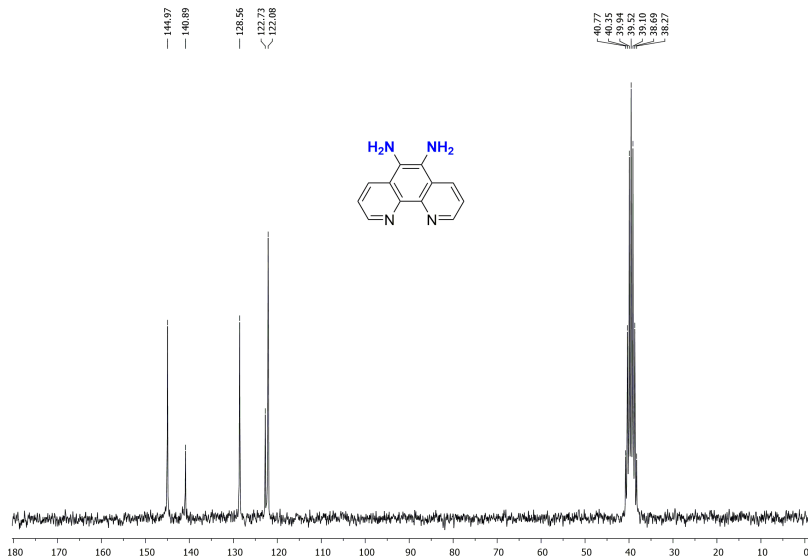


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C da 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4**, em DMSO a 50 MHz.

Com o intermediário **4** em mãos focou-se na síntese dos dois ligantes desejados. Inicialmente foi preparado o ligante contendo enxofre, [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **5** (TDZP), pela reação de ciclização da diamina com SOCl_2 em DCM e Et_3N , levando à formação do heterociclo 1,2,5-tiadiazol. Esta síntese foi desenvolvida por Conte e colaboradores (Conte, Bortoluzzi e Gallardo, 2006). Contudo, pequenas modificações no preparo e purificação levaram à obtenção deste produto em 92% de rendimento, na forma de um sólido esbranquiçado, que fundiu em 130,9-131,9°C (Lit. 130,8-131,9 °C) (Conte, Bortoluzzi e Gallardo, 2006).

Também foi analisada a estabilidade térmica do ligante por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 27). O composto apresenta decomposição em 247,3°C (com perda de 5% de massa). Um aumento da temperatura para 315,3°C levou à decomposição total da matéria orgânica.

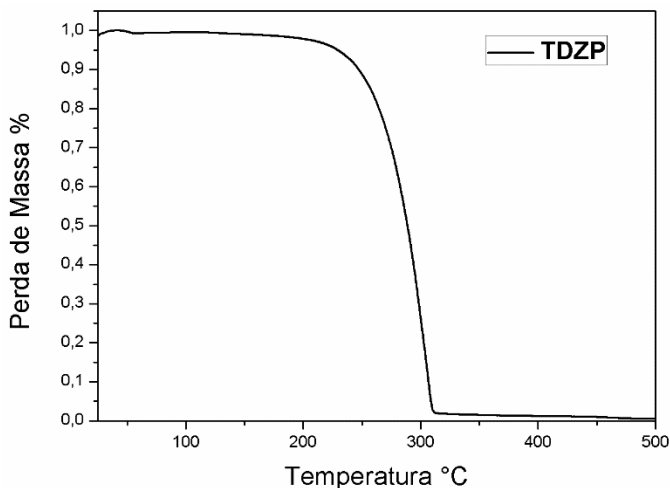


Figura 27. Termograma de TGA do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **5**, obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Entre algumas das análises utilizadas para caracterizar o ligante, pode-se visualizar no espectro de infravermelho (Figura 28) as seguintes bandas: em 3425 cm^{-1} , uma banda com característica de água, devido à provável solvatação por moléculas de água via ligação de hidrogênio; em 3068, 3045 e 3010 cm^{-1} bandas pouco intensas atribuídas aos estiramentos assimétricos C-H aromáticos e em 1632, 1591 e 1552 cm^{-1} estiramentos simétricos C=C e C=N.

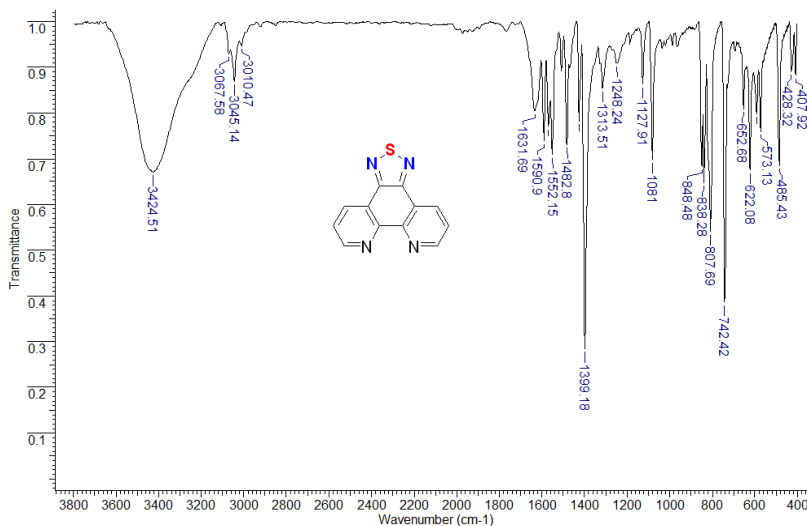


Figura 28. Espectro de IV do [1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, **5**, em KBr.

O espectro de RMN de hidrogênio (Figura 29) é bastante claro e logo se pode compreender o perfil dos hidrogênios do anel fenantrolínico segundo um sistema de spin do tipo ABC: em 9,26 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{ca} = 1,8$ Hz e $J_{cb} = 4,6$ Hz com integração de dois hidrogênios atribuídos aos Hc. Já em 9,04 ppm é possível observar outro duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{ac} = 1,8$ Hz e $J_{ab} = 8,0$ Hz com integral relativa a dois hidrogênios, atribuídos aos hidrogênios Ha. Finalmente, em 7,77 ppm, um duplo dubleto com constantes de acoplamento $J_{bc} = 4,6$ Hz e $J_{ba} = 8,0$ Hz com integral relativa somada para esses sinais corresponde a dois hidrogênios Hb.

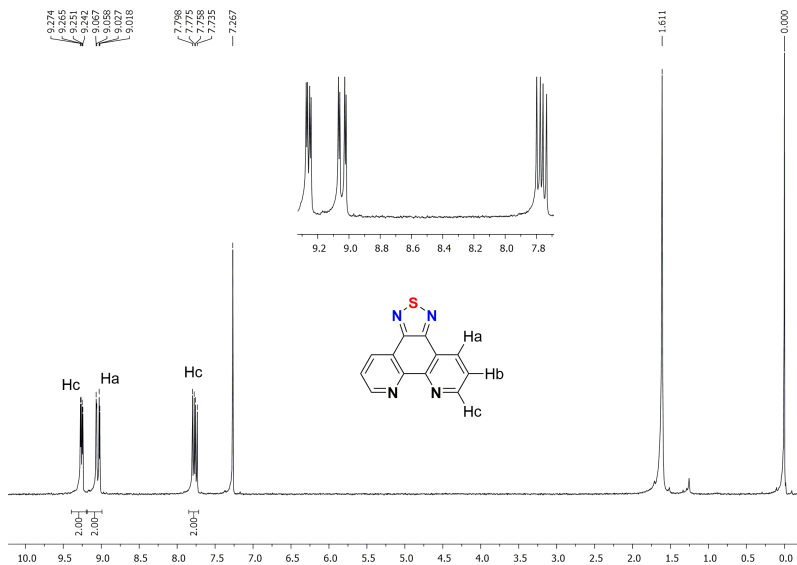


Figura 29. Espectro de RMN ^1H do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **5**, em CDCl_3 a 200 MHz.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 30), por sua vez, observa-se os sinais referentes a todos os carbonos da molécula, totalizando 6 sinais, atribuídos a três carbonos do tipo sp^2 terciários (CH), de maior intensidade, e três carbonos de tipos sp^2 quaternários, de menor intensidade, compreendidos na região entre 120-155 ppm.

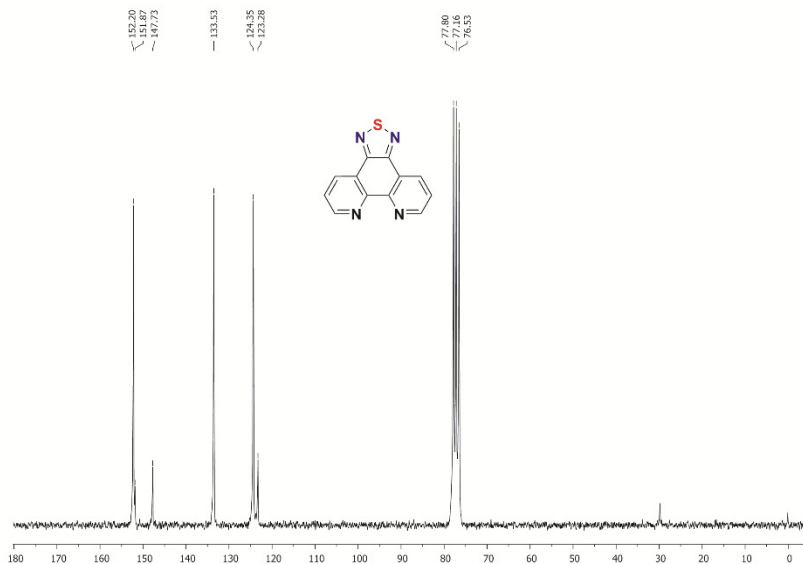


Figura 30. Espectro de RMN ^{13}C do composto [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **5**, em CDCl_3 a 50 MHz.

Finalmente, o TDZP foi analisado por espectroscopia de massas de alta resolução (HRMS) via elétron spray no modo positivo. A massa calculada de $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}+\text{H}]^+$ foi de 239,0386, e a encontrada foi de 239,0386 (Figura 91 e Figura 92, no Apêndice).

2.3.2. SÍNTESE DO LIGANTE CONTENDO SELÊNIO

A síntese do ligante contendo selênio derivado da 1,10-fenantrolina começou recentemente, em 2011, e apenas 5 relatos são encontrados na forma de patente (2) e artigos (3) (Chen *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2012). Como firmado nos objetivos decidiu-se prepará-lo para melhor estudar suas propriedades espectroscópicas e comparar suas características com a de seu análogo com enxofre.

Existem basicamente dois procedimentos na literatura que remetem ao produto desejado. Contudo, após tentar reproduzi-los e apenas obter baixos rendimentos (Li *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2012) ou não (Chen *et al.*, 2013), optou-se por fazer pequenas modificações como, realizar a reação em solução etanólica e purificação por coluna cromatográfica, que conduziram ao produto com segurança em excelente rendimento de 90%.

Para uma solução etanólica da diamina **4** à quente é adicionado gota-a-gota uma solução aquosa de dióxido de selênio na mesma temperatura. À medida que é feita a adição do SeO_2 há uma mudança na cor da solução para um vermelho escuro, que alguns minutos depois (cerca de 30 min) muda para amarelo claro. O acompanhamento por CDD indicou praticamente o término da reação. Deixamos mais 30 minutos para garantir o máximo de rendimento. Depois do tratamento da reação e purificação por coluna cromatográfica, chegou-se a um sólido agulhar de cor de rosa, com 90% de rendimento, correspondendo ao produto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (PhenSe), **6**.

Há uma escassez de dados na literatura no que se diz respeito a uma caracterização mais completa do composto **6**. Para uma atribuição inequívoca da estrutura dos compostos obtidos, os mesmos foram completamente caracterizados por vários métodos disponíveis que serão apresentados a seguir. O composto apresentou ponto de fusão de 292,5-295,5 °C, seguido de decomposição. Esse composto teve sua estabilidade térmica determinada por TGA, sendo que a temperatura encontrada para sua decomposição inicial foi de 285,3 °C (com perda de 5% de massa) (Figura 31). Um aumento da temperatura levou à decomposição total da matéria orgânica em 372,2 °C.

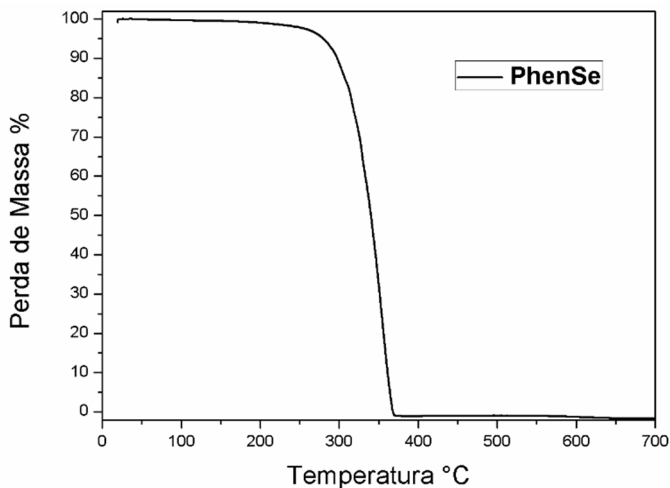


Figura 31. Termograma de TGA do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **6**, obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

O composto **6** foi caracterizado por espectroscopia de IV (Figura 32) exibindo as seguintes bandas: em 3425 cm^{-1} uma banda característica de água devido à provável solvatação por moléculas de água via ligação de hidrogênio; em 3082 , 3039 e 3008 cm^{-1} bandas pouco intensas atribuídas aos estiramentos assimétricos C-H aromáticos e em 1609 , 1515 e 1500 cm^{-1} bandas referentes aos estiramentos simétricos C=C e C=N.

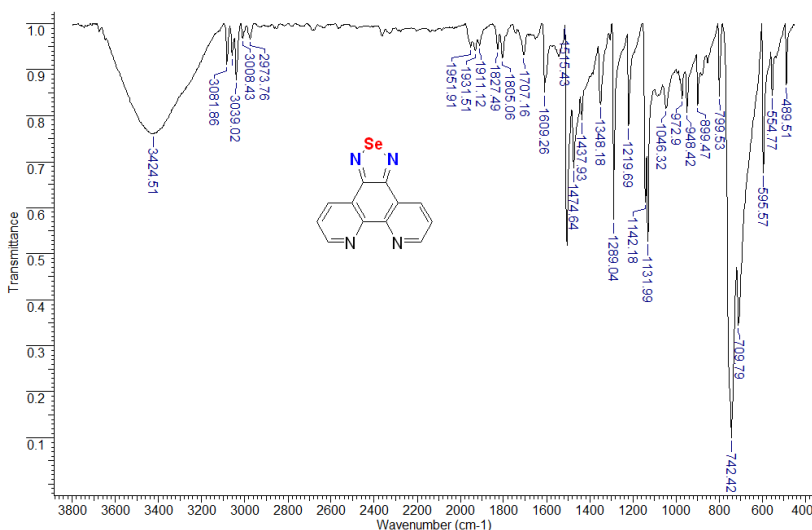


Figura 32. Espectro de IV do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **6**, em KBr.

Agora, discutir-se-á a atribuição dos sinais nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear para o composto **6**. Experimentos de RMN ^1H , ^{13}C e ^{77}Se foram realizados.

No espectro de RMN ^1H em 9,20 ppm encontra-se, segundo um sistema de spin do tipo ABC, o sinal referente ao duplo dubleto com constante de acoplamento $J_{ca} = 1,8\text{ Hz}$ e $J_{cb} = 4,6\text{ Hz}$ com integração de dois hidrogênios atribuídos aos Hc. Adjacente a esse sinal, em 8,99 ppm, outro duplo dubleto com constante de acoplamento $J_{ac} = 1,8\text{ Hz}$ e $J_{ab} = 8,0\text{ Hz}$ com integral relativa a dois hidrogênios atribuídos aos hidrogênios Ha. Finalmente, com constante de acoplamento $J_{bc} = 4,6\text{ Hz}$ e $J_{ba} = 8,0\text{ Hz}$, um duplo dubleto em 7,70 ppm, com integral relativa somada para esses sinais corresponde aos dois hidrogênios Hb.

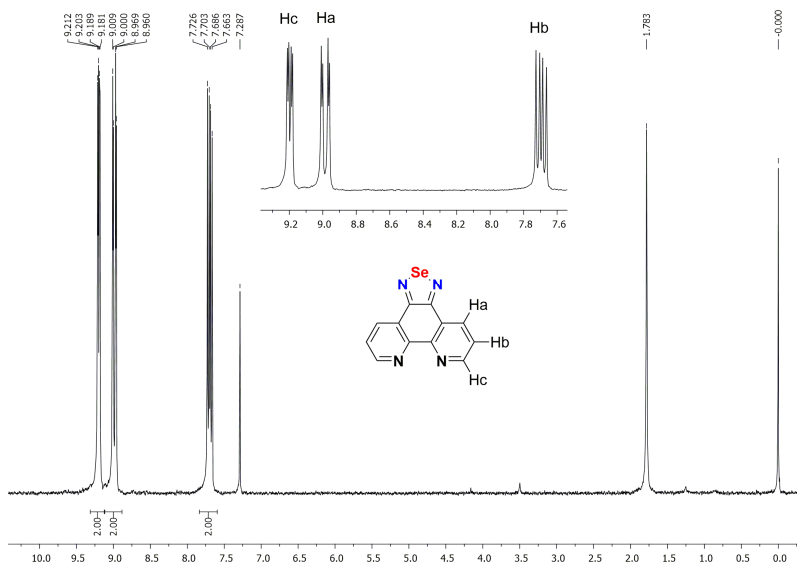


Figura 33. Espectro de RMN ^1H do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **6**, em CDCl_3 a 200 MHz.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 34) é possível observar todos os 6 sinais referentes ao anel fenantrolínico na região compreendida entre 160-120 ppm, conforme o esperado.

No espectro de RMN ^{13}C (Figura 34), por sua vez, observa-se os sinais referentes a todos os carbonos da molécula, totalizando 6 sinais, atribuídos a três carbonos do tipo sp^2 terciários (CH), os de maior intensidade, e três carbonos de tipos sp^2 quaternários, os de menor intensidade, compreendidos na região entre 160-120 ppm.

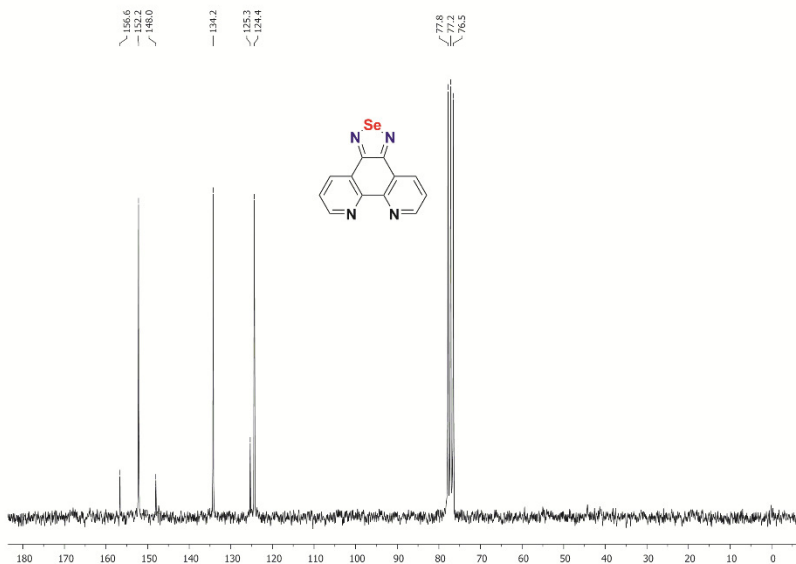


Figura 34. Espectro de RMN ^{13}C do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **6**, em CDCl_3 a 50 MHz.

Para finalizar os experimentos de ressonância magnética nuclear, realizou-se uma análise de Selênio-77 (Figura 35). A faixa espectral desse elemento é de cerca de 3000 ppm e o equipamento foi calibrado com o disseleneto de difenila (464 ppm) como referência interna. Assim, observou-se em 1528,6 ppm um sinal referente ao átomo selênio da estrutura molecular contida no anel 1,2,5-selenodiazol. Esse deslocamento para campo bastante baixo se dá pela distorção da nuvem eletrônica sobre esse átomo causada pelos dois átomos adjacentes de nitrogênio, fazendo que o sinal apareça em uma região onde geralmente são encontradas espécies altamente desblindadas, como as de Se^{+4} .

Por fim, a massa do ligante foi confirmada por espectroscopia de massas de alta resolução (HRMS) via elétron spray no modo positivo. A massa calculada de $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{Se}+\text{H}]^+$ foi de 286,9831, e a encontrada foi de 286,9832 (Figura 93 e Figura 94, no Apêndice).

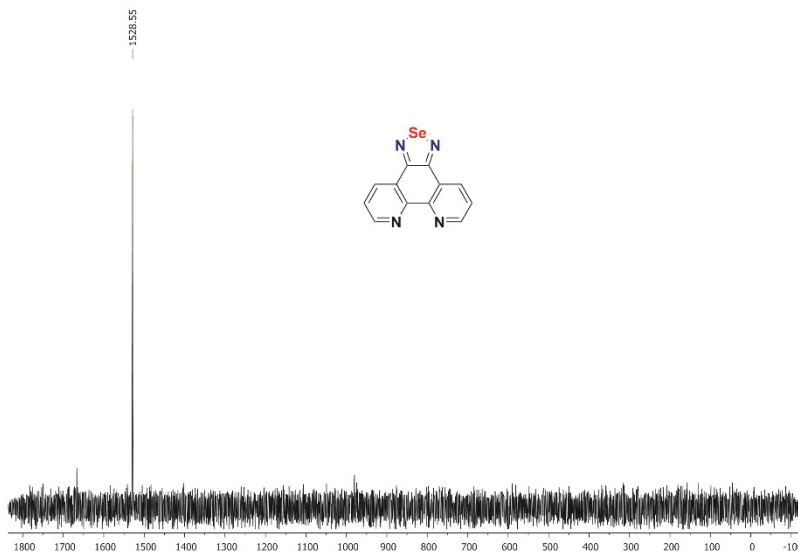


Figura 35. Espectro de RMN ^{77}Se do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **6**, em CDCl_3 a 38,14 MHz.

2.3.3. ESTRUTURA CRISTALINA DO PhenSe

O mono cristal do composto PhenSe foi obtido através de um lento crescimento em clorofórmio, com forma e tamanho ideal para ser analisado por difração de raio-x. A estrutura cristalina do composto obtida a partir da recristalização do aduto em clorofórmio está descrita na Figura 36.

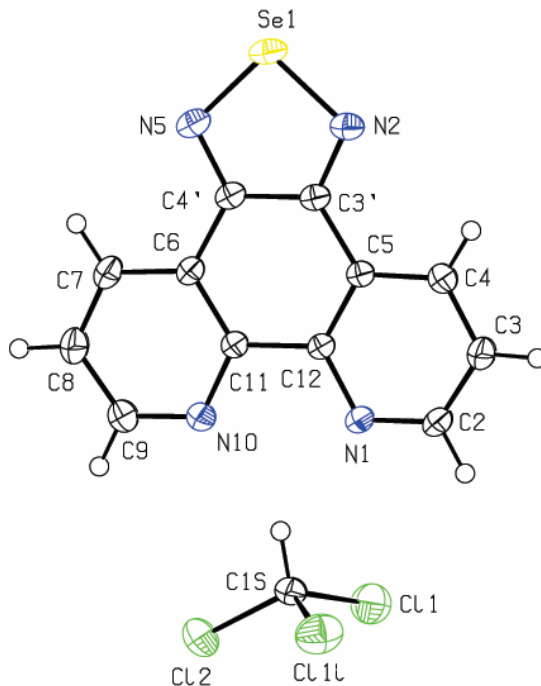


Figura 36. Representação ORTEP da estrutura molecular do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, **6**, solvatada por clorofórmio.

Da mesma forma que seu análogo com enxofre, o composto PhenSe apresenta uma estrutura coplanar, formada por 4 anéis fundidos com um total de 17 átomos, 12 de carbono, 4 de nitrogênio e um de selênio. Sua estrutura altamente planar e seus comprimentos de ligações dão evidências de se tratar de uma estrutura altamente conjugada em seu sistema de 18 elétrons π . Adicionalmente, o par de nitrogênios fenantrolínicos forma um poderoso ligante capaz de coordenar com um grande número de sítios metálicos, podendo assim, ser utilizado no preparo de uma imensa variedade de compostos de coordenação com propriedades distintas.

Similar aos derivados da 1,10-fenantrolina, esses compostos geralmente estão solvatados por moléculas de água via ligação de hidrogênio com seu nitrogênio, como é possível notar nos espectros de RMN de hidrogênio e Infravermelho. Mais especificamente, formam ligação de hidrogênio bifurcada (Rozas, Alkorta e Elguero, 1998) com o

clorofórmio (Hu *et al.*, 2011; Keniley *et al.*, 2010), como apresentado na Figura 37 abaixo.

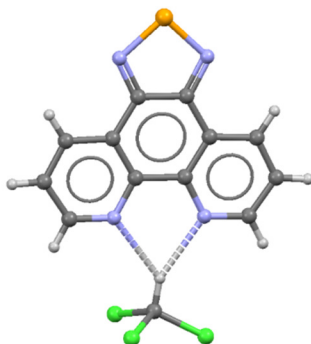


Figura 37. Ligação de hidrogênio bifurcada entre o composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, **6**, e solvente, CHCl_3 .

Além disso, essa molécula é uma estrutura cristalina bem ordenada a qual é estabilizada por fortes interações intermoleculares do tipo π,π -stacking entre o anel central (C11, C12, C5, C3', C4', C6) de moléculas vizinhas (Figura 38) levando a um empilhamento de moléculas. Por fim, foi calculada a distância centroide-centroide, que foi de 3,516 Å, com um ângulo de escorregamento de 17,98°.

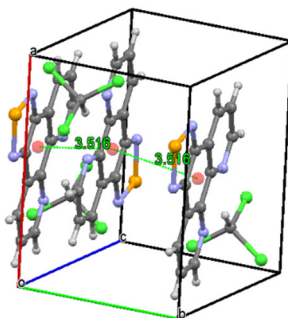


Figura 38. Perspectiva das interações π,π -stacking observada para o composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, **6**.

Na Tabela 3 estão representados alguns comprimentos e ângulos de ligação do ligante PhenSe, **6**.

Pode ser observado que os comprimentos de ligação entre os átomos de N e Se (1,7852 e 1,7880 Å) são maiores que os encontrados para o ligante com enxofre, N-S (1,621 e 1,6222 Å).

Tabela 3. Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados de ligação do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, **6**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C(2)-N(1)	1,328(2)	N(1)-C(2)-C(3)	123,95(15)
C(12)-N(1)	1,3486(18)	N(1)-C(12)-C(11)	117,20(13)
C(9)-N(10)	1,331(2)	N(10)-C(9)-C(8)	124,00(16)
C(11)-N(10)	1,3520(19)	N(10)-C(11)-C(12)	116,97(13)
Se(1)-N(2)	1,7852(15)	N(2)-Se(1)-N(5)	94,38(6)
Se(1)-N(5)	1,7880(16)	C(3')-N(2)-Se(1)	106,55(11)
C(3')-N(2)	1,322(2)	C(4')-N(5)-Se(1)	106,27(11)
C(4')-N(5)	1,3261(19)	N(2)-C(3')-C(4')	116,38(14)
C(3')-C(4')	1,444(2)	N(5)-C(4')-C(3')	116,42(14)

Os dados cristalográficos do composto **6** obtidos por raio-X, bem como os principais comprimentos de ligação e ângulos entre os átomos que constituem a estrutura acima estão nas Tabela 18 e Tabela 19, no Apêndice.

2.3.4. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

A fim de conhecer as propriedades ópticas dos ligantes contendo os calcogênios enxofre e selênio e compará-las com a 1,10-fenantrolina foram realizados experimentos de absorção UV-Vis e emissão desses compostos em solução de etanol à temperatura ambiente.

Como esperado, no espectro de absorção (Figura 39) da 1,10-fenantrolina pode-se observar duas bandas, uma em 230 nm ($\epsilon = 46.388 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e outra em 263 nm ($\epsilon = 30.276 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

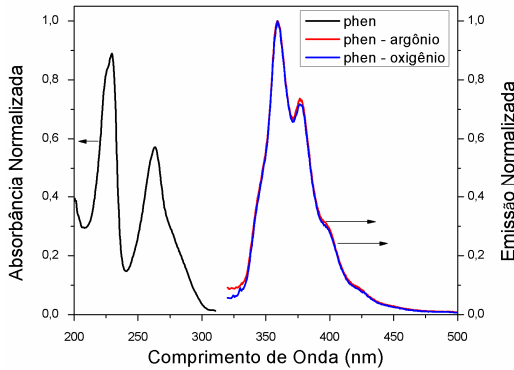


Figura 39. Espectro de absorção e emissão de uma solução etanólica de Phen à temperatura ambiente.

Já no espectro de absorção (Figura 40) do composto TDZP pode ser verificada uma banda intensa em 237 nm ($\epsilon = 25.193 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e outras duas bandas localizadas em 288 nm ($\epsilon = 12.263 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 328 nm ($\epsilon = 9.912 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), respectivamente.

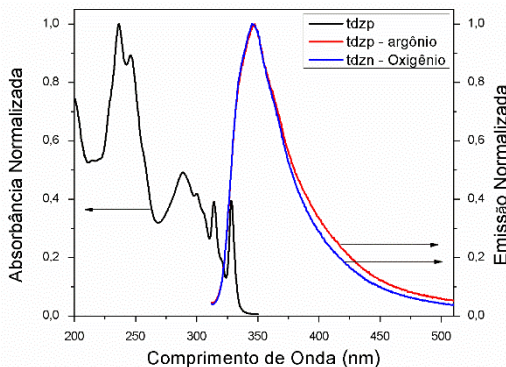


Figura 40. Espectro de absorção e emissão de uma solução etanólica de TDZP à temperatura ambiente.

Por fim, o ligante contendo selênio apresentou uma banda intensas (Figura 41) em 243 nm ($\epsilon = 34.688 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e outras duas centradas em 297 nm ($\epsilon = 14.142 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 350 nm ($\epsilon = 19.753 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), respectivamente. Em particular, nessa última banda é possível observar uma resolução vibracional significativa. As bandas correlacionadas com as menores energias de absorção dos ligantes são atribuídas às transições do tipo $\pi-\pi^*$. Ainda, pode-se observar que o PhenSe possui sua banda de

absorção menos energética mais deslocada para o vermelho do que para os compostos TDZP e Phen.

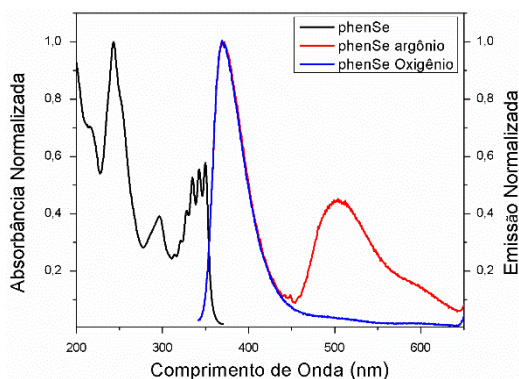


Figura 41. Espectro de absorção e emissão de uma solução etanólica de PhenSe à temperatura ambiente.

Adicionalmente, utilizou-se o espectro de absorção UV-Vis para calcular (Hellström *et al.*, 2009) os valores de energia de *bandgap* óptico. Assim, o ligante com selênio apresentou o menor valor de *bandgap* óptico (3,43 eV), seguindo do TDZP (3,69 eV) e Phen (4,10 eV), como esperado.

Os experimentos da emissão foram conduzidos com a intenção de observar o comportamento das bandas de emissão sob atmosfera inerte (argônio) e sob efeito do oxigênio.

Quando o experimento foi realizado saturando a solução com argônio, o ligante contendo selênio, PhenSe, apresentou duas bandas de emissão (excitando em 330 nm): uma na região do ultravioleta (λ_{\max} 370 nm) e a outra deslocada para o visível (λ_{\max} 504 nm) (Figura 41). Quando a solução foi saturada com oxigênio, notou-se o desaparecimento de quase toda a segunda banda. Esse comportamento é típico de “quenching” do estado tripleto pelo oxigênio molecular (Garner e Wilkinson, 1977). Por outro lado, não houve mudança significativa entre as bandas de emissão dos ligantes Phen e TDZP quando realizadas sob oxigênio. Ambos exibiram suas bandas de emissão na região do ultravioleta, o TDZP com λ_{\max} 347 nm (excitando em 300 nm) (Figura 40) e Phen em λ_{\max} 359 nm (excitando em 280 nm) (Figura 39).

Assim, decidiu-se investigar melhor o fenômeno ocorrido com o composto PhenSe através do estudo de tempo de vida e simulações teóricas, para confirmar se a banda de emissão no visível seria proveniente de um decaimento do estado tripleto para o estado

fundamental. O tempo de vida (τ) de um fluoróforo é a média de tempo que ele passa no seu estado excitado antes de retorna ao estado fundamental. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência resolvida no tempo para determinar o tempo de vida dos estados singletos dos ligantes em solução de etanol saturadas com argônio (Tabela 4). Não há diferença significativa entre os tempos de vida dos estados singleto do TDZP e PhenSe em relação à 1,10-fenantrolina, os quais giram em torno de 5 ns. Esses valores são considerados baixos e estão próximos da faixa de “erro” do equipamento, pois a fonte de emissão tem um tempo de vida na ordem de 2-3 ns.

Em seguida, foram feitas medidas das mesmas amostras no Flash-fotólise, com a intenção de detectar um tempo de vida superior para o ligante de selênio que justificasse o aparecimento da banda de emissão de menor energia. Observou-se claramente a formação de uma espécie não fluorescente, com tempo de vida em torno de 2,5 μ s apenas para o PhenSe. Essas espécies têm um tempo de vida e deslocamento para o vermelho do máximo de emissão que são bastante coerentes com a presença de espécies no estado tripleto. Também foi realizado o experimento com a solução deste ligante saturado com oxigênio, mas nenhum resultado foi obtido. As amostras foram irradiadas no equipamento em 355 nm com pulso de 5 ns com 15 mJ de energia. Essa energia poderia fragmentar a estrutura molecular, tornando necessário uma varredura UV-Vis logo após o ensaio para confirmar, através do perfil do espectro de absorção, que a molécula se mantinha intacta, isto é, exibindo o mesmo perfil da Figura 41.

Tabela 4. Tempo de vida do estado singleto e tripleto das soluções dos ligantes saturadas com argônio.

Compostos	Excitação	Emissão	Fluorescência	Fosforescência ^a
	λ / nm	λ / nm	τ_s / ns	τ_t / μ s
Phen	280	355	4,6	–
TDZP	320	340	4,9	–
PhenSe	355	355	5,9	2,5

^a – Laser 355 nm

Posteriormente, foi possível avaliar o rendimento quântico dos compostos, onde optou-se pela 1,10-fenantrolina como padrão de emissão. A Phen sem modificações químicas apresenta fraca emissão, com rendimento quântico de 0,004 (Bandyopadhyay e Harriman, 1977) em etanol à temperatura ambiente, e os derivados aqui preparados também exibiram fraca emissão nas mesmas condições experimentais.

Os dois ligantes apresentaram rendimentos quânticos similares aos da fenantrolina: 0,0054 para o TDZP e 0,0037 para o PhenSe. É importante ressaltar que esses valores são relativamente baixos quando comparados com os outros materiais fluorescentes comuns.

2.3.5. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica para os ligantes TDZP e PhenSe para determinar seus parâmetros eletroquímicos e utilizá-los na determinação do HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia), LUMO (orbital molecular não ocupado de mais baixa energia). As medidas foram realizadas em solução de DMSO contendo 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutiamônio, TBAPF₆, sob atmosfera inerte (argônio) e à temperatura ambiente. Os voltamogramas foram obtidos em velocidades variadas (50 – 200 mV.s⁻¹) para cada ligante e o perfil de redução e oxidação se reproduzem em cada varredura, o que indica que esses compostos são eletroquimicamente estáveis (Figura 42.).

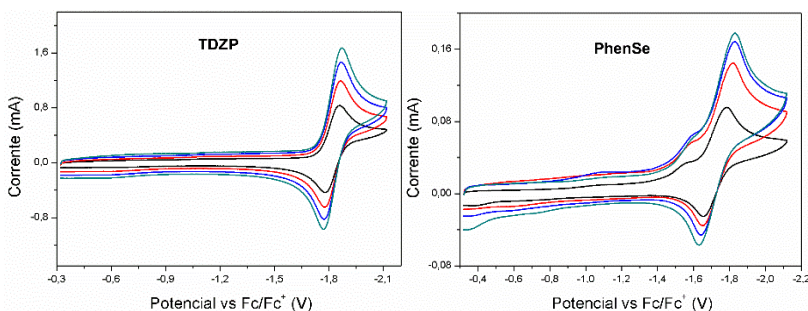


Figura 42. Voltamogramas cíclicos do TDZP (esquerda) e PhenSe (direita) em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura: 50 - 200 mV.s⁻¹. Eletrodo suporte: 0,1 mol.L⁻¹ n-Bu₄NPF₆. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar).

Os voltamogramas cíclicos dos ligantes à temperatura ambiente, sob atmosfera inerte, com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹ vs Fc/Fc⁺, foram utilizados para calcular os parâmetros eletroquímicos (Figura 43). Para o ligante TDZP é observado uma redução quase-reversível com potencial de meia onda ($E_{1/2}$) de -1,82 V. Da mesma forma, para o ligante com selênio observa-se apenas uma redução quase-reversível com $E_{1/2}$ de -1,74 V.

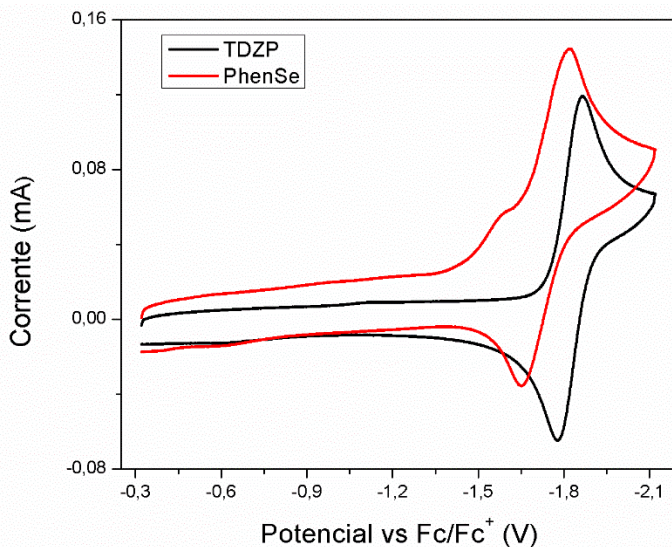


Figura 43. Voltamogramas cíclicos do TDZP e Phense em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura de 100 mV.s^{-1} . Eletrodo suporte: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ n-Bu₄NPF₆. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar).

Os dados eletroquímicos podem ser melhor visualizados na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades eletroquímicas dos ligantes TDZP e Phense a 100 mV.s^{-1} vs Fc/Fc⁺.

Ligantes	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	E _{1/2} ^a (V)	E _{ox.} (V)	E _{red.} ^b (V)
TDZP	-1,86	-1,78	-1,82	-	-1,82
Phense	-1,82	-1,65	-1,74	-	-1,74

E_{pa}: potencial do pico anódico; E_{pc}: potencial do pico catódico; E_{1/2}: potencial de meia onda; E_{ox.}: potencial de oxidação; E_{red.}: potencial de redução.

^a Calculado utilizando a equação $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

^b Calculado a partir do potencial de meia onda de redução vs Fc/Fc⁺.

Para os cálculos do potencial de oxidação (E_{ox.}) e (E_{red.}) foram utilizados os potenciais de meia-onda (E_{1/2}) do primeiro processo de oxidação e de redução vs Fc/Fc⁺, respectivamente. O valor de energia do HOMO foi calculado por $\text{HOMO} = - (4,8 + (E_{ox.}))$ e LUMO por $\text{LUMO} = - (4,8 + (E_{red.}))$ (Seguy *et al.*, 2001). A diferença de energia entre os dois

estados, *bandgap*, foi calculado pela equação $bandgap = - |HOMO - LUMO|$

Com os dados da tabela 5 foi possível estimar o valor da energia do HOMO, LUMO e *bandgap* dos três compostos (Tabela 6).

Tabela 6. Dados ópticos dos compostos.

Compostos	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	<i>Bandgap</i> ^c
Phen	- 8,35 ^d	-4,25 ^e	4,10
TDZP	- 6,67	-2,98	3,69
PhenSe	- 6,49	- 3,06	3,43

^a Calculado pela subtração do nível do LUMO da energia do *bandgap*;

^b Calculado utilizando a equação $LUMO = - (4,8 + (E_{red.}))$;

^c Determinados pelos espectros de absorção das soluções;

^d Energia de ionização (Dolgounitcheva, Zakrzewski e Ortiz, 1997);

^e Calculado pela subtração do nível do HOMO da energia do *bandgap* óptico;

2.3.6. ESTUDOS TEÓRICOS

A fim de complementar o estudo do efeito dos calcogênios sob a fenantrolina realizaram-se estudos por cálculos computacionais.

Na Figura 44 pode-se observar que todos os orbitais de fronteira perto do HOMO e perto do LUMO são do tipo π , e ainda apresentam a simetria de cada orbital no grupo C_{2v} .

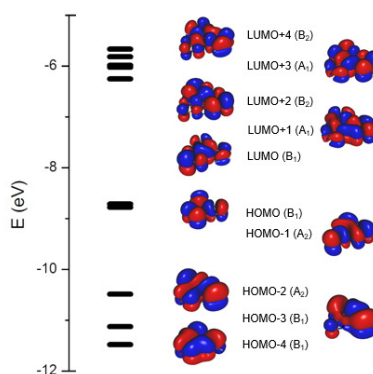


Figura 44. Orbitais moleculares do PhenSe, do HOMO-4 até LUMO+4 por SA-CASSCF(10,10) que fazem parte do sistema π desta molécula. O gráfico foi gerado usando o software Gabedit (Allouche, 2011).

Foram utilizados dois tipos de cálculos computacionais (Cramer, 2014) distintos para a simulação dos espectros de absorção dos ligantes: TDDFT e CASSCF. TDDFT é um cálculo mais simples feito a partir de considerações da variação de densidade eletrônica em função do tempo. Já o CASSCF é um cálculo mais complexo que se baseia na função de onda completa dos elétrons. Os dois cálculos levam a resultados bastante similares e são capazes de simular os espectros obtidos empiricamente dos ligantes, além de atribuir as simetrias para cada transição eletrônica (Figura 45).

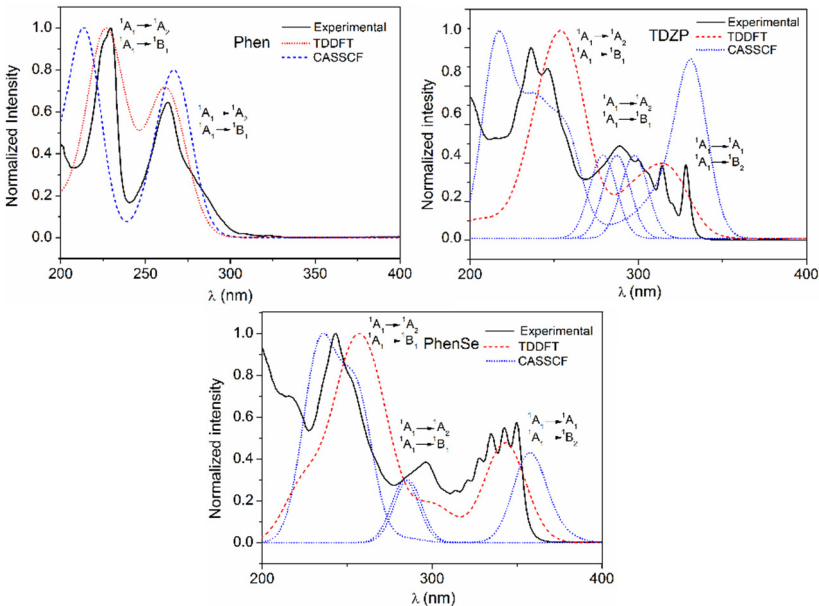


Figura 45. Espectro de absorção experimental e calculado (ajuste de $-0,355$ eV nas transições para o etanol). A simetria dos orbitais foi retirada do SA-CASSCF(10,10). A intensidade das bandas de energia intermediária (~ 280 nm) do TDZP e PhenSe foram ajustadas para coincidirem com os valores experimentais.

A Tabela 7 apresenta os elementos de matriz do acoplamento spin-órbita para os ligantes. É importante salientar, conforme apresentado na primeira linha da tabela, que o acoplamento spin-órbita entre o estado singleto S1 e tripleto T1 para o PhenSe é 1100 vezes maior do que a 1,10-fenantrolina e quase 40 vezes maior que o ligante com enxofre. Esse acoplamento é responsável pela passagem do estado singleto para o

triplete, possibilitando o aparecimento da fosforescência. Em outro exemplo, apresentado na linha três da tabela, verifica-se que o acoplamento spin-órbita entre o estado tripleto de menor energia (T1) para o estado fundamental de menor energia (S0) é 350 vezes maior para o ligante com selênio do que a Phen e TDZP. Resumidamente, a probabilidade que o composto PhenSe tenha uma transição proibida desse tipo é muito maior do que para os outros ligantes.

Tabela 7. Elementos selecionados da matriz spin-órbita para os ligantes em cm^{-1} .

Elemento da Matriz	Phen	TDZP	PhenSe
$ H_{S1-T1} $	0,01	0,28	11
$ H_{S1-T2} $	0,03	0,00	57
$ H_{T1-S0} $	0,28	0,27	102
$ H_{T2-S0} $	0,15	0,20	42
$ H_{T2-T1} $	0,12	0,39	47
Média	0,12	0,23	51,8

2.3.7. EXPERIMENTO DE FOTOCORRENTE

A existência de um estado excitado tripleto apenas para PhenSe, o qual foi demonstrado pelos cálculos teóricos por estar relacionado a seu forte acoplamento spin-órbita, com um tempo de vida de três ordens de magnitude maior do que o estado de singleto também presente nos ligantes Phen e TDZP, sugere que o ligante contendo selênio também poderia apresentar melhores propriedades fotovoltaicas.

A Figura 46 representa a resposta de fotocorrente de uma matriz PVK dopada com os ligantes investigados no escuro e sob iluminação com uma lâmpada de xenônio. Os filmes de PVK, PVK: TDZP e PVK: Phen apresentaram praticamente a mesma corrente com a luz, o que significa que os ligantes TDZP e Phen não produzem uma melhoria significativa sobre a fotocorrente. Por outro lado, PVK: PhenSe dobrou o valor de corrente para a mesma concentração (80:20), e este valor é intensamente melhorado pelo aumento da concentração de PhenSe na matriz PVK (70:30).

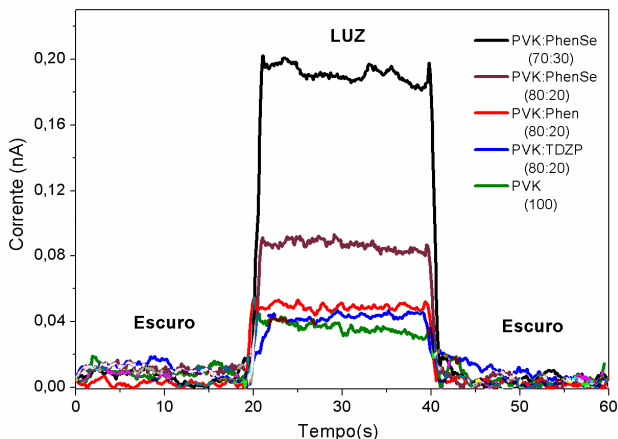


Figura 46. Fotocorrente de uma matriz PVK dopada com os ligantes no escuro e sob iluminação com uma lâmpada de Xênon de tensão externa zero. Um filme com 100% de PVK também foi medido para comparação.

2.4. CONCLUSÕES

Foi aprimorada a metodologia para o preparo do ligante com selênio [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina em excelente rendimento de 90%.

Posteriormente, uma análise comparativa detalhada das propriedades fotofísicas e teóricas de todos os ligantes mostrou que estes compostos apresentam fluorescência (decaimento radioativo $S_1 \rightarrow S_0$) na região do ultravioleta, mas apenas o PhenSe exibiu fosforescência na região do visível sob atmosfera de argônio, à temperatura ambiente.

O tempo de vida do estado excitado tripleto observado somente para o ligante com selênio é 500 vezes maior do que o estado singleto observado para os demais compostos.

Os cálculos teóricos foram capazes de confirmar que o surgimento de fosforescência para o PhenSe está relacionado com o efeito do átomo pesado dado pelo acoplamento spin-órbita.

Finalmente, foi demonstrado que esse conjunto de propriedades particulares do PhenSe culminaram em uma melhor resposta no experimento de fotocorrente, o que sugere que esse ligante seja um forte promissor em aplicações fotovoltaicas e OLED.

Capítulo 3

Complexo de Európio

3.1. INTRODUÇÃO

As Terras Raras, elementos químicos com número atômico variando de 58 (Cério) a 71 (Lutécio), são os primeiros da tabela periódica a ter elétrons ocupando uma subcamada f , no caso $4f$. O termo “terra raras” para os lantanídeos foi empregado devido à sua descoberta tardia na Suécia no final do século XVIII, contudo o termo não é tão bem empregado, pois são considerados abundantes quando comparados a outros elementos mais raros. Os lantanídeos apresentam configuração eletrônica fundamental $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ conforme a Tabela 8.

Tabela 8. Configuração eletrônica dos lantanídeos.

Elementos	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica M^{3+}	Estados de oxidação
Lantânio	La	$[Xe] 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^0$	+III
Cério	Ce	$[Xe]4f^2 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^1$	+III +IV
Praseodímio	Pr	$[Xe] 4f^4 6s^2$	$[Xe] 4f^2$	+II +III
Neodímio	Nd	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^3$	+II +III
Promécio	Pm	$[Xe] 4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^4$	+II +III
Samário	Sm	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$	+II +III
Európio	Eu	$[Xe] 4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$	+III
Gadolínio	Gd	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$	+III
Térbio	Tb	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe] 4f^8$	+III +IV
Disprósio	Dy	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe] 4f^9$	+III +IV
Hólmio	Ho	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$	+III
Érbio	Er	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$	+III
Túlio	Tm	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$	+II +III
Ítérbio	Yb	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$	+II +III
Lutécio	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$	+III

Apesar da presença de três elétrons nas camadas mais externas, ao longo da série ocorre o preenchimento dos orbitais $4f$, o que resulta em uma contração do raio iônico ao longo da série, conhecida como contração lantanídica. A subcamada $4f$ é blindada pelas subcamadas cheias $5s^2$ e $5p^6$, e como importante consequência, não participa das ligações, ocorrendo apenas um pequeno envolvimento com os orbitais dos ligantes, sendo que a banda de absorção não varia com a natureza do ligante coordenado (Biju *et al.*, 2006). Dessa forma, interações com átomos vizinhos tendem a ser predominantemente iônicas.

Os lantanídeos são classificados como ácidos duros e reagem preferencialmente com base do mesmo tipo, especialmente aquelas com oxigênio > nitrogênio > enxofre como átomos doadores (Binnemans, 2009).

As emissões de cores se devem às transições intraconfiguracionais $f-f$ e constituem um espectro de linhas finas que são de baixa intensidade, pois são proibidas (regra de Laporte), de forma que a absorção direta de radiação pelo íon torna-se inviável para fins luminescentes. Um artifício que é utilizado é a excitação de ligantes orgânicos que absorvam luz na região do ultravioleta e que consigam transferir energia para o centro metálico, que fluoresce com intensidade. Isso é conhecido como efeito “antena” e foi primeiramente observado por Weismann em 1942.

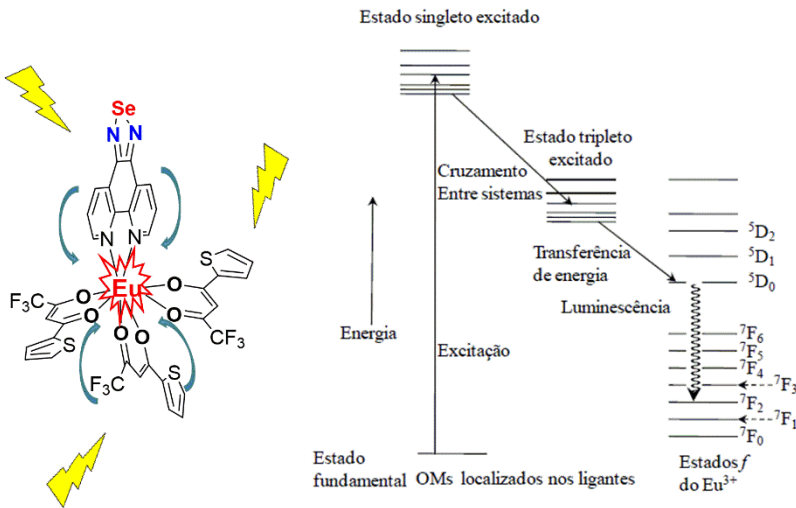


Figura 47. Diagrama de níveis de energia mostrando o efeito antena para o íon Eu(III). Figura adaptada de Conte, 2009.

A eficiência da excitação indireta do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química dos ligantes coordenados. No diagrama apresentado na Figura 47 pode-se observar que esse processo envolve inicialmente a excitação de um elétron do ligante para o estado excitado singleto. O estado excitado singleto relaxa rapidamente para um estado vibracional de menor energia, e através de um cruzamento intersistema, pode passar para um estado tripleto de menor energia, o qual ocorre transferência de energia para um dos orbitais localizados do íon

lantânido. Finalmente, é observada a fluorescência, se há relaxação desse estado excitado do metal para um estado de menor energia ou estado fundamental, seguida de emissão de fótons (Jones e Vargas, 2002; Zhang *et al.*, 2006).

3.2. OBJETIVOS

Em 2008 foi informado o primeiro complexo de terras raras, Eu(III), contendo o ligante TDZP (Gallardo *et al.*, 2008). O composto emite a cor vermelha tanto em solução quanto em filme, além de apresentar um bom desempenho eletroluminescente. Levando em conta o interesse em preparar novos compostos com propriedades luminescentes interessantes, os objetivos deste capítulo foram:

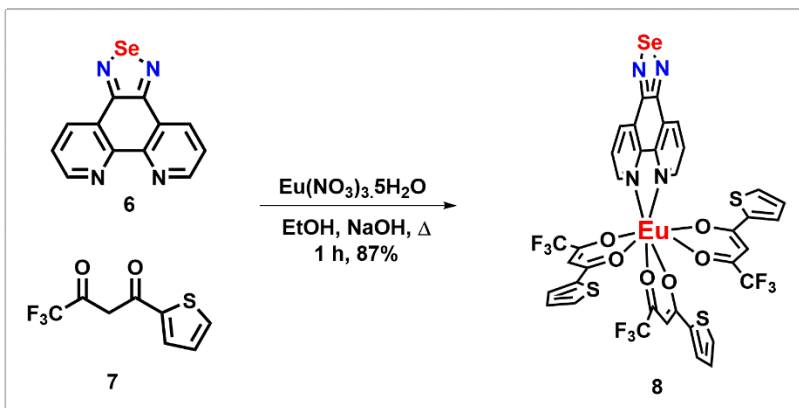
- Sintetizar e caracterizar o complexo de Eu (III) contendo o ligante PhenSe baseado no complexo análogo com enxofre;
- Realizar caracterização estrutural de cada intermediário e produto final, através de análises de IV, RMN de ^1H e ^{13}C , ponto de fusão, espectrometria de massas e raio-X
- Estudar as propriedades térmicas através de análises de TGA;
- Estudar as propriedades ópticas dos materiais, através de medidas espectrométricas de absorção no UV-Vis, espectroscopia de emissão e propriedades eletroquímicas através de voltametria cíclica;

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE EURÓPIO

Iniciou-se os estudos com a exploração do potencial do ligante PhenSe na formação de complexos com íons lantanídeos, a começar pelo Eu^{3+} . Tentou-se preparar esse composto pela metodologia já empregada no grupo de pesquisa (Gallardo *et al.*, 2008), contudo não foi obtido o produto desejado. Foram feitas pequenas modificações, como o uso do

nitrato no lugar do cloreto de európio, que culminaram no produto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8** (Esquema 3)



Esquema 3. Síntese do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**.

Efetivamente, o composto **8** foi preparado adicionando o ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (PhenSe), um equivalente, a uma solução etanólica contendo 3 equivalentes de TTA (Tenoiltrifluoroacetona), previamente neutralizada com hidróxido de sódio. Posteriormente, adicionou-se, gota-a-gota, uma solução contendo o nitrato de európio pentaidratado, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, fornecendo o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**, na forma de um sólido branco.

O complexo de európio, **8**, foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), espectroscopia de infravermelho (IV), análise termogravimétrica, por espectroscopia de massa de alta resolução (HRMS) e raio-X.

No espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ (Figura 48) é possível identificar claramente dois sistemas de spins do tipo ABX e ABC para o ligante PhenSe e TTA, respectivamente. Assim sendo, em 11,92 ppm observou-se um singlete largo que pode ser atribuído aos hidrogênios H_b do anel fenantrolínico, o qual deveria aparecer como um dubleto, com integração correspondente a dois hidrogênios. Em seguida, localizado em 11,15 ppm, um dubleto com constante de acoplamento de $J_{\text{ax}} = 7,6$ Hz e integral de dois hidrogênios (H_a). Já em 8,96 ppm pode-se visualizar um duplo dubleto com constantes de acoplamento de $J_{\text{xb}} = 1,4$ e $J_{\text{xa}} = 7,4$ Hz, com integração para dois hidrogênios (H_x). É importante observar que esses hidrogênios

foram deslocados para campo mais baixo (Hb e Ha) e campo mais alto (Hx), quando comparado com o ligante na forma livre (Figura 33).

Para o sistema ABC do TTA, os sinais dos hidrogênios do tiofeno estão atribuídos entre 6-7 ppm. Centrado em 6,96 ppm observa-se um dubleto com $J_{ab} = 5,0$ Hz e integral relativa a 3 hidrogênio, atribuídos aos Ha. Adjacente a este, em 6,49 ppm, observou-se um tripleto com integração de 3 hidrogênios, atribuídos aos Hc. Finalmente, em 6,12 ppm verificou-se um dubleto, com $J = 3,4$ Hz, e integração de 3 hidrogênios, atribuídos aos Hb. Os hidrogênios tiofênicos tiveram um leve deslocamento para campo mais alto quando comparado aos valores que geralmente são encontrados, 7-8 ppm. Já o hidrogênio alfa aos grupos carbonílicos, situado na forma de um singlete em 2,91 ppm, com integral relativa a três hidrogênios (Ha), teve um grande deslocamento para campo alto comparado com valor que geralmente é encontra (entorno de 6,50 ppm) no ligante não coordenado.

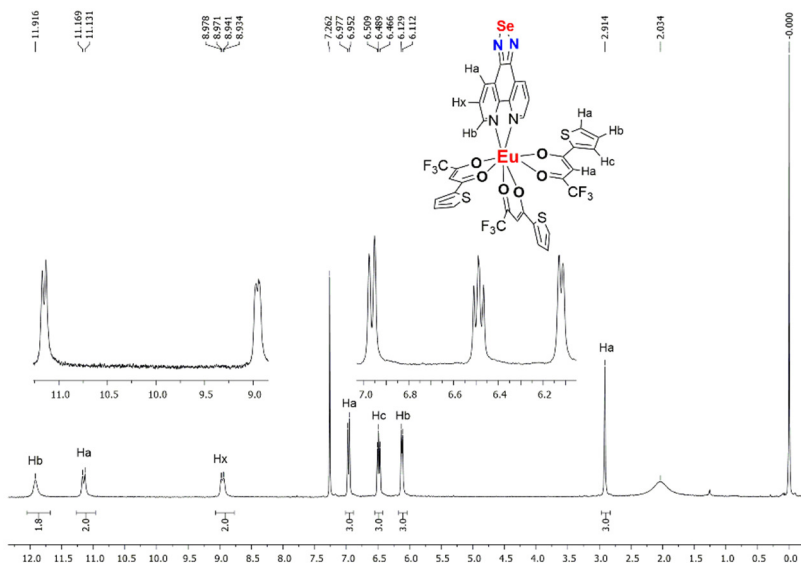


Figura 48. Espectro de RMN ¹H do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, em CDCl₃ a 200 MHz.

Através da análise de espectroscopia de IV (Figura 49) foi possível caracterizar as seguintes bandas que indicam a formação do complexo: a frequência do estiramento carbonílico do TTA (forma livre, Figura 88, Apêndice), em 1652 cm⁻¹, foi deslocada para comprimento de onda menor

(Binnemans, 2005) no complexo, 1601 cm^{-1} , indicando que o oxigênio do sistema carbonílico está coordenado com o íon európio. Ainda, um deslocamento da banda de estiramento C=N (1591 cm^{-1} , Figura 28) do anel piridínico do PhenSe para 1538 cm^{-1} também indicam o envolvimento desse ligante com o centro metálico.

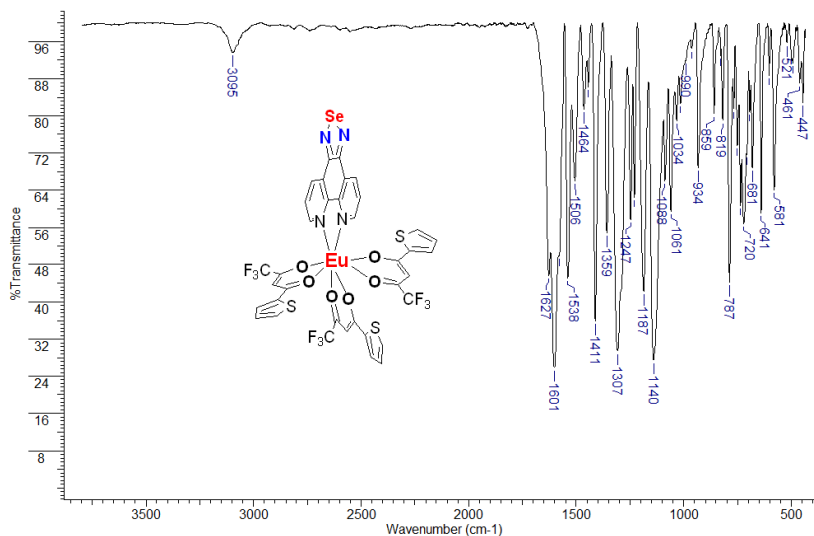


Figura 49. Espectro de IV do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**, em KBr.

Também foi analisada a estabilidade térmica do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 50). O composto **8** apresenta decomposição em $284,7^\circ\text{C}$ (com perda de 5% de massa). Um aumento da temperatura para $651,5^\circ\text{C}$ levou à decomposição total da matéria orgânica, restando 6,6% de resíduo.

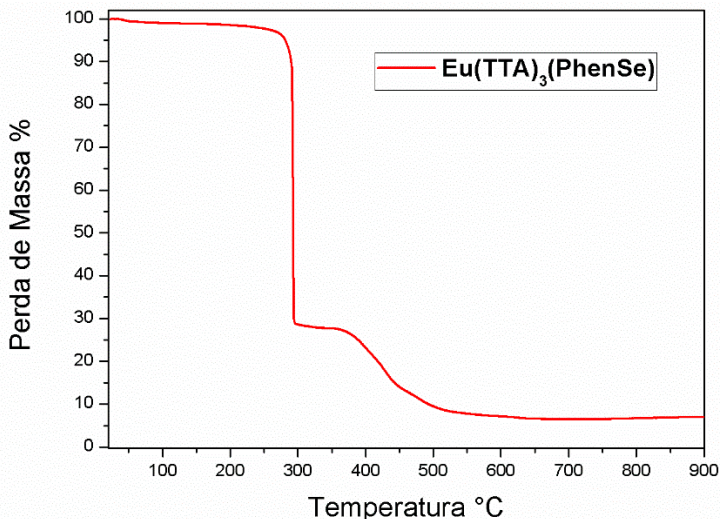


Figura 50. Termograma de TGA do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Ainda, o complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)] foi analisado por espectroscopia de massa de alta resolução (HRMS) via elétron spray no modo positivo. A massa calculada de [C₃₆H₁₈EuF₉N₄O₆S₃Se+Na]⁺ foi de 1122,8503, e a encontrada foi de 1122,8495 (Figura 95 e Figura 96, no Apêndice).

Por fim, através de um lento crescimento em acetonitrila foram obtidos monocristais com tamanho adequado para análise por difração de raio-X do complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)]. A estrutura cristalina do composto está representada na Figura 51.

O complexo cristalizou no sistema ortorrômbico, sendo que a geometria em torno do centro metálico pode ser descrita como quadrado-antiprismático. Os dois planos deste sistema são formados pelos átomos O3/O4/O1/O2 e N1/N10/O5/O6.

O comprimento médio da ligação entre o átomo de európio e nitrogênio (Eu-N) do ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina foi de 2,605 Å. Esse comprimento está de acordo com os comprimentos encontrados na literatura (Bellusci *et al.*, 2005) de derivados da 1,10-fenantrolina nas posições 5 e 6 do anel fenantrolínico. O resultado é um alongamento da ligação N-Eu em relação aos valores encontrados para a 1,10-fenantrolina não substituída (Biju *et al.*, 2006). O ângulo formado entre os átomos de nitrogênio e o íon európio foi de 62,61°.

O comprimento médio encontrado para as ligações O-Eu foi de 2,365 Å, o que é bastante semelhante ao comprimento exibido pelo complexo análogo contendo enxofre, 2,369 Å (Conte, 2009).

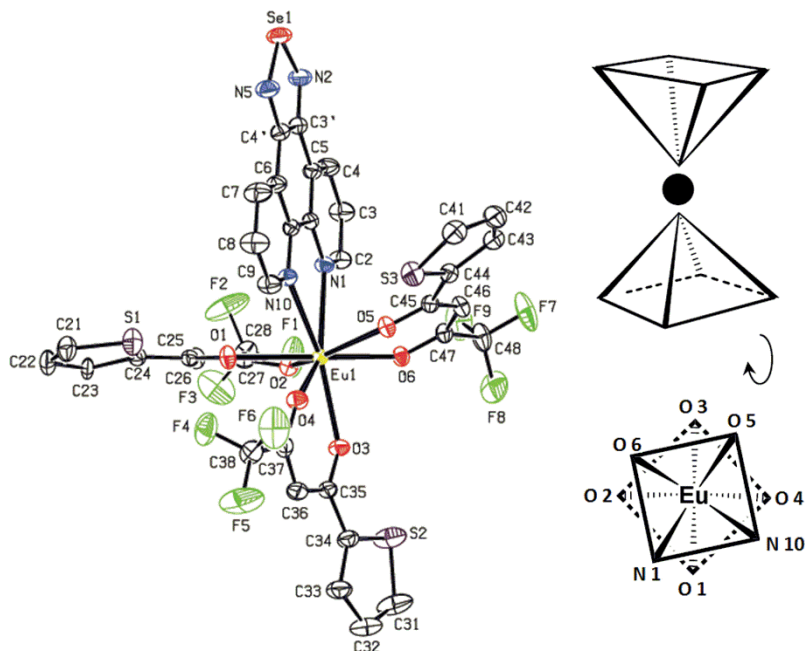


Figura 51. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**.

Os comprimentos e ângulos das ligações entre os nitrogênios quelantes, N(1) e N(10), e seus carbonos adjacentes, são ligeiramente maiores quando estão coordenados ao centro Eu (III) (Tabela 9) do que no ligante livre (Tabela 3).

Tabela 9. Comprimentos (\AA°) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**.

Comprimento de Ligação (\AA°)		Ângulos de Ligação ($^\circ$)	
Eu(1)-N(10)	2,604(2)	N(10)-Eu(1)-N(1)	62,61(6)
Eu(1)-N(1)	2,606(2)	N(1)-C(2)-C(3)	123,5(3)
N(1)-C(2)	1,331(3)	N(1)-C(12)-C(11)	117,5(2)
N(1)-C(12)	1,351(3)	N(10)-C(9)-C(8)	123,1(3)
C(9)-N(10)	1,332(3)	N(10)-C(11)-C(12)	117,2(2)
N(10)-C(11)	1,353(3)		

Os dados cristalográficos do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ obtidos por raio-X, os principais comprimentos de ligação e ângulos entre os átomos que constituem a estrutura acima estão apresentados na Tabela 20 e Tabela 21 (Apêndice).

3.3.2. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Foi realizado o estudo das propriedades ópticas do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ por análise de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão em solução de clorofórmio e filme, à temperatura ambiente (Figura 52).

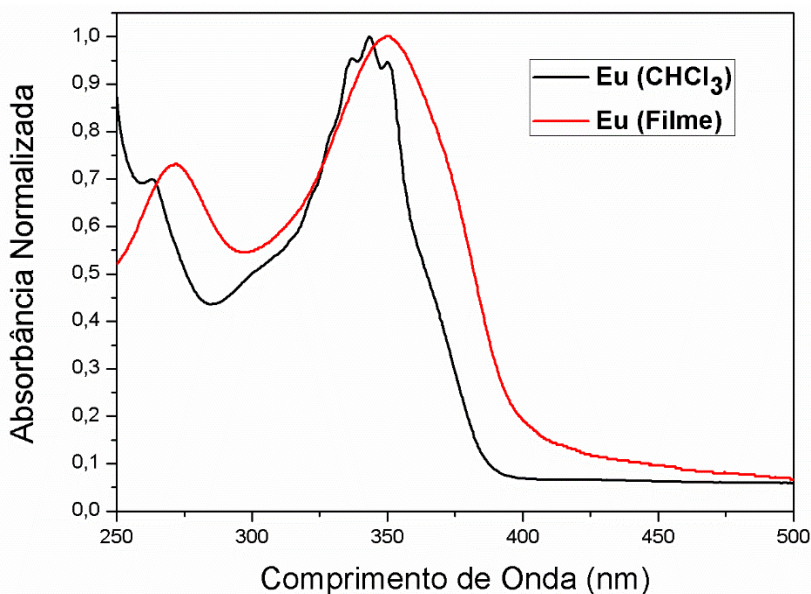


Figura 52. Espectro de absorção UV-Vis do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ em CHCl_3 e filme à temperatura ambiente.

Foi possível observar no espectro que o íon metálico não influencia significativamente na transição $\pi-\pi^*$ dos estados excitados dos complexos, dado a semelhança deste com a de seu ligante PhenSe na forma livre, como apresentado no capítulo 3, e do TTA (Conte, 2009). O complexo em solução apresentou uma banda (λ_{max}) de absorção intensa em 343 nm ($\epsilon = 78.625 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e outra centrada em 263 nm ($\epsilon = 48.991 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), provavelmente derivada do ligante com selênio. A primeira

banda está de acordo com a encontrada no complexo análogo com enxofre (Gallardo *et al.*, 2008) e em outros complexos de európio com β -dicetona e 1,10-fenantrolina (Zhang *et al.*, 2007) como sendo proveniente do ligante TTA.

Nota-se que não há mudança significativa entre o espectro de absorção em solução com o obtido em filme, a menos por um deslocamento para o vermelho dos dois máximos de absorção e supressão da resolução vibracional da primeira banda.

Utilizando o espectro de absorção em solução do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ foi possível calcular o valor da energia do *bandgap* óptico, -3,09 eV.

Para a análise de emissão do complexo de európio foram obtidos espectros tanto em clorofórmio quanto em filme (Figura 53), excitando em 350 nm.

No espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ em clorofórmio pode-se observar uma sequência de bandas estreitas características das transições intraconfiguracionais do metal európio (3+) a partir do seu estado excitado, $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0,1,2,3,4$), centradas na região do visível em 535, 580, 590, 612 e 652 nm. A transição responsável pela cor vermelha intensa característica desses complexos é a transição dita hipersensível, $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$, localizada em 612 nm. Também não foi constatada nenhuma banda de emissão característica dos ligantes. Pode-se concluir, assim, que houve uma grande eficiência na transferência de energia por parte dos ligantes para íon metálico (Eu^{3+}).

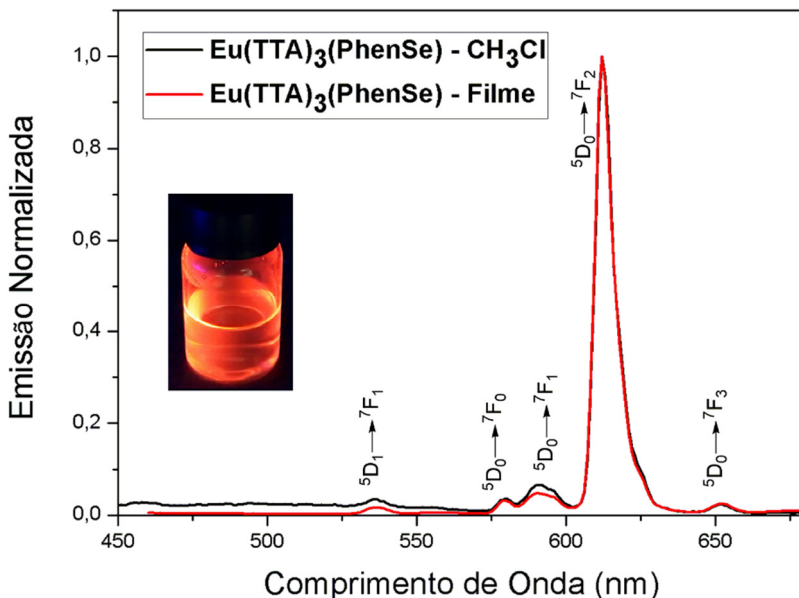


Figura 53. Espectro de emissão do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**, em clorofórmio e em filme.

3.3.3. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

Foram obtidos voltamogramas cíclicos do complexo de európio com o objetivo de obter-se o perfil eletroquímico deste composto. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera saturada com argônio, à temperatura ambiente, utilizando solução do complexo em DCM seco contendo 0,1M de hexafluorofato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) como eletrólito de suporte e os seguintes eletrodos: eletrodo de carbono como eletrodo de trabalho; platina, como auxiliar e eletrodo Ag^+/AgCl , como referência. Os voltamogramas foram obtidos em velocidades variadas ($50 - 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e o perfil de redução e oxidação se reproduziram em cada varredura, o que indica que esse complexo é eletroquimicamente estável (Figura 54).

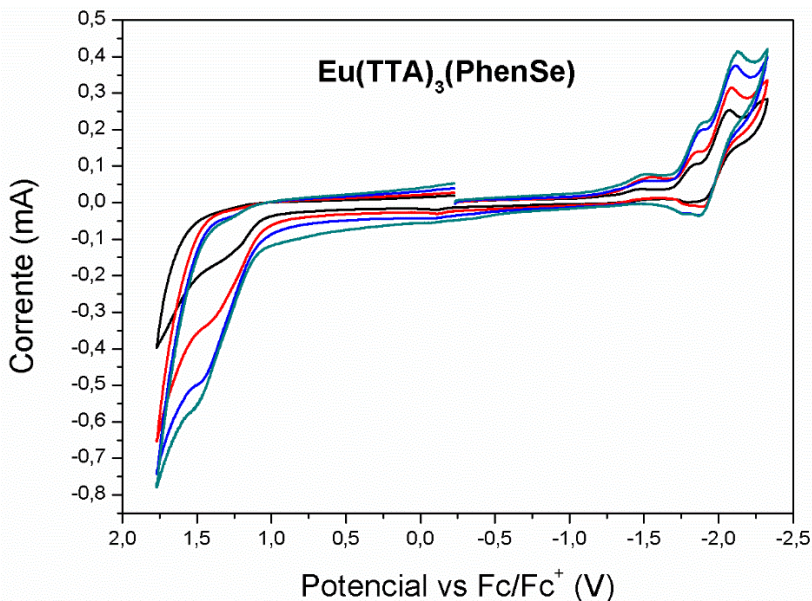


Figura 54. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**, em solução de DCM à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura: 50 - 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Eletrodo suporte: $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag^+ (referência) e fio de Pt (auxiliar).

Foi usado o voltamograma cíclico do complexo com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para o cálculo das propriedades eletroquímicas. No espectro apresentado na Figura 55 foram observadas 2 reduções quase-reversíveis dos ligantes com potencial de meia onda ($E_{1/2}$) de $-1,80$ e $-2,00$ V. Também foi observada uma oxidação irreversível com $E_{1/2}$ de $1,37$ V.

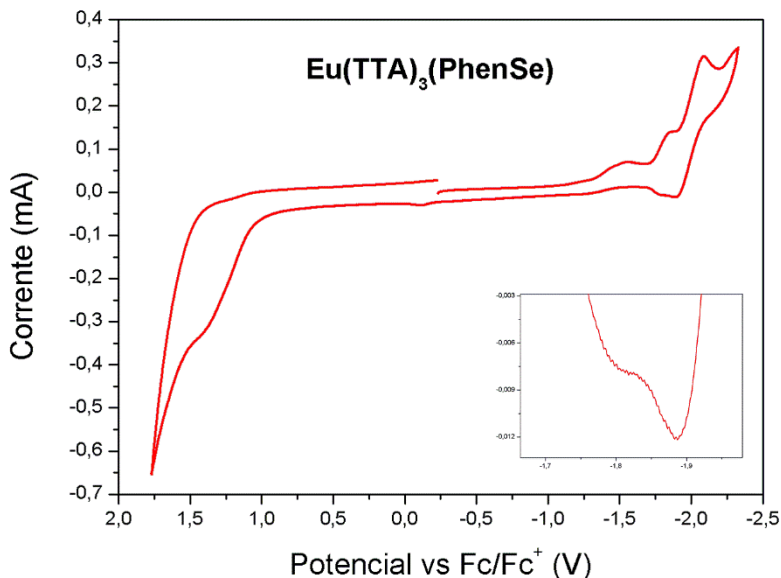


Figura 55. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**, em solução de DCM à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Eletrodo suporte: $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag^+ (referência) e fio de Pt (auxiliar).

Os dados eletroquímicos do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ estão melhor representados na Tabela 10.

Tabela 10. Propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$, **8**, à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ vs Fc/Fc^+ .

E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}^{\text{a}}$ (V)	$E_{\text{ox.}}^{\text{b}}$ (V)	$E_{\text{red.}}^{\text{b}}$ (V)
-1,77	-1,84	-1,80	-	-1,80
-1,90	-2,09	-2,00	-	-
1,37	-	-	1,37	-

E_{pa} : potencial do pico anódico; E_{pc} : potencial do pico catódico; $E_{1/2}$: potencial de meia onda; $E_{\text{ox.}}$: potencial de oxidação; $E_{\text{red.}}$: potencial de redução.

^a Calculado utilizando a equação $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$.

^b Calculado a partir do potencial de meia onda de oxidação e redução vs Fc/Fc^+ .

Os dados da Tabela 10 foram utilizados para o cálculo das energias do HOMO, LUMO e *bandgap* do complexo (Tabela 11).

Tabela 11. Propriedades eletroquímicas do complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**, à 100 mV.s¹ vs Fc/Fc⁺.

Composto	HOMO^a (eV)	LUMO^b (eV)	<i>Bandgap</i>^c (eV)
[Eu(TTA)₃(PhenSe)]	-6,17	-3,00	3,17

^a Calculado utilizando a equação HOMO = - (4,8 + (E_{ox})).

^b Calculado utilizando a equação LUMO = - (4,8 + (E_{red})).

^c *Bandgap* eletroquímico. Calculado pela equação *bandgap* = - |HOMO - LUMO|.

O valor do *gap* de energia encontrado através da voltametria cíclica entre o HOMO e LUMO foi bastante similar com o encontrado (3,09 V) pelo espectro de absorção UV-Vis (*bandgap* óptico). Ainda, o complexo análogo com enxofre apresentou valores de energia de HOMO e LUMO menores (Gallardo *et al.*, 2008) que o complexo com selênio, porém ambos possuem *bandgap* semelhantes (3,10 para o enxofre). Esses valores de *bandgap* são bastante semelhantes com o valor encontrado na literatura para o complexo Eu(TTA)₃(Phen) de 3,1 V (Ohmori *et al.*, 2001).

3.4. CONCLUSÕES

Através de uma metodologia simples e eficiente preparamos o complexo de Eu(III) contendo três unidades de TTA e um do ligante com selênio (PhenSe) em excelente rendimento. Foi possível a determinação tridimensional por análise de raio-X do composto inédito, que teve suas propriedades ópticas e eletroquímicas estudadas. O complexo exibe picos de emissão característicos do íon metálico, sendo o de maior intensidade em 612 nm ⁵D₀ → ⁷F₂, responsável pela forte coloração vermelha.

Apesar dos valores de HOMO (-6,17 eV) e LUMO (-3,00) serem um pouco distintos dos encontrados para o complexo análogo com enxofre (-5,70 e -2,60 eV, respectivamente), o valor de *bandgap* encontrado foi bastante similar, 3,17 eV (Se) e 3,10 eV (S).

Ainda não foram realizados experimentos empregando o complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)] em dispositivos eletroluminescentes para averiguar o seu despenho e compará-lo com o Eu(TTA)₃(TDZP).

Capítulo 4

Complexos de Ferro (II)

4.1. INTRODUÇÃO

As metalonucleases constituem tema de grande interesse devido aos seus potenciais usos na terapia de tratamento do câncer (Mancin *et al.*, 2005).

Câncer é o nome genérico de um conjunto de mais de 100 doenças que têm em comum o crescimento desordenado de células, que invadem tecidos e órgãos, na forma de um tumor maligno. Um estudo recente, publicado em janeiro de 2015, atribui o câncer à “má sorte” do indivíduo (Couzin-Frankel, 2015). Mais especificamente, o autor comenta que mais de dois terços dos casos de câncer em adultos não poderiam ser evitados por hábitos saudáveis recomendados por médicos. Resumidamente, quanto mais as células-tronco dos tecidos do corpo humano se dividem, maior a chance de manifestação de câncer nesse tecido.

Nesse sentido, um novo método de tratamento do câncer, conhecido como Terapia Fotodinâmica (TFD), vem se destacando como uma emergente modalidade de tratamento não invasiva, não causando qualquer dano às células sadias por utilizar substância fotoativada situada especificamente nas células cancerígenas (Bonnett, 2000; Machado, 2000) descartando, desta forma, efeitos colaterais.

A terapia fotodinâmica é um processo fotoquímico onde a excitação eletrônica do sensibilizador (droga) leva a dois mecanismos de ação: tipo I, por transferência de elétrons e o tipo II, por transferência de energia (Machado, 2000).

O mecanismo do tipo I ocorre pela transferência de elétrons entre a molécula fotossensibilizante em seu estado excitado S1 ou T1 com o substrato, levando à formação de espécies radiculares que, inevitavelmente, reagem com o oxigênio molecular no estado fundamental resultando em uma mistura de espécies radiculares de oxigênio altamente reativas como ânion superóxido, radical hidroxila e peróxido de hidrogênio, capaz de decompor uma grande variedade de biomoléculas.

Já o mecanismo do tipo II caracteriza-se por transferência de energia do estado tripleto do fotossensibilizador para a molécula de oxigênio no estado tripleto (estado fundamental), resultando em uma espécie de oxigênio singlete de alto poder oxidante levando a morte celular (Machado, 2000). Os dois mecanismos da TFD podem ser visualizados no diagrama de Jablonski (Figura 56).

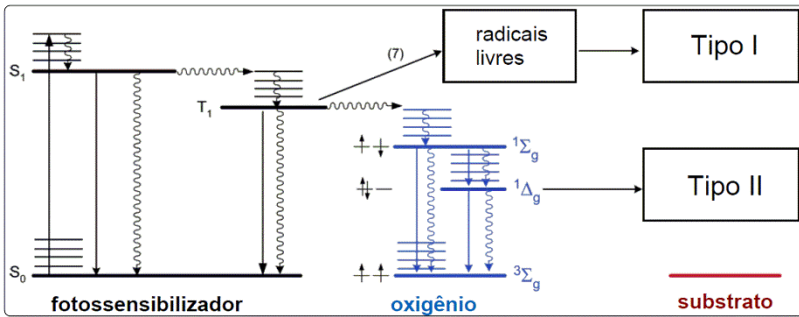


Figura 56. Mecanismo da TFP no diagrama de Jablonski.

4.2. OBJETIVOS

Em 2010 ficou estabelecida a propriedade de fotonuclese do complexo $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ independente de oxigênio. Adicionalmente, este composto apresenta umas das mais altas velocidades de fotoclivagem (quando irradiado com luz ultravioleta, 365 nm) de DNA, $5,23 \times 10^8$, mais rápida que a reação não catalisada mesmo sob atmosfera inerte. Além disso, apresenta baixa toxicidade no escuro e seu mecanismo de ação está centrado na formação radical sobre o enxofre (Souza *et al.*, 2010).

Considerando que o ligante PhenSe pode originar novas propriedades para o complexo de ferro e culminar em resultados distintos dos obtidos com enxofre, os objetivos desse capítulo foram:

- Sintetizar e caracterizar os complexos de Fe(II) com os ligantes Phen, TDZP e PhenSe;
- Realizar caracterização estrutural de cada intermediário e produto final, através de análises de IV, RMN de ^1H e ^{13}C , ponto de fusão, espectrometria de massas e raio-X;
- Estudar as propriedades térmicas através de análises de TGA;
- Estudar as propriedades ópticas dos materiais, através de medidas espectrométricas de absorção no UV-Vis, espectroscopia de emissão, tempo de vida, rendimento quântico e propriedades eletroquímicas através de voltametria cíclica;

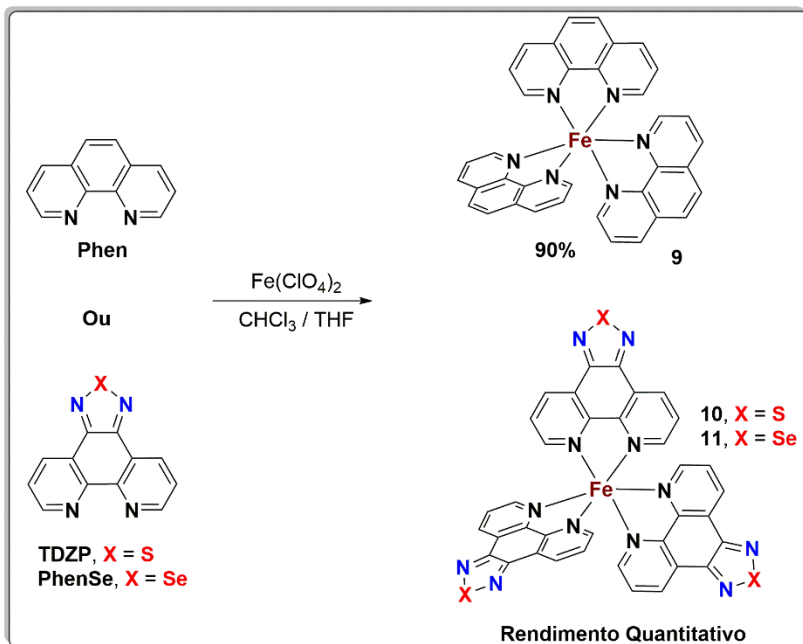
- Analisar a influência do átomo de selênio nas propriedades do complexo e compará-las aos análogos TDZP e 1,10-fenantrolina (Phen);
- Fazer o estudo completo da atividade de fotonuclease dos ligantes e complexos obtidos.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente será discutida a síntese e caracterização dos complexos de Fe(II), seguido das propriedades ópticas e eletroquímicas. No final do capítulo serão apresentados resultados preliminares de fotonuclease dos ligantes e complexos.

4.3.1. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE FERRO (II)

Os complexos foram preparados pela adição de uma solução do ligante em clorofórmio a uma solução do perclorato ferroso em THF. A solução foi aquecida com o soprador térmico e agitada por 2 minutos, sendo que o produto precipitou imediatamente na forma de um sólido vermelho. O sólido foi lavado com os solventes reacionais, não necessitando de purificação adicional (Esquema 4).



Esquema 4. Síntese dos complexos de Fe (II).

O complexo $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_4$, **9**, foi obtido com 90% de rendimento, e os compostos contendo enxofre, $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**10**), e selênio, $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**11**), foram obtidos em rendimentos quantitativos, o que aponta ser uma metodologia simples e eficiente para a síntese desses complexos.

Inicialmente os complexos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H).

O composto **9** apresentou, segundo um sistema de spin do tipo ABC, um duplo dubleto em 8,81 ppm, com constantes de acoplamento $J_{ca} = 1,8$ Hz e $J_{cb} = 7,6$ Hz, com integral relativa a 6 hidrogênios atribuída aos hidrogênios Hc do anel piridínico (Figura 57). Um singlete foi observado em 8,40 ppm, com integral relativa a 6 hidrogênios, referente aos hidrogênios Ha adjacentes ao anel piridínico. Finalmente, os hidrogênios Ha do anel piridínico foram deslocados para campo mais alto e apareceram juntamente com os hidrogênios Hb desse sistema na forma de um multiplo, localizado entre 7,79-7,69 ppm, com integral relativa a 12 hidrogênios.

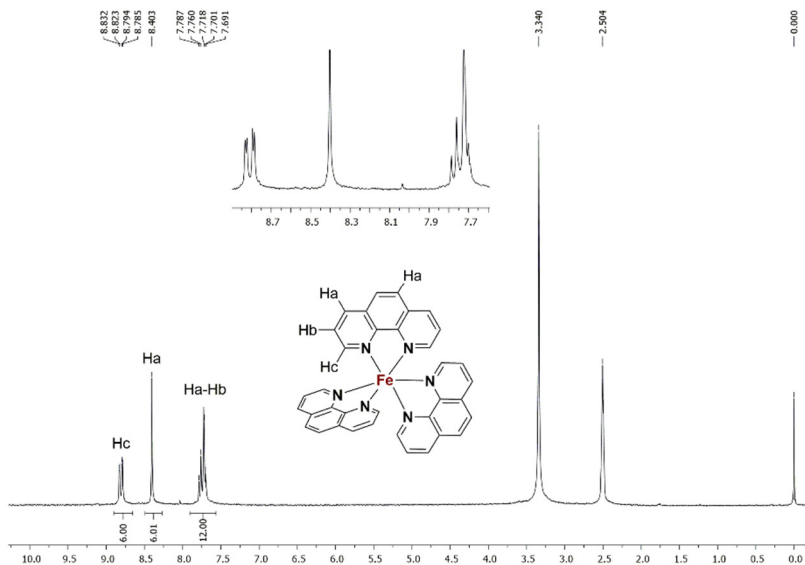


Figura 57. Espectro de RMN ^1H de complexo de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, **9**, em DMSO-d_6 a 200 MHz.

O complexo que contém o ligante TDZP apresentou, segundo um sistema de spin do tipo ABC, um duplo dubleto em 9,22 ppm, com constantes de acoplamento $J_{ca} = 1,6$ e $J_{cb} = 7,6$ Hz, atribuído ao hidrogênio Hc do anel piridínico, correspondendo ao total de 6 hidrogênios (Figura 58). Os hidrogênios Ha e Hb desse sistema também apareceram juntos, na forma de um multiplete, entre 7,92-7,82 ppm, com integral relativa a 12 hidrogênios.

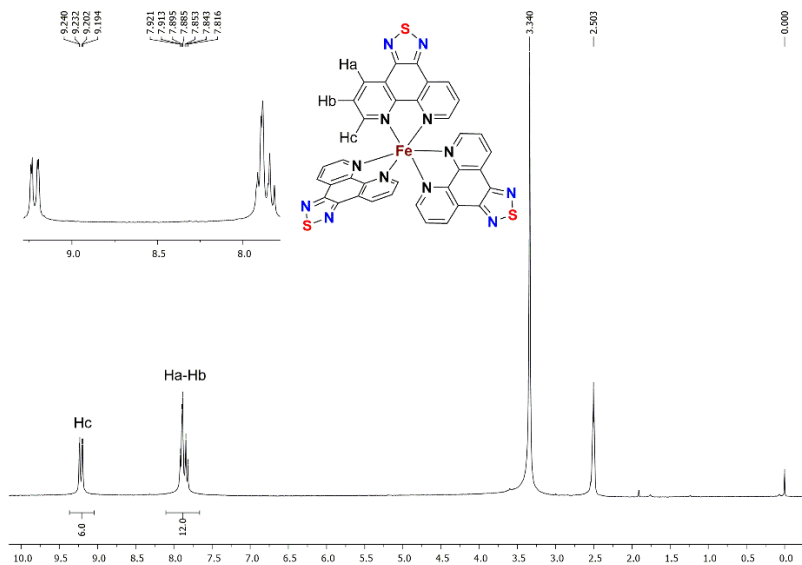


Figura 58. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$, **10**, em DMSO-d_6 a 200 MHz.

Por fim, o espectro do complexo de ferro contendo selênio $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (Figura 59) apresentou em 9,12 ppm, segundo um sistema de spin do tipo ABC, um duplo dubleto atribuído aos hidrogênios Hc, com constantes de acoplamento $J_{ca} = 1,3$ e $J_{cab} = 7,7$ Hz, relativo a 6 hidrogênios. Os hidrogênios Ha do anel piridínico seguiram o perfil dos complexos anteriores, aparecendo mais blindados, juntamente com o hidrogênio Hb, na forma de um multipletto, entre 7,88-7,76 ppm, com integral relativa a 12 hidrogênios.

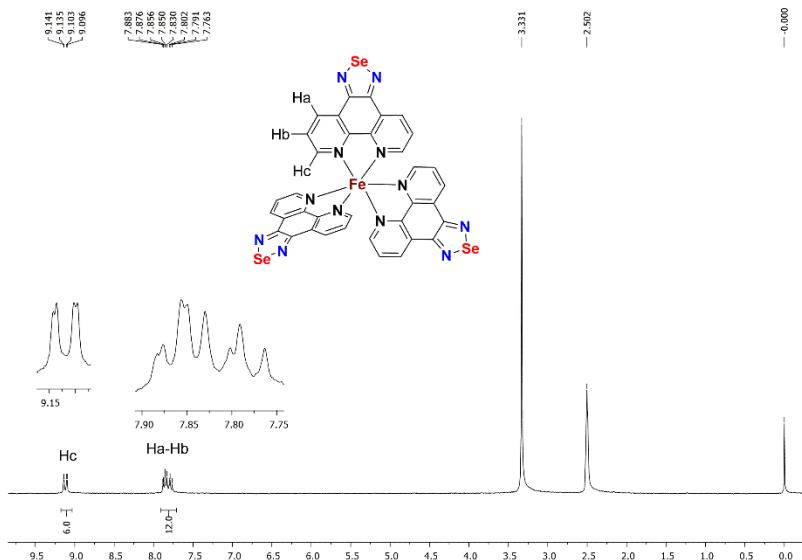


Figura 59. Espectro de RMN ^1H de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$, **11**, em DMSO-d_6 a 200 MHz.

Em seguida, esses compostos foram analisados por espectroscopia no infravermelho (IV), onde se podem destacar algumas bandas que caracterizam a formação dos complexos.

Pelo fato dos complexos serem formados por ligantes que apresentam estruturas semelhantes era de se esperar que os espectros de infravermelho desses complexos não seriam tão distintos entre si. Ainda, podem-se identificar bandas provenientes dos ligantes, como da 1,10-fenantrolina (Figura 87, Apêndice), aparecendo praticamente na mesma região espectral do seu respectivo complexo.

Destaca-se no espectro do complexo $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (Figura 60) uma banda em 3518 cm^{-1} , característica de OH da água, provavelmente devido à presença desta na amostra. Em 3063 cm^{-1} é possível observar o sinal do estiramento assimétrico C-H aromático. Entre $1631\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ estão os estiramentos simétricos C=C e C=N. Por fim, uma banda intensa e larga centrada em 1085 cm^{-1} referente ao estiramento por parte do ânion perclorato.

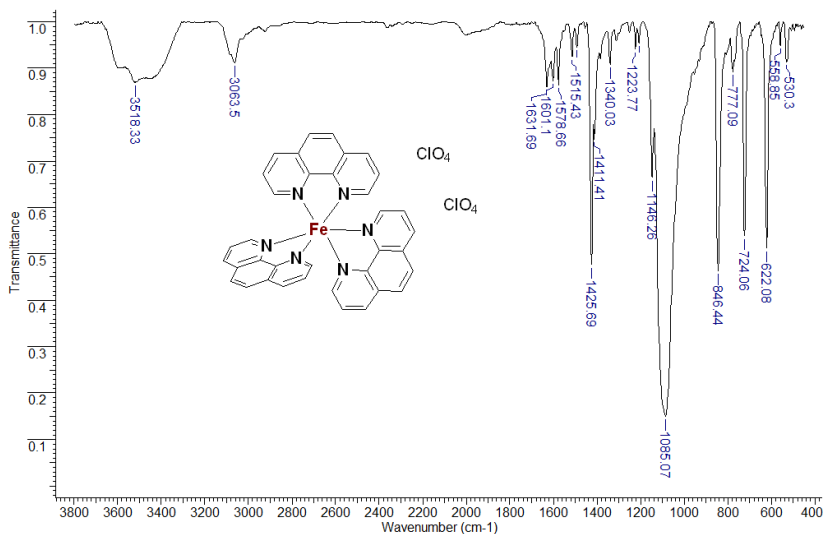


Figura 60. Espectro de IV do complexo de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, **9**, em KBr.

No espectro dos complexos contendo enxofre e selênio observou-se o mesmo perfil das bandas do complexo anterior, todavia, com um pequeno deslocamento para valores menores ou maiores, dependendo do tipo de estiramento, como pode ser visualizado na Figura 61 e Figura 62.

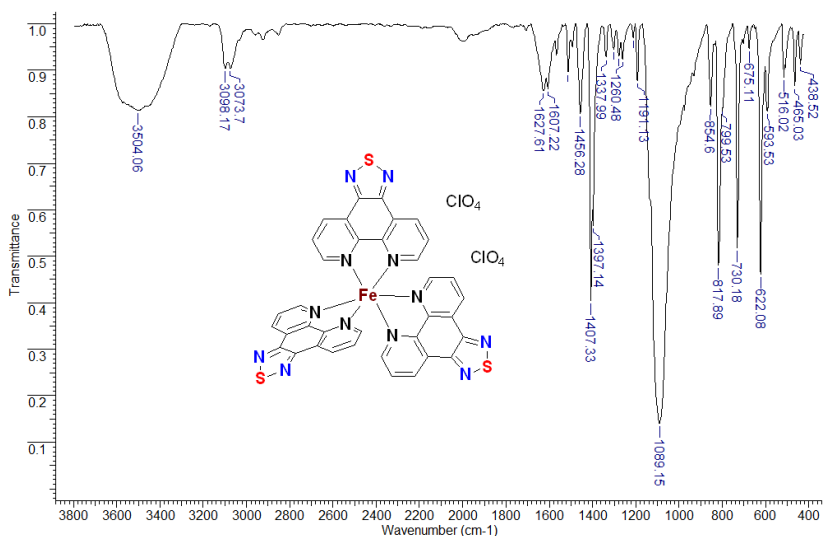


Figura 61. Espectro de IV do complexo de $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$, **10**, em KBr.

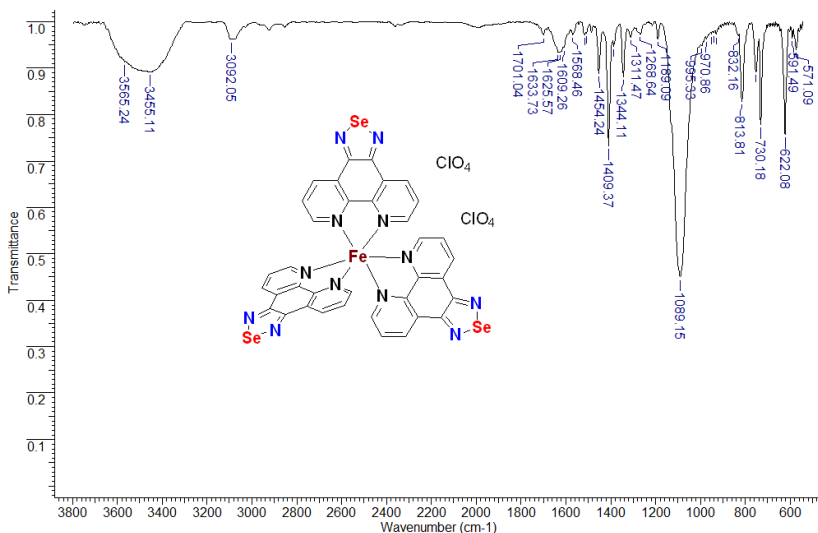


Figura 62. Espectro de IV do complexo de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$, **11**, em KBr.

Por espectroscopia de massa de alta resolução (HRMS) confirmou-se a massa do íon de carga 2+ de cada complexo, via elétron spray no modo positivo. A massa calculada para o composto contendo a 1,10-fenantrolina de $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6]^{2+}$ foi de 289,0701, e a encontrada foi de 298,0704 (Figura 97 e Figura 98, no Apêndice). Para o complexo com enxofre $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{S}_3]^{2+}$ a massa calculada foi de 385,0139, e a encontrada foi de 385,0139 (Figura 99 e Figura 100, no Apêndice). Já a massa calculada para o complexo com PhenSe de $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{Se}_3]^{2+}$ foi de 455,9317, e a encontrada foi de 455,9314 (Figura 101 e Figura 102, no Apêndice).

Os complexos aqui preparados tiveram suas estabilidades térmicas avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) (Figura 63). Analisando os perfis dos compostos logo percebe-se que o complexo contendo selênio foi o que apresentou maior estabilidade térmica, sendo que este composto começou a decompor (perda de 5 % de massa) em 296 °C. Um aumento da temperatura levou à decomposição total da matéria orgânica em 330,4 °C, com percentual de resíduo de 28,5%, o que provavelmente está relacionado à formação de mistura de óxidos de ferro. Há uma perda de massa constante com o aumento de temperatura, até que em 687 °C a massa se torna constante, com percentual de resíduo de 6,5%.

O complexo contendo a 1,10-fenantrolina apresentou decomposição em 255,2 °C (5% de perda de massa). Em 285,2 °C

observou-se a decomposição total da matéria orgânica (13,4 % de resíduo) seguido de uma lenta perda de massa em função da temperatura até 821,9 °C, onde a massa tornou-se constante, com percentual de resíduo de 3,4%.

O complexo que apresentou a menor estabilidade térmica foi o que contém enxofre em sua composição, onde foi possível observar a decomposição em 255,2 °C (5% de perda de massa). Em 305,7 °C provavelmente toda a matéria orgânica já se decompôs, restando apenas 17,2% de resíduo. Como o perfil dos outros complexos, houve uma queda de percentual de massa até uma temperatura maior, 560,5 °C, onde apenas restaram 4,5% de massa.

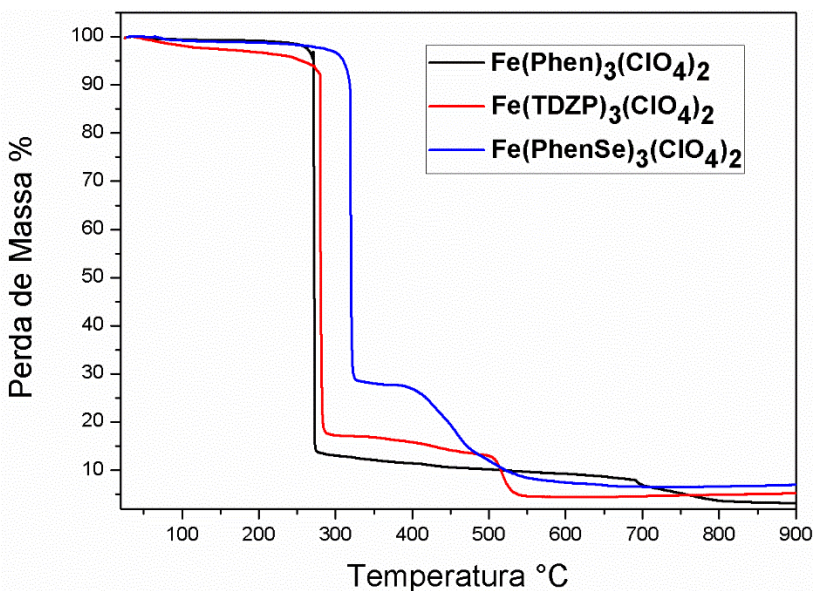


Figura 63. Termograma de TGA dos complexos $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ obtido sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Uma solução de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMSO foi colocada para agitar sob aquecimento. Posteriormente, foi adicionada, gota-a-gota, uma solução de tetrafenilborato de sódio ao meio reacional. Depois de 30 minutos, a solução foi filtrada e colocada para evaporar lentamente à temperatura ambiente. Através do crescimento lento de cristais na solução foram obtidos monocristais adequados para análise de raio-X, onde a estrutura cristalina foi determinada e pode ser visualizada na Figura 64.

Como esperado, o composto $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ é um complexo catiônico hexacoordenado a três ligantes [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, apresentando a fórmula empírica $\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{Se}_3 \cdot 2(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}) \cdot 8(\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}) \cdot \text{OH}_2$. Adicionalmente, observou-se a presença de duas moléculas de tetrafenilborato como contra-íon, 8 moléculas de DMSO e uma de água como solventes de cristalização.

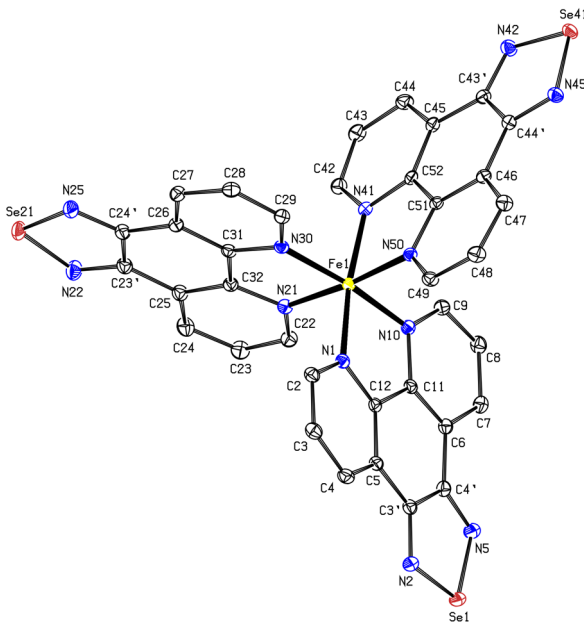


Figura 64. Representação ORTEP da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$.

O complexo apresentou um sistema de cristalização triclinico assim como seu análogo com enxofre (Souza *et al.*, 2010). A média do comprimento de ligação Fe··N foi de 1,976 Å, a qual é praticamente idêntica ao complexo $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{PF}_6)_2$. A média dos ângulos das ligações N··Fe··N foram em torno de 89,7° e 173,5°, valores que estão de acordo com um pequena distorção da geometria octaédrica em torno do átomo central.

Os comprimentos e ângulos das ligações entre os nitrogênios quelantes, N(1) e N(10), e seus carbonos adjacentes, são ligeiramente

maiores quando estão coordenados ao centro Fe (II) (Tabela 12) do que no ligante livre (Tabela 3).

Tabela 12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados de ligação do complexo de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Fe(1)-N(1)	1,9699(17)	N(1)-Fe(1)-N(10)	82,46(7)
Fe(1)-N(10)	1,9774(17)	N(1)-C(2)-C(3)	122,70(18)
N(2)-Se(1)	1,8075(17)	N(1)-C(12)-C(11)	114,94(17)
N(5)-Se(1)	1,8075(18)	N(10)-C(9)-C(8)	122,53(18)
N(1)-C(2)	1,345(3)	N(10)-C(11)-C(12)	114,97(17)
N(1)-C(12)	1,363(2)		
N(10)-C(9)	1,345(3)		
N(10)-C(11)	1,365(2)		

Os dados cristalográficos do complexo $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ obtidos por raio-X, os principais comprimentos de ligação e ângulos entre os átomos que constituem esta estrutura estão apresentados na Tabela 22 e na Tabela 23 (Apêndice).

4.3.2. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

Foram estudados as propriedades ópticas dos complexos de ferro via análise de espectroscopia de absorção no UV-Vis, em solução de DMSO (Figura 65) e em filme (Figura 66), à temperatura ambiente.

Em ambos os espectros é possível notar que o íon metálico não influencia significativamente na transição $\pi-\pi^*$ dos estados excitados dos complexos dado a semelhança destes com as de seus respectivos ligantes na forma livre, como apresentado no capítulo 3.

Enquanto detectou-se, no espectro em solução (Figura 65), apenas uma banda na região do visível para o complexo com Phen em 516 nm ($\epsilon = 3.071 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), para os complexos com TDZP e PhenSe foram observadas duas bandas: 416 nm ($\epsilon = 1.462 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 527 ($\epsilon = 2.488 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para o $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ e 401 nm ($\epsilon = 2.117 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 529 nm ($\epsilon = 3.020 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para o complexo $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$. Essas bandas são referentes à transferência de carga metal-ligante (TCML, $d_{\text{Fe}} \rightarrow \pi^*$) (Braterman, Song e Peacock, 1992).

O $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ tem uma banda intensa em 267 nm ($\epsilon = 46.401 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). O complexo contendo o ligante com enxofre exibiu uma banda intensa em 257 nm ($\epsilon = 40.142 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e outra duas em 293 nm ($\epsilon = 27.627 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 333 nm ($\epsilon = 17.539 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). O complexo com

selênio também apresentou 3 bandas na região do ultravioleta, uma intensa em 259 nm ($\epsilon = 32.711 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e as outras duas centradas em 299 nm ($\epsilon = 17.485 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 350 nm ($\epsilon = 28.005 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Todas essas bandas podem ser atribuídas à transferência de carga intraligante $\pi-\pi^*$.

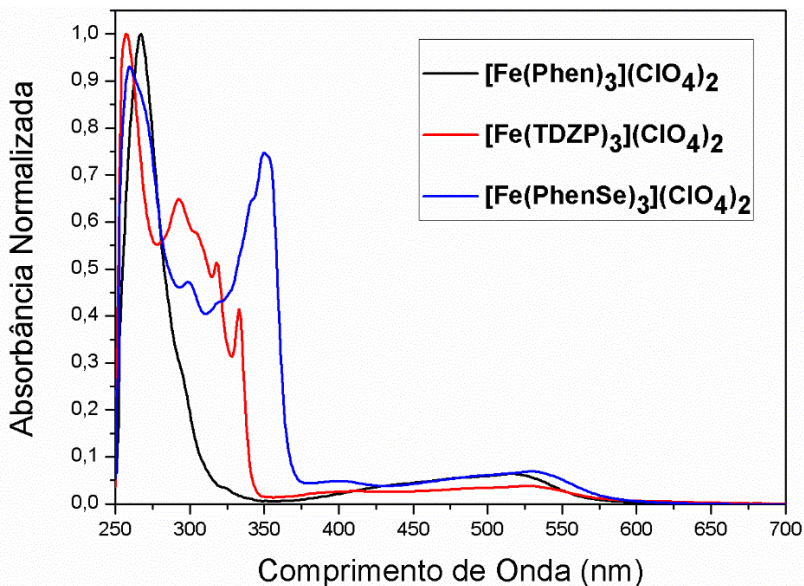


Figura 65. Espectro de absorção UV-Vis dos complexos de Fe em DMSO à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção dos complexos obtidos em solução e os obtidos em filme (Figura 66) são bastante similares, porém com um pequeno deslocamento batocrômico dos máximos de absorção (λ_{max}) e supressão de algumas bandas para os dados obtidos em filme.

Por fim, foi calculado os valores de energia de *bandgap* (óptico) utilizando os espectros de absorção em solução de DMSO. Os valores obtidos para os complexos [Fe(Phen)₃](ClO₄)₂, [Fe(TDZP)₃](ClO₄)₂, [Fe(PhenSe)₃](ClO₄)₂ foram de 2,15, 2,10, 1,99 eV, respectivamente.

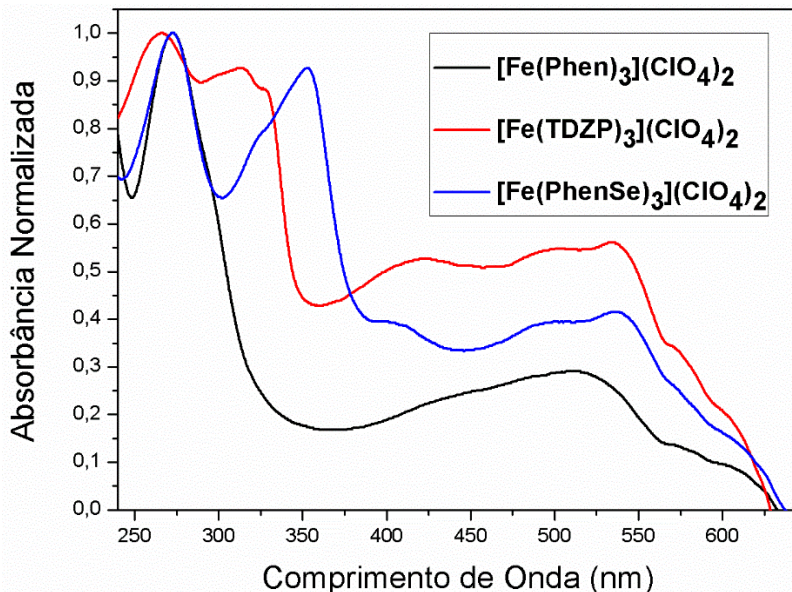


Figura 66. Espectro de absorção UV-Vis dos complexos de Fe em filme à temperatura ambiente. Os filmes foram preparados sobre lâminas de quartzo através da técnica de *spin-coating*.

Foram realizadas análises de espectroscopia de emissão para todos os complexos de ferro, em solução de DMSO saturadas com argônio e oxigênio. Como mostrado no espectro da Figura 67 somente o composto $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$, depois de excitado em 420 nm, apresentou duas bandas na região do visível: a mais intensa em 646 nm (λ_{max}) e a outra, um pouco menor, em 711 nm (λ_{max}). O espectro também mostra que não houve mudança significativa nas bandas quando o experimento foi realizado saturando a solução com argônio ou oxigênio.

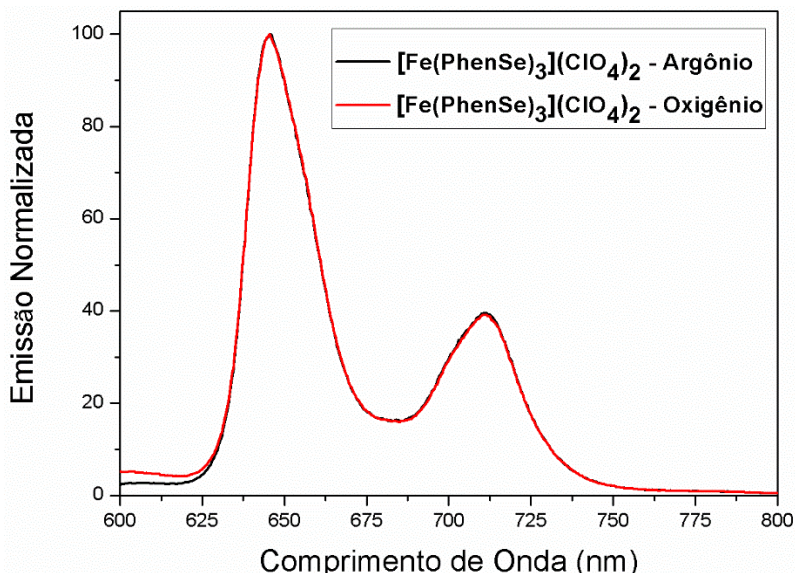


Figura 67. Espectro de emissão do complexo de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Adicionalmente, foi realizado experimento de tempo de vida das soluções dos complexos de ferro em DMSO e foi constatado que o tempo de vida dos seus estados singleto são baixos e não muito distintos entre si, encontrando-se na faixa de 5 nanosegundos (Tabela 13).

Tabela 13. Tempo de vida do estado singleto e tripleto das soluções dos complexos de Fe(II) saturadas com argônio.

Complexo	Excitação	Emissão	Fluorescência	Fosforescência ^a
	λ / nm	λ / nm	τ_s / ns	$\tau_t / \mu\text{s}$
Phen	320	360	4,6	–
TDZP	330	390	5,5	–
PhenSe	320	360	4,3	5

^a – Laser 355 nm

O complexo contendo o selênio foi o único a apresentar tempo de vida na ordem de microssegundos quando o experimento foi realizado no Flash-fotólise, o que significa um tempo 1000 vezes maior que os demais complexos.

4.3.3. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

Foram obtidos voltamogramas cíclicos dos complexos de ferro a fim de obtermos o perfil eletroquímico de cada composto. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera saturada com argônio à temperatura ambiente, utilizando solução dos complexos em DMSO contendo hexafluorofosfato de tetrabutilamônio TBAPF₆ (0,1 mol.L⁻¹) como eletrólito de suporte e os seguintes eletrodos: eletrodo de carbono, como eletrodo de trabalho; platina, como auxiliar, e eletrodo Ag⁺/AgCl, como referência. Os voltamogramas foram obtidos em velocidades variadas (50 – 300 mV.s⁻¹) para cada complexo e o perfil de redução e oxidação se reproduziram em cada varredura, o que indica que esses compostos são eletroquimicamente estáveis (Figura 68).

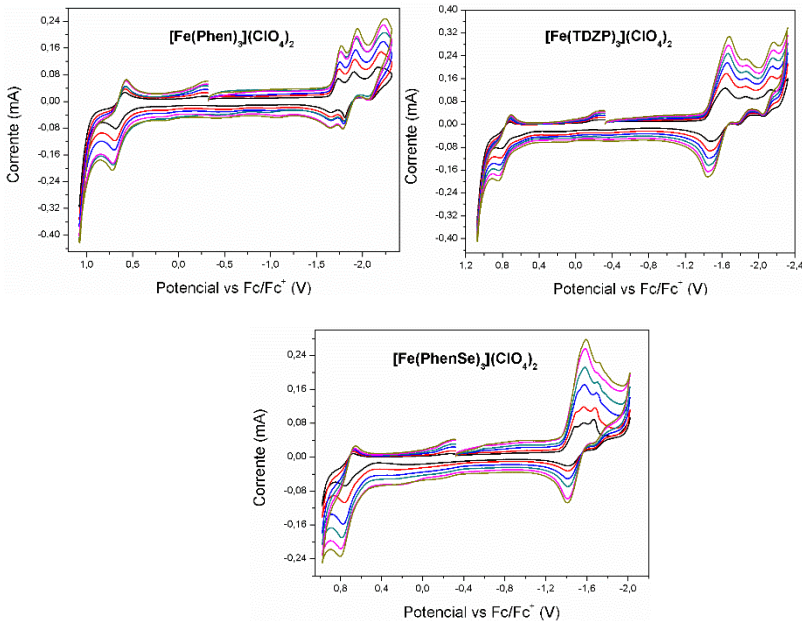


Figura 68. Voltamogramas cíclicos do [Fe(Phen)₃](ClO₄)₂ (esquerda superior), [Fe(TDZP)₃](ClO₄)₂ (direita superior) e [Fe(PhenSe)₃](ClO₄)₂ (centro inferior) em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidades de varredura: 50 - 300 mV.s⁻¹. Eletrodo suporte: 0,1 mol.L⁻¹ *n*-Bu₄NPF₆. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho), Ag/Ag⁺ (referência) e fio de Pt (auxiliar).

Foi utilizado o voltamograma cíclico de cada composto com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} para o cálculo das propriedades eletroquímicas. Para o complexo com 1,10-fenantrolina são observadas três reduções quase-reversíveis dos ligantes, com potencial de meia onda ($E_{1/2}$) de -1,71, -1,86, -2,14 V versus Fc/Fc^+ e uma oxidação quase-reversível em 0,64 V (Figura 69).

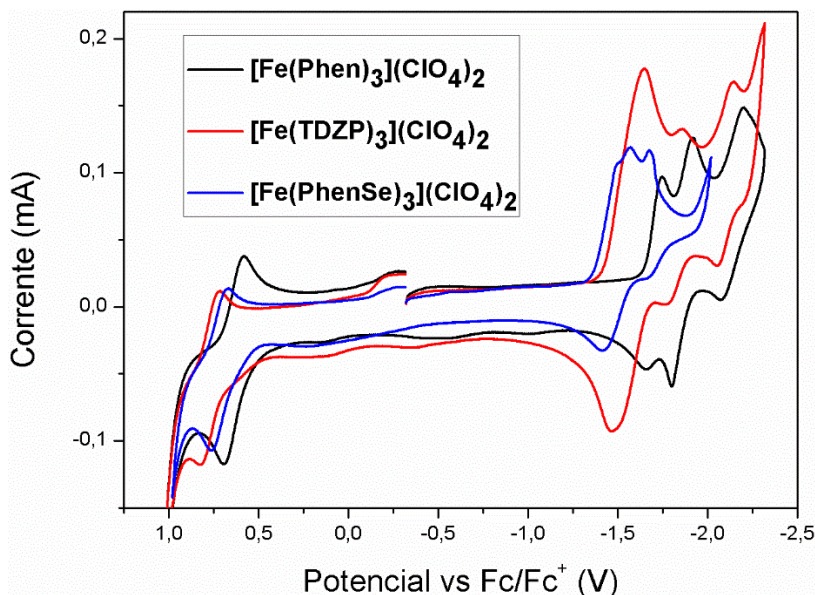


Figura 69. Voltamogramas cíclicos dos complexos de ferro em solução de DMSO à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio. Velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} . Eletrodo suporte: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Célula eletroquímica de 3 eletrodos: Carbono vítreo (trabalho); Ag/Ag^+ (referência) e fio de Pt (auxiliar).

Já no voltamograma do complexo com enxofre, **11**, foram observadas 3 reduções quase-reversíveis, com $E_{1/2}$ de -1,56, -1,82, -2,10 V e, em 0,78 V, uma oxidação quase-reversível. Por fim, o complexo com selênio apresentou um potencial de redução irreversível com E_{pc} em -1,49V e dois quase-reversível em -1,50, -1,68V. Em 0,72V foi possível observar um potencial de oxidação quase-reversível do íon metálico (Tabela 14).

Tabela 14. Propriedades eletroquímicas dos complexos de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 100 mV.s¹ vs Fc/Fc⁺.

Fe²⁺	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E_{1/2}^a (V)	E_{ox.}^b (V)	E_{red.}^b (V)
Phen	-1,66	-1,75	-1,71	-	-1,71
	-1,80	-1,92	-1,86	-	-
	-2,07	-2,20	-2,14	-	-
	0,69	0,58	0,64	0,64	-
TDZP	-1,47	-1,65	-1,56	-	-1,56
	-1,77	-1,86	-1,82	-	-
	-2,05	-2,15	-2,10	-	-
	0,83	0,72	0,78	0,78	-
PhenSe	-	-1,49	-	-	-1,49
	-1,42	-1,57	-1,50	-	-
	-1,67	-1,68	-1,68	-	-
	0,76	0,67	0,72	0,72	-

E_{pa}: potencial do pico anódico; E_{pc}: potencial do pico catódico; E_{1/2}: potencial de meia onda; E_{ox.}: potencial de oxidação; E_{red.}: potencial de redução.

^a Calculado utilizando a equação $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

^b Calculado a partir do potencial de meia onda de oxidação e redução vs Fc/Fc⁺.

Com os dados da Tabela 14 foi possível estimar o valor da energia do HOMO, LUMO e *bandgap* dos três complexos (Tabela 15).

Entre os 3 complexos o $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ foi o que apresentou menor energia de *bandgap* (2,21 eV), seguido do complexo $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ (2,34 eV) e $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (2,35 eV). Esses dados corroboram com os valores encontrados para o *bandgap* óptico.

Tabela 15. Propriedades eletroquímicas dos complexos de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ à 100 mV.s¹ vs Fc/Fc⁺.

Fe²⁺	HOMO^a (eV)	LUMO^b (eV)	<i>Bandgap</i>^c (eV)
Phen	-5,44	-3,09	2,35
TDZP	-5,58	-3,24	2,34
PhenSe	-5,52	-3,31	2,21

^a Calculado utilizando a equação $\text{HOMO} = -(4,8 + (E_{ox.}))$.

^b Calculado utilizando a equação $\text{LUMO} = -(4,8 + (E_{red.}))$.

^c *Bandgap* eletroquímico. Calculado pela equação $\text{bandgap} = -|\text{HOMO} - \text{LUMO}|$.

4.3.4. PROPRIEDADES DE FOTONUCLEASE ARTIFICIAIS

Como proposto nos objetivos, foi utilizada uma solução com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ em DMSO dos ligantes, Phen, TDZP e PhenSe e seus respectivos complexos de ferro para os ensaios bioquímicos.

Conforme a sequência na qual os ensaios biológicos foram conduzidos, os compostos foram codificados da seguinte forma: H0L (TDZP), H1L (PhenSe), H2L (Phen), H0 [Fe(TDZP)₃](ClO₄)₂, H1 [Fe(PhenSe)₃](ClO₄)₂ e H2 [Fe(Phen)₃](ClO₄)₂.

Inicialmente foi testada a atividade dos 6 compostos no escuro, por 16 horas. Para os ligantes foram utilizadas as concentrações de 15-75 μM e os resultados estão expressos nos gráficos apresentados na Figura 70.

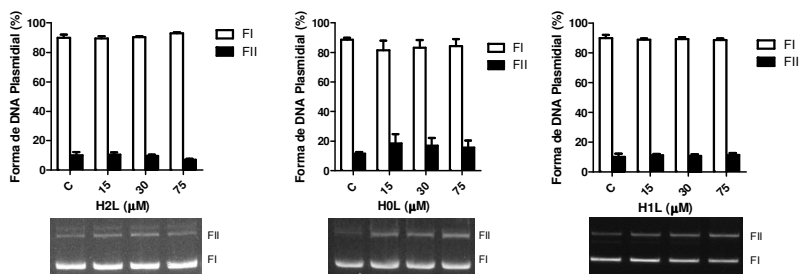


Figura 70. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Phen (H2L), TDZP (H0L) e PhenSe (H1L) (15 a 75 μM), por 16 h ao abrigo da luz a 37 °C em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

Para os complexos (Figura 71) foram utilizadas concentrações 3 vezes menores do que a dos ligantes, 5-25 μM , levando em conta que cada complexo possuía três unidades de cada ligante.

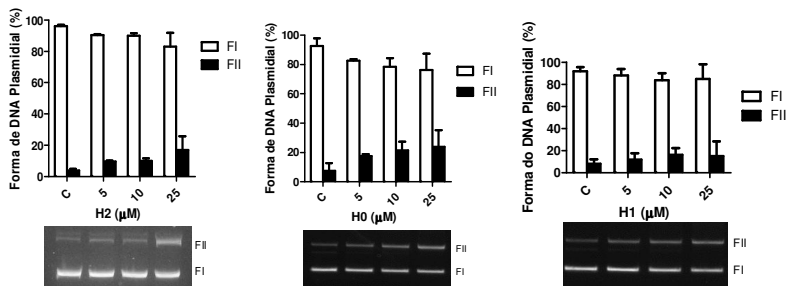


Figura 71. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H2), $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H0) e $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H1) (5 a 25 μM), por 16 h ao abrigo da luz a 37 °C em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

Observando os gráficos apresentados nas figuras 70 e 71 pode-se concluir que tanto os ligantes como os complexos, em suas diversas concentrações, não apresentaram atividade de nuclease na ausência de luz.

Em seguida, foi realizado o experimento de fotoirradiação na luz ultravioleta (UV) de todos os compostos.

A 1,10-fenantrolina apresentou uma pequena fotoclivagem nas maiores concentrações quando irradiada pela luz UV, 3-75 μM (Figura 72).

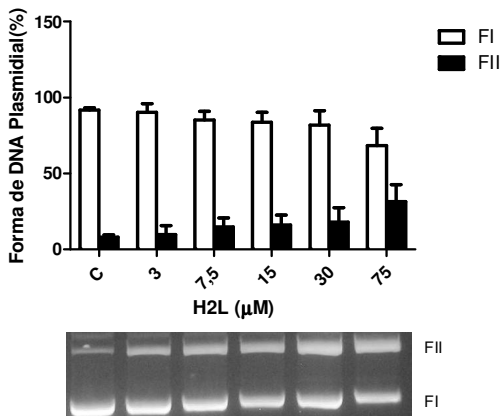


Figura 72. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Phen (H2L) (3 a 75 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de quatro experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

O experimento com o ligante TDZP (Figura 73) mostrou que o composto apresentou atividade mesmo em baixas concentrações, clivando o DNA para a forma circular aberta (FII). A partir da concentração de 7,5 μM começou a apresentar a forma linear (FIII).

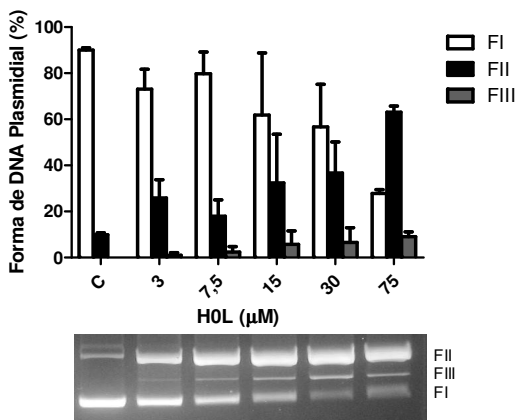


Figura 73. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de TDZP (H0) (1 a 25 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem

complexo). Dados representativos de quatro experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

O ligante contendo selênio (Figura 74), PhenSe, foi, sem dúvidas, o que apresentou melhor performance como fotonuclease na luz UV. Na concentração mais baixa do experimento, de 3 μM , cerca de 40% do DNA na forma superenovelada (FI) tinha sido convertido na forma circular aberta (FII). Na concentração de 7,5 μM praticamente 50% do DNA foi clivado para a forma F(II), seguido do aparecimento da forma (III).

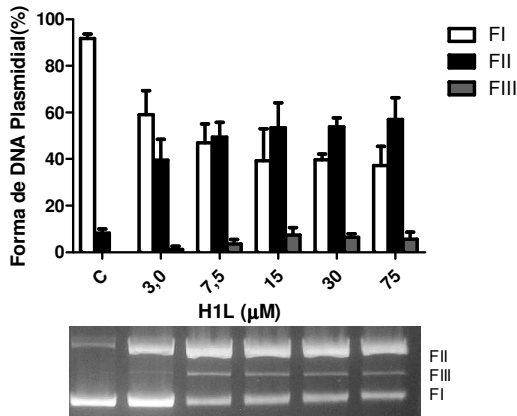


Figura 74. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de PhenSe (H1) (1 a 25 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

O experimento foi conduzido da mesma forma para os complexos de ferro. Foi constatado um ligeiro aumento na forma II do DNA quando utilizado o complexo $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (Figura 75), contudo sem mudança significativa entre as diferentes concentrações utilizadas, 1-25 μM .

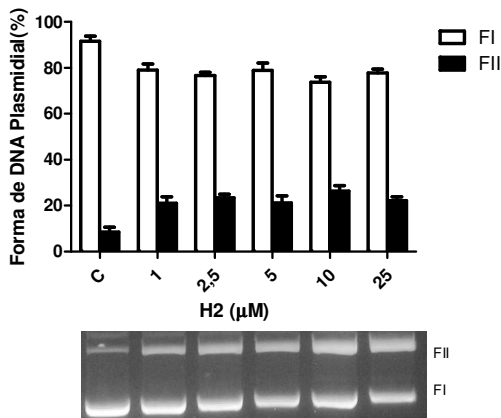


Figura 75. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 a 25 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

O complexo com TDZP (Figura 76), com apenas 1 μM , foi capaz de converter mais de 40% do DNA da forma I para a circular aberta. Ainda, o ensaio com concentração de 5 μM clivou cerca de 80% do DNA na forma superenovelada para forma II (FII) e uma quantidade significativa para forma linear (FIII).

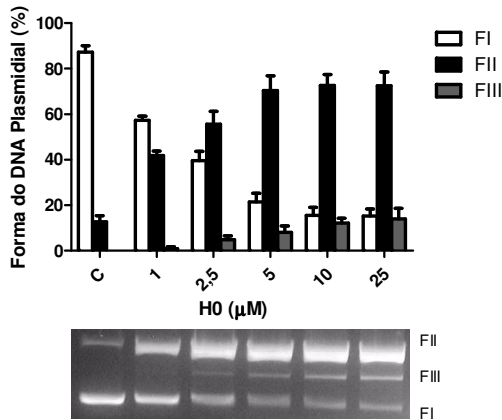


Figura 76. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{TDZP})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 a 25 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de quatro experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

O composto contendo selênio (Figura 77), $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$, mostrou ser o complexo mais ativo no UV, onde a concentração de 5 μM , além de clivar cerca de 80% do DNA na forma I para forma II, levou à formação de quase 20% de DNA na forma III. Sem dúvida, a presença do átomo de Se, tanto no ligante livre, quanto coordenado com ferro (II), faz destes compostos melhores fotonucleases quando induzidos na luz ultravioleta (UV).

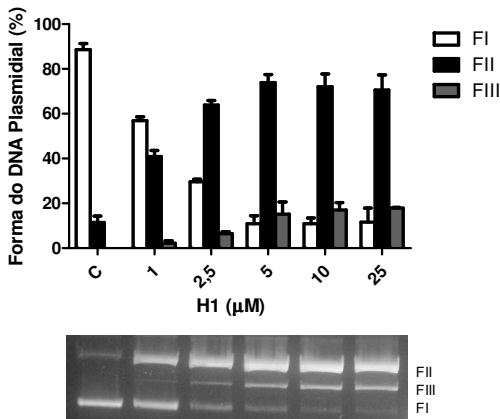


Figura 77. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H1) (1 a 25 μM), por 5 minutos em temperatura ambiente sob luz UV em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

Utilizando-se da informação que o ligante que contém o átomo de selênio apresenta fosforescência à temperatura ambiente, com tempo de vida (2,5 μs) 500 vezes maior do que os outros dois ligantes (\approx 5 ns), conforme apresentado no capítulo 3, decidiu-se por tentar excitá-lo do estado fundamental para o estado tripleto pela banda proibida na região do visível (λ_{max} 504 nm) (Figura 41). Com isso, seria possível fazer uso de uma fonte de menor energia e menos danosa ao meio biológico o que, sem dúvida, agregaria a estes compostos um grande valor do ponto de vista prático para uso para terapia fotodinâmica.

Finalmente, para realizar os ensaios de fotoclivagem do DNA na região do visível optou-se por utilizar uma lâmpada incandescente de 100 w. Para ter certeza que a lâmpada não emitia radiação na região do ultravioleta, conduzindo aos resultados já mostrados, mediu-se o espectro de emissão da lâmpada de tungstênio (Figura 78).

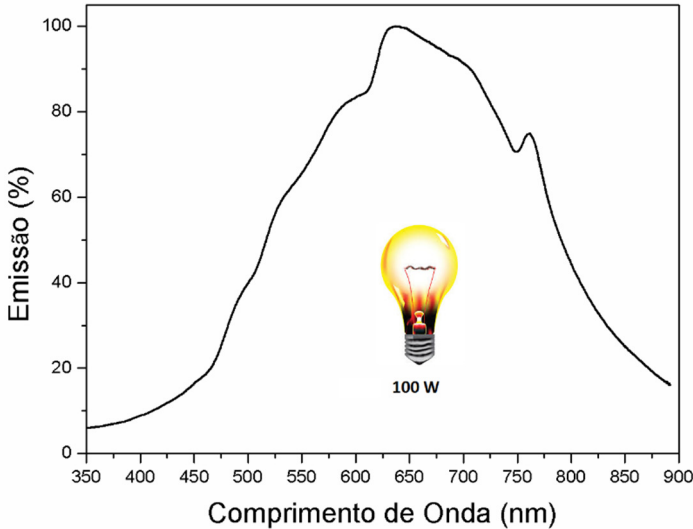


Figura 78. Espectro de emissão da lâmpada de tungstênio de 100 w.

Pode-se observar no espectro apresentado na Figura 78 que a lâmpada de tungstênio tem uma emissão maior que 10% somente acima de 450 nm, estendendo-se até o infravermelho.

Após alguns testes preliminares decidiu-se por conduzir o experimento por um tempo de duas horas à luz visível, com controle da temperatura, sabendo-se que grande parte da energia desse tipo de lâmpada é dissipada na forma de calor.

Como esperado, não foi obtido resultado de fotoclivagem do DNA quando utilizado a 1,10-fenantrolina em variadas concentrações, 15-75 μM (Figura 79).

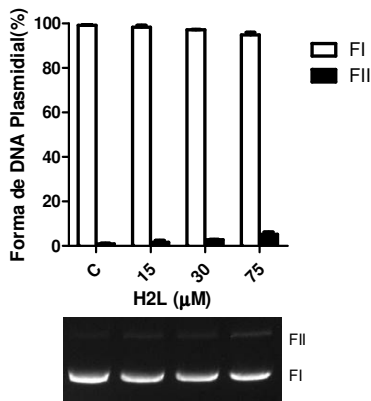


Figura 79. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de Phen (H2L) (15 a 75 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

No ligante com enxofre (Figura 80) foi possível observar, considerando o desvio padrão, uma pequena formação de DNA na forma circular (FII).

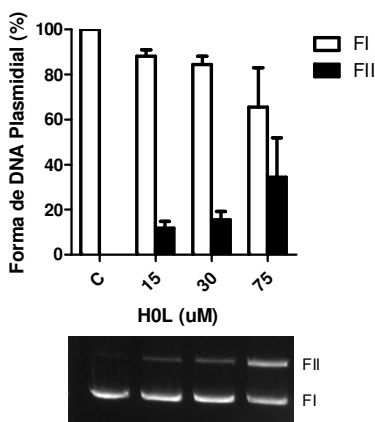


Figura 80. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de TDZP (HOL) (15 a 75 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem

complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

Coerentemente com o que foi sugerido, o ligante contendo o átomo de selênio clivou totalmente o DNA superenovelado (FI) para cerca de 70% da forma circular aberto (FII) e 30% da forma linear (FIII) na menor concentração, 15 μ M.

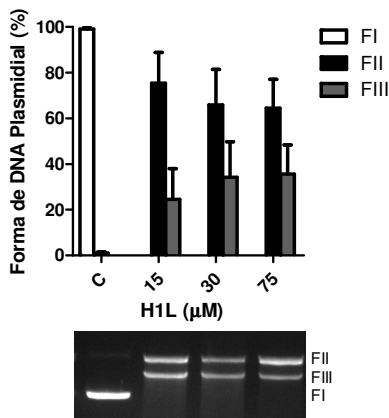


Figura 81. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de H1L (15 a 75 μ M), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

O experimento foi conduzido da mesma forma para os complexos de ferro. Pode-se afirmar, sem dúvida, que o complexo contendo Phen (Figura 82) não apresentou fotoclivagem de DNA em todas as concentrações testadas, 5-25 μ M.

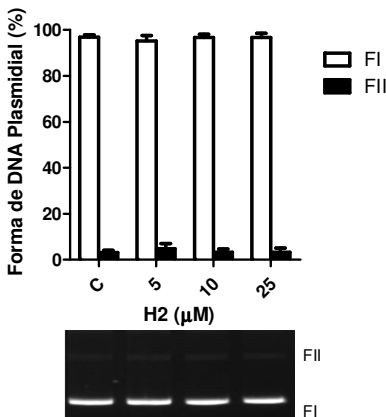


Figura 82. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H2) (5 a 25 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média ± desvio padrão.

Quando foi utilizado o complexo de ferro com TDZP (Figura 83) o perfil praticamente se manteve o mesmo que o complexo com fenantrolina, isto é, praticamente nenhum DNA superenovelado foi clivado para a forma II ou forma III.

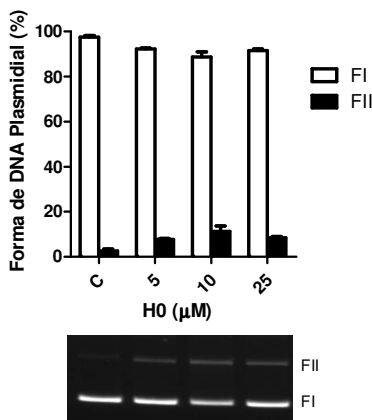


Figura 83. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H0) (5 a 25 μM), por 2 h sob luz visível a temperatura

ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

Tal como o ligante, o complexo contendo selênio (Figura 84) em sua estrutura clivou cerca de 25% do DNA na forma I para a forma circular aberto (FII) na concentração de 5 μ M. Quando a concentração foi dobrada observou-se uma conversão de aproximadamente 60% do DNA plasmidial intacto para forma II. Na concentração mais alta, 25 μ M, foi observado o aparecimento da forma linear (Forma III).

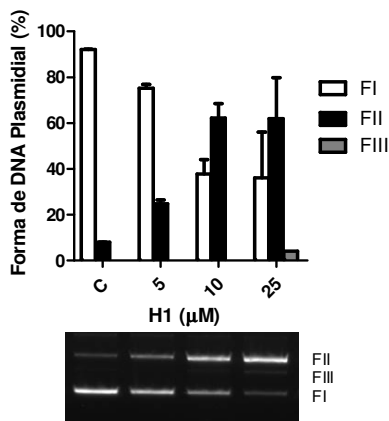


Figura 84. Clivagem de DNA plasmidial por diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ (H1) (5 a 25 μ M), por 2 h sob luz visível a temperatura ambiente em tampão PIPES (25mM, pH 7,0). A amostra “C” se refere ao grupo controle (sem complexo). Dados representativos de três experimentos diferentes, expressos em média \pm desvio padrão.

4.4. CONCLUSÕES

Os complexos de ferro (Fe^{2+}) contendo os ligantes Phen, TDZP e PhenSe foram sintetizados a partir de uma metodologia simples e eficiente que levaram à obtenção dos produtos em excelentes rendimentos.

As estruturas dos complexos foram devidamente caracterizadas por diversas análises estruturais, tendo sido possível, ainda, determinar a inédita estrutura tridimensional do complexo contendo selênio.

O composto $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ foi o único que apresentou emissão à temperatura ambiente, sendo caracterizado por duas bandas na região do visível. Essas bandas se diferiram por um descolamento batocrômico em relação às apresentadas pelo ligante, além de não terem alterados seus perfis, quando saturadas com argônio nem oxigênio.

Entre todos os compostos, o complexo com Se apresentou o espectro de absorção UV-vis mais deslocado para o vermelho, que culminou em um menor valor de energia de *bandgap*, corroborando com os dados obtidos na voltametria cíclica.

Os compostos contendo a 1,10-fenantrolina não apresentaram atividade considerável de nuclease tanto na luz UV quanto na luz branca (visível), diferentemente do ligante TDZP que mostrou ser tão eficiente (no UV) quanto o complexo que já havia sido testado (Souza *et al.*, 2010).

O ligante com selênio PhenSe e o complexo $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$, de forma satisfatória, mostram ser dois poderosos compostos com intensa atividade de fotonuclease na luz ultravioleta e branca, o que os torna potenciais candidatos para uso em terapia fotodinâmica.

A atividade do $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ não foi proporcionalmente (considerando o número de ligantes) maior que a do ligante na forma não coordenada. Contudo, abre-se um leque de possibilidades de preparação de novos compostos com centros metálicos que possibilitem a elaboração de complexos heterolépticos que combinem propriedades distintas de fotonuclease com a propriedade de outro ligante, como de bom intercalador de DNA, entre outros.

Capítulo 5

Parte Experimental

5.1. MATERIAS E MÉTODOS

5.1.1. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) foram obtidos em um espectrômetro Brucker AC-200 (Central de Análises – UFSC) a 200,13 MHz. Os deslocamentos químicos foram reportados em ppm, utilizando o sinal do solvente (CDCl_3 ou DMSO-d_6) ou TMS como referência. Os dados foram citados da seguinte forma: deslocamento químico (δ), multiplicidade, constante de acoplamento (J) e integral de intensidade.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C RMN) foram obtidos a 50 MHz em um espectrômetro Brucker AC-200. Os deslocamentos químicos foram reportados em ppm, utilizando o sinal do solvente (CDCl_3 ou DMSO-d_6) como referência.

As seguintes abreviações foram usadas para designar a multiplicidade: s (singleto), d (dubleto), dd (duplo dubleto), t (tripleto), m (multiplete) e sl (singleto largo).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de Selênio-77 (^{77}Se RMN) foram obtidos a 38,14 MHz em um espectrômetro Brucker AC-200. Os deslocamentos químicos foram reportados em ppm, utilizando o sinal do disseleneto de difenila como referência externa (464 ppm).

5.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO - IV

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, modelo FT-IR-200 (Laboratório Ademir Neves), em um espectrômetro Brucker, modelo Alpha Transmittance FT-IR (Central de Análises – UFSC) em pastilhas de KBr, de 4000 – 400 cm^{-1} .

5.1.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Um espectrofotômetro Cary Bio 50 foi usado para as medidas de absorção UV-Vis em solução.

5.1.4. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

O espectro de fluorescência foi obtido em solução em um espectrofotômetro de Fluorescência Varian Cary Eclipse.

5.1.5. ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ALTA RESOLUÇÃO – HRMS

As análises de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) foram realizadas em um equipamento MicrOTOF QII Bruker, com a fonte de ionização APPI, sendo as amostras injetadas com o auxílio de uma seringa Hamilton 500 μL modelo 1750 RN SYR)

5.1.6. PONTO DE FUSÃO – P.F.

As medidas de ponto de fusão foram realizadas em um microscópio Olympus BX50 (Tóquio – Japão) equipado com um placa de equipamento Mettler Toledor FP-82 HT, cuja temperatura foi controlado por processador Mettler Toledo FP 90.

5.1.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se um analisador Shimadzu com o módulo TGA-50.

5.1.8. TEMPO DE VIDA DO ESTADO SINGLETO

O tempo de vida do estado singleto foi medido em solução em um espectrofotômetro de fluorescência resolvido no tempo Edinburg FLS980 com uma lâmpada de arco de hidrogênio (nanossegundos) e um detector de contagem de fóton único.

5.1.9. TEMPO DE VIDA DO ESTADO TRIPLETO

O tempo de vida do estado tripleto foi detectado utilizando um flash-fotólise laser Luzchem LFP101, Excitação com terceiro harmônico (366 nm) do Laser Surelite II Nd-YAG.

5.1.10. VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medidas de voltametria cíclicas (CV) foram conduzidas utilizando um sistema de três eletrodos: Carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um fio de platina como auxiliar e um eletrodo de referência Ag/Ag^+ . Eletrólito suporte: $0,1 \text{ mol.L}^{-1} n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$.

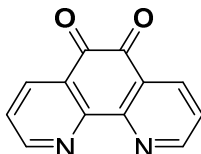
5.1.11. MEDIDA DE FOTOCORRENTE

As medidas de fotocorrente foram realizadas à temperatura ambiente utilizando uma lâmpada de Xenônio (Oriel, 150 W). Um filtro óptico foi utilizado para selecionar a região espectral entre 420 e 1200 nm. A intensidade da luz na amostra foi medida com um fotodiodo em 100 mW/cm². Os filmes foram produzidos usando poli(9-vinilcarbazol) (PVK) adquirido da Sigma-Aldrich como matriz polimérica. As soluções foram preparadas na concentração de 6 mg/L em clorofórmio de 100% PVK; 80:20 PVK:Phen; 80:20 PVK:TDZP; 80:20 PVK:PhenSe e 70:30 PVK:LSe. Os filmes foram depositados por spin-coating à 1500 rpm durante 30 segundos em uma placa de vidro ITO (4-8 Ω/□) após os procedimentos adequados de limpeza. Os filmes foram aquecidos num forno à 80 °C durante 10 min para completar a evaporação do solvente. A espessura do filme foi determinada com um AFM, Nanosurf FlexAFM microscópio, operando em modo tapping sob condições ambientes com uma taxa de scanning de 1,0 Hz e 512 pixels x 512 pixels, seguindo o protocolo previamente descrito (Nunes, Sehnem e Bechtold, 2012). Todos os filmes possuem espessura entorno de 150 nm. A estrutura do diodo foi completada com uma fase de 80 nm de alumínio evaporado à 2,7.10⁻⁷ Torr de vácuo com uma taxa de 1,0 nm/s. O tamanho dos diodos eram de 6,0 mm². A fotocorrente foi medida com um Keithley 2400 sourcemeter com voltagem externa igual a zero no escuro e sob irradiação da luz.

5.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.2.1. SÍNTESES DOS COMPOSTOS

1,10-fenantrolina-5,6-diona (2)

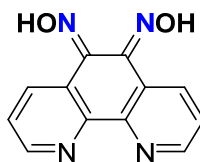


Para um balão de fundo redondo de 500 mL foram transferidos, sob banho de gelo, ácido nítrico (20 mL) e ácido sulfúrico (40 mL). À esta mistura foram adicionados 4,0 g de 1,10-fenantrolina monohidratada, 1, (20,20 mmol) e 4,0 g de KBr (33,61 mmol). A mistura foi aquecida e

refluxada por três horas e meia, sendo vertida ainda quente para uma mistura de água e gelo (1,5 L). A solução teve o seu pH ajustado para 6-7 com uma solução de NaOH. A mistura foi extraída com clorofórmio e lavada com água. Posteriormente, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio e concentrada no vácuo.

Sólido amarelo. Rendimento: 93 %; Ponto de Fusão: 257 – 258,5 °C (Literatura 257-258 °C (Che *et al.*, 2006). IV (KBr): 3561; 3062; 1703; 1685; 1577; 1560; 1460; 1414; 1316; 1293; 1205 cm⁻¹. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ: 9,11 (dd, *J* = 4,8 e 1,8 Hz, 2H); 8,50 (dd, *J* = 7,8 e 1,8 Hz, 2H); 7,61 (dd, *J* = 7,8 e 4,8 Hz, 2H) ppm. RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ: 178,58; 156,32; 152,82; 137,23; 128,02; 125,59 ppm.

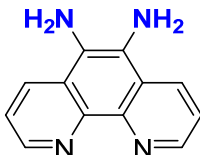
1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (3)



Para um balão de 250 ml foram transferidos 3,20 g (15,23 mmol) de 1,10-fenantrolina-5,6-diona, (2), etanol (180 ml), 3,70 g (53,30 mmol) de NH₂OH.HCl e 4,50 g (22,84 mmol) de BaCO₃. A mistura foi então aquecida e refluxada por um período de 17 h, sendo posteriormente concentrada no vácuo. Ao sólido resultante foram adicionados 300 ml de uma solução de HCl 0,2 M a qual foi agitada por 10 minutos e então filtrada em funil de Büchner. O pH do filtrado foi ajustado para 5. O precipitado coletado por filtração foi lavado com água, etanol e éter etílico.

Sólido esverdeado. Rendimento: 91 %; Ponto de Fusão: 233 – 234 °C com decomposição (Literatura decompõe em 230 °C (Bodige e MacDonnell, 1997). IV (KBr): 3476; 3015; 2694; 1679; 1611; 1573; 1515; 1467; 1407; 1299; 1263; 1205 cm⁻¹.

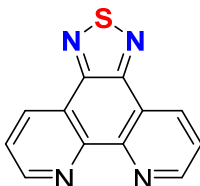
1,10-fenantrolina-5,6-diamina (4)



Para um balão de três bocas, sob atmosfera inerte (Ar), foram transferidos 1,67 g (6,97 mmol) da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima (**3**), 200 ml de etanol, e 0,33 g de Pd/C 10%. A mistura foi aquecida até refluxo, então uma solução contendo 30 ml de etanol e 6,7 ml (139,40 mmol) de hidrazina foi adicionada gota-a-gota por um período de uma hora. O refluxo foi mantido por mais 24 h. A mistura ainda quente foi filtrada em celite e esta lavada com etanol fervente (300 mL). O filtrado foi colocado na geladeira overnight. O sólido na forma de agulhas amarelas foi filtrado e seco na estufa a vácuo.

Agulhas amarelas. Rendimento: 89 %; Ponto de Fusão: > 300 °C (Literatura > 350 °C (Bodige e MacDonnell, 1997). IV (KBr): 3372; 3321; 3263; 3198; 3035; 3004; 1950; 1905; 1862; 1654; 1603; 1589; 1482; 1434; 1409; 1348; 1303 cm⁻¹. RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,78 (dd, *J* = 4,2 e 1,4 Hz, 2H); 8,50 (dd, *J* = 8,4 e 1,4 Hz, 2H); 7,61 (dd, *J* = 8,4 e 4,2 Hz, 2H); 5,24 (sl, 4H) ppm. RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 144,97; 140,89; 128,56; 122,73; 122,08 ppm.

[1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (5)

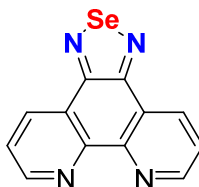


Para um balão de 100 ml foram transferidos 1,0 g, (4,76 mmol) de 5,6-diamino-1,10-fenantrolina, **4**, 30 mL de CH₂Cl₂ e 1,92 g de trietilamina (19,04 mmol). A mistura foi agitada por 15 minutos até que a diamina entrasse em solução. Então, 1,13 g de SOCl₂ (9,5 mmol) foram adicionados gota-a-gota e a mistura refluxada por 4 h. A reação foi acompanhada por CCD eluindo-se numa mistura de CHCl₃/MeOH

(90:10). Depois de concentrada em vácuo, 70 ml de água foram adicionados. HCl concentrado foi adicionado até pH 6-7, então a mistura foi extraída com diclorometano (3 x 10 ml), a fase orgânica lavada com água (2 x 50 ml) e seca com sulfato de sódio. Assim que concentrado em vácuo, o sólido resultante foi purificado por cromatografia flash eluindo-se com clorofórmio.

Sólido esbranquiçado. Rendimento: 92 %; Ponto de Fusão: 130,9-131,9 °C (Literatura 130,8-131,9 °C (Conte, Bortoluzzi e Gallardo, 2006). IV (KBr): 3425; 3068; 3045; 3011; 1632; 1591; 1552; 1443; 1399 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 9,26 (dd, $J = 4,6$ e $1,8$ Hz, 2H); 9,04 (dd, $J = 8,0$ e $1,8$ Hz, 2H); 7,77 (dd, $J = 8,0$ e $4,6$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 152,20; 151,87; 147,73; 133,53; 124,53; 123,28 ppm; ESI HRMS: calculado para $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}+\text{H}]^+$ 239,0386, encontrado 239,0386.

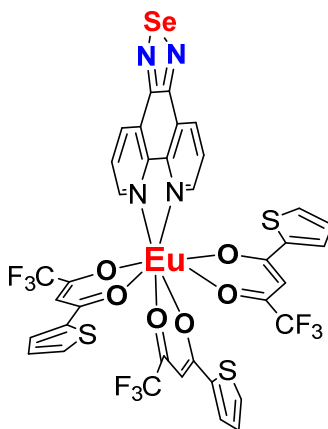
[1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (6)



Para um balão de 100 ml foram transferidos 210 mg (1 mmol) de 5,6-diamino-1,10-fenantrolina, **4**, 40 ml de EtOH. A mistura foi agitada e aquecida até o refluxo. Então, uma solução (5mL) aquosa quente de 111 mg de SeO_2 (1 mmol) foi adicionada gota-a-gota e a mistura refluxada por 1h. A reação foi acompanhada por CCD eluindo-se numa mistura de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (80:20). Depois de concentrada em vácuo o sólido resultante foi purificado por cromatografia flash eluindo-se com clorofórmio.

Sólido rosa. Rendimento: 90 %; Ponto de Fusão: 292,5-295,5 °C com decomposição. IV (KBr): 3425; 3082; 3039; 3008; 1609; 1515; 1500 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : 9,20 (dd, $J = 4,6$ e $1,8$ Hz, 2H); 8,99 (dd, $J = 8,0$ e $1,8$ Hz, 2H); 7,70 (dd, $J = 8,0$ e $4,6$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 156,6; 152,2; 148,0; 134,2; 125,3; 124,4 ppm; RMN ^{77}Se (38,14 MHz, CDCl_3) δ : 1528,6 ppm. ESI HRMS: calculado para $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{Se}+\text{H}]^+$ 286,9831, encontrado 286,9832.

[Eu(TTA)₃(PhenSe)] (8)



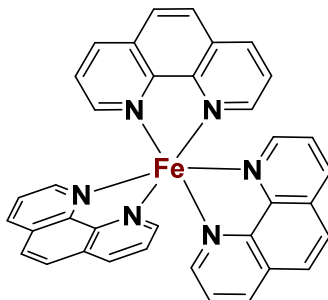
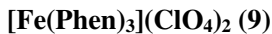
Em um balão de 50 ml, foi adicionado 279 mg (1,26 mmol) de tenoiltrifluoroacetona (TTA) e etanol (10 ml). A solução foi neutralizada pela adição de 0,5ml de uma solução aquosa de NaOH 2,5M. Posteriormente, foi adicionado uma solução de clorofórmio contendo 120 mg (0,42 mmol) de [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (PhenSe). Então, uma solução contendo 180 mg (0,420 mmol) de Eu(NO₃)₃·5H₂O foi adicionada gota-a-gota. A solução foi aquecida lentamente até 50-55°C e manteve-se sob vigorosa agitação nesta temperatura por 1 hora. A mistura foi resfriada na geladeira e o precipitado foi filtrado e lavado com etanol gelado.

Sólido branco. Rendimento: 87 %; IV (KBr): 3098; 1627; 1601; 1538; 1506; 1464; 1411; 1359; 1307; 1247 cm⁻¹. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 11,92 (s, 2H); 11,15 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 8,96 (dd, *J* = 7,4 e 1,4 Hz, 2H); 6,96 (d, *J* = 5,0 Hz, 3H); 6,49 (t, 3H); 6,12 (d, *J* = 3,4 Hz, 3H); 2,91 (s, 3H) ppm. ESI HRMS: calculado para [C₃₆H₁₈EuF₉N₄O₆S₃Se + Na]⁺ 1122,8503, encontrado 1122,8495.

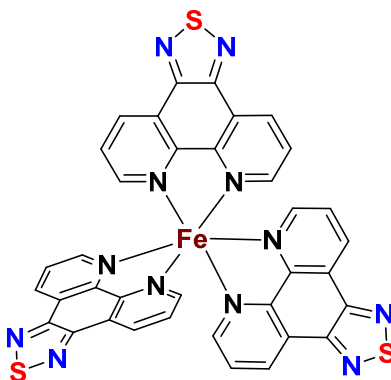
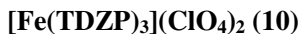
Complexos de Ferro (II)

Em um copo becker de 25 ml, foi adicionado 285 mg (1 mmol) do [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina (PhenSe) e clorofórmio (5 ml). Foi adicionado gota-a-gota uma solução de THF contendo 85 (0,33 mmol) de perclorato de ferro (II) hidratado. A solução foi agitada e

aquecida com um soprador térmico por menos de 2 minutos. O produto vermelho precipitou imediatamente e a solução remanescente ficou incolor.



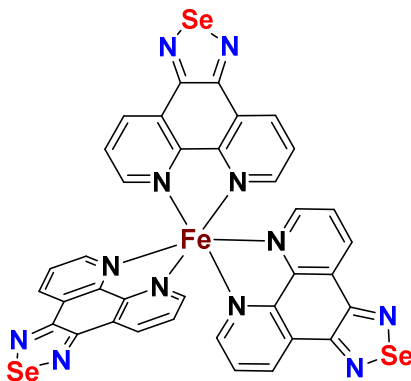
Sólido vermelho. Rendimento: 90 %; IV (KBr): 3518, 3064, 1632, 1601, 1579, 1515, 1426, 1085 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ : 8,81 (dd, $J = 7,6$ e $J = 1,8$ Hz, 6H); 8,40 (s, 6H); 7,79-7,69 (m, 12 H) ppm. ESI HRMS: calculado para $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_6]^{2+}$ 298,0701, encontrado 298,0704.



Sólido vermelho. Rendimento: quantitativo; IV (KBr): 3504, 3098, 3073, 1628, 1607, 1407, 1089 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ :

9,22 (dd, $J = 7,6$ e $J = 1,6$ Hz, 6H); 7,92-7,82 (m, 12H) ppm. ESI HRMS: calculado para $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{S}_3]^{2+}$ 385,0139, encontrado 385,0139.

[Fe(PhenSe)₃](ClO₄)₂ (11)



Sólido vermelho. Rendimento: quantitativo; IV (KBr): 3455; 3092; 1625; 1409; 1089 cm^{-1} . RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ : 9,12 (dd, $J = 7,7$ e $J = 1,3$ Hz, 6H); 7,88-7,76 (m, 12H) ppm. ESI HRMS: calculado para $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{FeN}_{12}\text{Se}_3]^{2+}$ 455,9317, encontrado 455,9314.

5.2.2. EXPERIMENTO COM DNA

O procedimento geral aplicado aos complexos mononucleares de Cu(II) foi adaptado de Bortolotto e colaboradores ((Bortolotto *et al.*, 2011) e Souza e colaboradores (Souza *et al.*, 2010). Numa reação típica de clivagem de 20 μL , 330 ng do plasmídeo pBSK II (~25 μM em pb) foram tratados com os complexos e/ou seus ligantes (em diferentes concentrações, dependendo da necessidade do experimento) em meio tamponado com 25 mM de PIPES (pH 7,0). Uma vez que cada molécula de complexo possui três equivalentes de ligante, a comparação direta de cada concentração de complexo foi feita contra o triplo da concentração do ligante. Todas as reações foram realizadas em pelo menos três experimentos independentes.

As reações ao abrigo da luz foram conduzidas em estufa a 37 $^\circ\text{C}$ por 16 h. As reações sob luz UV foram conduzidas expondo as misturas reacionais (acondicionadas em microtubos de polipropileno tipo Eppendorf) diretamente sobre uma lâmpada de UV (12 W) de um transluminador (UVP, USA) por 5 minutos. A sala foi mantida no escuro

para evitar a incidência de outras fontes luminosas. Sob luz visível, as reações acondicionadas também em microtubos, foram expostas a uma lâmpada incandescente (100 W) verticalmente disposta em relação à abertura do microtubo (com a tampa aberta) com aproximadamente 20 cm por 2 horas. Para evitar a incidência de outras fontes de luz, as reações expostas sob a lâmpada foram isoladas do ambiente externo por uma caixa de paredes não refletivas. Além disso, devido à alta geração de calor pela lâmpada incandescente, um ventilador foi instalado numa abertura lateral da caixa para diminuir a temperatura a qual os microtubos foram mantidos.

Independente de qual forma as reações foram mantidas, ao seu final foram adicionados às misturas reacionais 5 μL de tampão de corrida 6X concentrado (EDTA 0,25 M em pH 8,0, glicerol 50% e azul de bromofenol 0,01%). Em seguida, 20 μL das amostras foram armazenadas a 4°C até serem submetidas à eletroforese em gel de agarose (1 %) contendo brometo de etídio (0,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$) por 100 min a 90 V em tampão TBE 0,5X (Tris 44,5 mM, ácido bórico 44,5 mM, EDTA 1 mM em pH 8,0). Os géis resultantes foram fotografados pelo sistema de fotodocumentação DigiDoc-It (UVP, USA) e as frações de cada forma de DNA plasmidial quantificadas por densitometria, utilizando o software KODAK Molecular Imaging Software 5.0 (Carestream Health, USA). Uma vez que o brometo de etídio possui uma maior dificuldade de intercalar-se com a forma superenovelada do DNA plasmidial, há uma menor emissão de fluorescência por esta forma de DNA em relação às demais. Para corrigir a real quantidade de DNA superenovelado da amostra, deve-se multiplicar o valor encontrado por 1,42 e corrigir por proporcionalidade os valores obtidos para as demais formas (Bernadou *et al.*, 1989). Para efeito de entendimento, a fração ou quantidade de DNA clivado (%) será considerada como a soma das frações de DNA na forma circular aberta (F II) e linear (F III), enquanto a fração ou quantidade de DNA intacto (%) será considerada como a fração de DNA na forma superenovelada.

Considerações Finais

No Capítulo 2 dessa tese foi apresentada uma metodologia aprimorada do ligante contendo o heterociclo selenodiazol, PhenSe. Enquanto os demais ligantes apresentaram somente fluorescência com tempo de vida na faixa de 5 ns, o ligante com selênio exibiu fosforescência com tempo de vida 3 ordens de magnitude maior, 2,5 μ s. Essa diferença pôde ser atribuída, pelos cálculos teóricos, ao efeito do átomo pesado, causado pelo acoplamento spin-órbita do selênio. Através de um experimento de fotocorrente constatou-se que o PhenSe é um forte candidato a aplicações fotovoltaicas e OLED.

Avaliou-se, também, nos capítulos 3 e 4, as propriedades do PhenSe de se coordenar ao centro metálico Eu (III) e Fe (II), respectivamente. O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ foi obtido em 87% de rendimento e sua estrutura foi devidamente elucidada por RMN ^1H , HRMS e raio-X. Pelo estudo das propriedades ópticas desse complexo foi possível observar um pico de emissão centrado em 612 nm, o qual acarreta a intensa coloração vermelha do mesmo, apresentando um valor de energia de *bandgap* muito semelhante ao complexo análogo com enxofre. Um estudo em dispositivo eletroluminescente deve ser realizado para apontar qual complexo apresenta melhor desempenho para compreender o efeito do calcogênio nesses compostos. Ainda, o escopo da metodologia poderá ser estendido para a síntese de complexos com Tb (III) e Tm (III). Finalmente, pretende-se avaliar as propriedades de fotonuclease artificiais dos complexos.

Além da preparação dos complexos de Fe (II) contendo os átomos de enxofre e selênio em rendimentos quantitativos, mostrou-se que apenas o $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ apresentou emissão, exibindo duas bandas, uma no UV e outra no Vis. A análise do espectro de UV-Vis e do voltamograma cíclico conduziram ao mesmo resultado: o complexo com selênio apresenta o menor valor de energia de *bandgap*, com potencial aplicação no campo tecnológico.

Os ligantes derivados da fenantrolina e seus respectivos complexos de Fe (II) apresentaram baixa toxicidade no escuro em estudos de atividade de nuclease no DNA. Nestes estudos, o PhenSe e o $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ exibiram intensa atividade quando fotoinduzidos pela luz UV e branca, o que os torna potenciais candidatos a fármacos para utilização na terapia fotodinâmica. Estudos complementares estão sendo realizados para comprovar o mecanismo de ação desses compostos. Finalmente, o caráter modular de alguns íons metálicos abre um leque de possibilidades de utilização do ligante PhenSe na síntese de uma gama de novos compostos com importantes propriedades biológicas.

Sem dúvida, esse trabalho contribuirá significativamente para o desenvolvimento da química do selênio e novas moléculas com potenciais aplicações no âmbito da tecnologia e bioquímica.

O material contido no capítulo 2 foi publicado recentemente no importante periódico *Dyes and Pigments*. Os materiais dos outros capítulos estão sendo redigidos na forma de artigo científico e em breve, também serão submetidos para importantes periódicos de relevante fator de impacto.

Referências Bibliográficas

ABOUL-GHEIT, A. K.; AHMED, S. M.; EL-DESOUKI, D. S.; ABDEL-AZEEM, S. M.; EL-SHAHAT, M. F. Platinum 1,10-phenanthroline: Photosensitizer for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **European Journal of Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 104–108, 2011. Acesso em: 17/12/2014.

ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011. Acesso em: 25/11/2014.

ANDREESSEN, J. R.; LJUNGDAHL, L. G. Formate Dehydrogenase of *Clostridium thermoaceticum*: Incorporation of Selenium-75, and the Effects of Selenite, Molybdate, and Tungstate on the Enzyme. **J. Bacteriol.**, v. 116, n. 2, p. 867–873, 1973.

BANDYOPADHYAY, B. N.; HARRIMAN, A. Photoreduction of 1,10-phenanthroline. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 73, n. 0, p. 663, 1977. Acesso em: 18/12/2014.

BANIK, B.; SASMAL, P. K.; ROY, S.; et al. Terpyridine Oxovanadium(IV) Complexes of Phenanthroline Bases for Cellular Imaging and Photocytotoxicity in HeLa Cells. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 9, p. 1425–1435, 2011. Acesso em: 17/12/2014.

BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. MANSSOUR. **Química medicinal: as bases moleculares da ação dos fármacos**. 2008.

BELLUSCI, A.; BARBERIO, G.; CRISPINI, A.; et al. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Lanthanide(III) β -Diketone Complexes with Nitrogen *p, p'*-Disubstituted Aromatic Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1818–1825, 2005. Acesso em: 21/2/2015.

BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17–18, p. 2096–2180, 2010. Acesso em: 31/12/2014.

BENÍTEZ, J.; CORREIA, I.; BECCO, L.; et al. Searching for Vanadium-Based Prospective Agents against *Trypanosoma cruzi*: Oxidovanadium(IV) Compounds with Phenanthroline Derivatives as Ligands. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 639, n. 8-9, p. 1417–1425, 2013. Acesso em: 26/11/2014.

BERNADOU, J.; PRATVIEL, G.; BENNIS, F.; GIRARDET, M.; MEUNIER, B. Potassium monopersulfate and a water-soluble manganese porphyrin complex, [Mn(TMPyP)](OAc)₅, as an efficient reagent for the oxidative cleavage of DNA. **Biochemistry**, v. 28, n. 18, p. 7268–7275, 1989. Acesso em: 7/2/2015.

BERZELIUS, J. J. **Afhandl. Fys. Kemi Mineralogi**. 1818.

BIJU, S.; RAJ, D. B. A.; REDDY, M. L. P.; KARIUKI, B. M. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Eu³⁺ Heterocyclic β-Diketonate Complexes with Bidentate Nitrogen Donors. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 26, p. 10651–10660, 2006. Acesso em: 21/2/2015.

BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. v. 35, p.107–272, 2005. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168127305350033>>. Acesso em: 20/2/2015.

BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 2009. Acesso em: 23/2/2015.

BODIGE, S.; MACDONNELL, F. M. Synthesis of free and ruthenium coordinated 5,6-diamino-1,10-phenanthroline. **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 47, p. 8159–8160, 1997. Acesso em: 8/2/2015.

BONNETT, R. **Chemical aspects of photodynamic therapy**. Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers, 2000.

BORTOLOTTO, T.; SILVA, P. P.; NEVES, A.; PEREIRA-MAIA, E. C.; TERENCEZI, H. Photoinduced DNA Cleavage Promoted by Two Copper(II) Complexes of Tetracyclines and 1,10-Phenanthroline. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 10519–10521, 2011. Acesso em: 7/2/2015.

BRATERMAN, P. S.; SONG, J. I.; PEACOCK, R. D. Electronic absorption spectra of the iron(II) complexes of 2,2'-bipyridine, 2,2'-bipyrimidine, 1,10-phenanthroline, and 2,2':6',2''-terpyridine and their reduction products. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 555–559, 1992. Acesso em: 18/2/2015.

CALUCCI, L.; PAMPALONI, G.; PINZINO, C.; PRESCIMONE, A. Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 12, p. 3911–3920, 2006. Acesso em: 3/2/2015.

CHE, G.; LI, W.; KONG, Z.; et al. Hydrothermal Syntheses of Some Derivatives of Tetraazatriphenylene. **Synthetic Communications**, v. 36, n. 17, p. 2519–2524, 2006. Acesso em: 3/2/2015.

CHEN, Y.; QIAO, L.; YU, B.; et al. Mitochondria-specific phosphorescent imaging and tracking in living cells with an AIPE-active iridium(III) complex. **Chemical Communications**, v. 49, n. 94, p. 11095, 2013. Acesso em: 18/12/2014.

CLARK, L. C.; COMBS, G. J.; TURNBULL, B.; SLATE, E. H. Effects of Selenium Supplementation for Cancer Prevention in Patients With Carcinoma of the Skin: A Randomized Controlled Trial. **JAMA**, v. 276, n. 24, p. 1957, 1996. Acesso em: 2/3/2015.

CONTE, G. **Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo tiadiazol: materiais mesomórficos e complexos de lantanídeos**, 2009. Departamento de Química: UFSC. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/92745>>. .

CONTE, G.; BORTOLUZZI, A.; GALLARDO, H. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4- f][1,10]phenanthroline as a Building Block for Organic Materials. **Synthesis**, v. 2006, n. 23, p. 3945–3947, 2006. Acesso em: 26/11/2014.

COSTA, R. D.; ORTÍ, E.; BOLINK, H. J.; et al. Light-emitting electrochemical cells based on a supramolecularly-caged phenanthroline-based iridium complex. **Chemical Communications**, v. 47, n. 11, p. 3207, 2011. Acesso em: 17/12/2014.

COUZIN-FRANKEL, J. Backlash greets “bad luck” cancer study and coverage. **Science**, v. 347, n. 6219, p. 224–224, 2015. Acesso em: 23/2/2015.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2. ed ed. Chichester: Wiley, 2014.

VO-DINH, T. **Room temperature phosphorimetry for chemical analysis**. New York: Wiley, 1984.

DOLGOUNITCHEVA, O.; ZAKRZEWSKI, V. G.; ORTIZ, J. V. Ionization Energies of Acridine, Phenazine, and Diazaphenanthrenes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 45, p. 8554–8564, 1997. Acesso em: 18/12/2014.

EARMME, T.; HWANG, Y.-J.; MURARI, N. M.; SUBRAMANIYAN, S.; JENEKHE, S. A. All-Polymer Solar Cells with 3.3% Efficiency Based on Naphthalene Diimide-Selenophene Copolymer Acceptor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 40, p. 14960–14963, 2013. Acesso em: 3/3/2015.

EICHER, T. **The chemistry of heterocycles: structure, reactions, syntheses, and applications**. 3rd, completely rev. and updated ed ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

ERKKILA, K. E.; ODOM, D. T.; BARTON, J. K. Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 9, p. 2777–2796, 1999. Acesso em: 31/12/2014.

FRIZON, T. E.; RAMPON, D. S.; GALLARDO, H.; et al. Selenides and diselenides containing oxadiazoles: a new class of functionalised materials. **Liquid Crystals**, v. 39, n. 6, p. 769–777, 2012.

FUJIHARA, T.; OKAMURA, R.; WADA, T.; TANAKA, K.
Coordination ability of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: syntheses and redox behavior of a Ru(II) complex with an o-quinoid moiety and of bridged Ru(II)?M(II) complexes (M = Pd, Pt). **Dalton Transactions**, n. 16, p. 3221, 2003. Acesso em: 17/12/2014.

GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P.; et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris- β -diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 10, p. 1292–1296, 2008. Acesso em: 26/11/2014.

GALLARDO, H.; CONTE, G.; TUZIMOTO, P. A.; et al. New Luminescent Liquid Crystals Based on 2,1,3-Benzothiadiazole and Bent Five-membered *N*-Heterocyclic Cores. **Liquid Crystals**, v. 39, n. 9, p. 1099–1111, 2012. Acesso em: 26/2/2015.

GARNER, A.; WILKINSON, F. Quenching of triplet states by molecular oxygen and the role of charge-transfer interactions. **Chemical Physics Letters**, v. 45, n. 3, p. 432–435, 1977. Acesso em: 19/12/2014.

GIROTTO, E.; ECCHER, J.; VIEIRA, A. A.; BECHTOLD, I. H.; GALLARDO, H. Luminescent columnar liquid crystals based on 1,3,4-oxadiazole. **Tetrahedron**, v. 70, n. 20, p. 3355–3360, 2014. Acesso em: 2/3/2015.

GONÇALVES, M. S. T. Fluorescent Labeling of Biomolecules with Organic Probes. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 1, p. 190–212, 2009. Acesso em: 25/2/2015.

HARA, K.; SUGIHARA, H.; SINGH, L. P.; et al. New Ru(II) phenanthroline complex photosensitizers having different number of carboxyl groups for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 145, n. 1-2, p. 117–122, 2001. Acesso em: 17/12/2014.

HARA, K.; SUGIHARA, H.; TACHIBANA, Y.; et al. Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Based on Ruthenium(II) Phenanthroline Complex Photosensitizers. **Langmuir**, v. 17, n. 19, p. 5992–5999, 2001. Acesso em: 26/11/2014.

HELLSTRÖM, S.; ZHANG, F.; INGANÄS, O.; ANDERSSON, M. R. Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells. **Dalton Transactions**, , n. 45, p. 10032, 2009. Acesso em: 9/2/2015.

HOFMEIER, H.; SCHUBERT, U. S. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine?metal complexes. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 6, p. 373, 2004. Acesso em: 17/12/2014.

HU, B.; FU, S.-J.; XU, F.; et al. Linear Heterocyclic Aromatic Fluorescence Compounds Having Various Donor–Acceptor Spacers Prepared by the Combination of Carbon–Carbon Bond and Carbon–Nitrogen Bond Cross-Coupling Reactions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 4444–4456, 2011. Acesso em: 12/2/2015.

HUGO GALLARDO; EMERSON MEYER; ADAILTON J. BORTOLUZZI; FERNANDO MOLIN; ANTÔNIO S. MANGRICH. Trinuclear Cu(II) complex with tetrazolyl-pyridine units as a bridging ligand: synthesis, characterization and X-ray structure. , v. 357, n. 2, p. 505–512, 2004.

HURTUBISE, R. J. **Phosphorimetry: theory, instrumentation, and applications**. New York, N.Y.: VCH Publishers, 1990.

ISLAM, A.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. Molecular design of ruthenium(II) polypyridyl photosensitizers for efficient nanocrystalline TiO₂ solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 158, n. 2–3, p. 131–138, 2003. Acesso em: 26/11/2014.

JONES, C. J.; VARGAS, M. D. **A química dos elementos dos blocos D e F**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

JOULE, J. A. **Heterocyclic chemistry**. 5th ed ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2009.

KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2′-Bipyridine Units. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 10, p. 3553–3590, 2000. Acesso em: 17/12/2014.

KALINOVSKAYA, I. V.; TKACHENKO, I. A.; MIROCHNIK, A. G.; KARASEV, V. E.; KAVUN, V. Y. Luminescence and magnetic properties of europium(III) nitrate complex with 1,10-phenanthroline. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 82, n. 4, p. 676–678, 2012. Acesso em: 17/12/2014.

KALYANASUNDARAM, K. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 46, p. 159–244, 1982. Acesso em: 31/12/2014.

KENILEY, L. K.; RAY, L.; KOVNIR, K.; et al. TTF-Annulated Phenanthroline and Unexpected Oxidative Cleavage of the C=C Bond in Its Ruthenium(II) Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 1307–1309, 2010. Acesso em: 12/2/2015.

KIM, J.-H.; SHIN, S. A.; PARK, J. B.; et al. Fluorinated Benzoselenadiazole-Based Low-Band-Gap Polymers for High Efficiency Inverted Single and Tandem Organic Photovoltaic Cells. **Macromolecules**, v. 47, n. 5, p. 1613–1622, 2014. Acesso em: 26/2/2015.

KLAYMAN, D. L.; GUNTH, W. H. H. **Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology (Chemistry of Organometallic Compounds)**. John Wiley & Sons Inc, 1973.

KLEINWEISCHEDE, A.; MATTAY, J. Synthesis of Amino- and Bis(bromomethyl)-Substituted Bi- and Tetradentate N-Heteroaromatic Ligands: Building Blocks for Pyrazino-Functionalized Fullerene Dyads. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2006, n. 4, p. 947–957, 2006. Acesso em: 3/2/2015.

KRIEF, A.; DEROCK, M. Synthesis of diselenides and selenides from elemental selenium. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 16, p. 3083–3086, 2002.

KRYUKOV, G. V.; CASTELLANO, S.; NOVOSELOV, S. V.; et al. Characterization of mammalian selenoproteomes. **Science (New York, N.Y.)**, v. 300, n. 5624, p. 1439–43, 2003.

LEHN, J.-M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995.

LEHN, J.-M. Toward Self-Organization and Complex Matter. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2400–2403, 2002. Acesso em: 31/12/2014.

LI, H.; GUO, Y.; LEI, Y.; et al. D- π -A benzo[c][1,2,5]selenadiazole-based derivatives via an ethynyl bridge: Photophysical properties, solvatochromism and applications as fluorescent sensors. **Dyes and Pigments**, v. 112, p. 105–115, 2015. Acesso em: 26/2/2015.

LI, Q.; SUN, D.; ZHOU, Y.; et al. Anticancer activity of novel ruthenium complex with 1,10-phenanthroline-selenazole as potent telomeric G-quadruplex inhibitor. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 20, p. 142–146, 2012. Acesso em: 18/12/2014.

LIU, P.; MA, Y.; CAI, W.; et al. Photoconductivity of single-crystalline selenium nanotubes. **Nanotechnology**, v. 18, n. 20, p. 205704, 2007. Acesso em: 3/3/2015.

MACHADO, A. E. DA H. Terapia fotodinâmica: princípios, potencial de aplicação e perspectivas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 237–243, 2000. Acesso em: 23/2/2015.

MACHINI, W. B. S.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical Properties of the Oxo-Manganese-Phenanthroline Complex Immobilized on Ion-Exchange Polymeric Film and Its Application as Biomimetic Sensor for Sulfite Ions. **Electroanalysis**, v. 26, n. 10, p. 2182–2190, 2014. Acesso em: 17/12/2014.

MANCIN, F.; SCRIMIN, P.; TECILLA, P.; TONELLATO, U. Artificial metallonucleases. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2540, 2005. Acesso em: 23/2/2015.

MANJARE, S. T.; KIM, Y.; CHURCHILL, D. G. Selenium- and Tellurium-Containing Fluorescent Molecular Probes for the Detection of Biologically Important Analytes. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 10, p. 2985–2998, 2014. Acesso em: 26/2/2015.

MAY, S. W.; POLLOCK, S. H. Selenium-based antihypertensives. Rationale and potential. **Drugs**, v. 56, n. 6, p. 959–64, 1998.

MISTRI, S.; GARCÍA-GRANDA, S.; ZANGRANDO, E.; MANNA, S. C. Fluorescent bis-chelated-1,10-phenanthroline-azido-copper(II) complex for selective sensing of aniline. **Polyhedron**, v. 50, n. 1, p. 333–338, 2013. Acesso em: 17/12/2014.

MOHAMMADZADEH JAHANI, P.; NOWROOZI, A.; HAJIABADI, H.; HASSANI, M. A quantum chemical study of conformational and tautomeric preferences, intramolecular hydrogen bonding and π -electron delocalization on dinitrosomethane; in gas phase and water solution. **Structural Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 1941–1951, 2012. Acesso em: 7/2/2015.

Mononuclear ruthenium complex, preparation method thereof, and application thereof in living cell staining. ., 30. nov. 2011. Disponível em:

<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20111130&DB=EPODOC&locale=en_EP&CC=CN&NR=102260296A&KC=A&ND=4>. Acesso em: 26/11/2014.

MOON, D. B.; CHOE, Y. S. Green and Reddish-Orange Light-Emitting Electrochemical Cells Using Cationic Iridium (III) Phenanthroline Complexes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 584, n. 1, p. 60–68, 2013. Acesso em: 17/12/2014.

MUGESH, G.; DUMONT, W.; SIES, H. Chemistry of Biologically Important Synthetic Organoselenium Compounds. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 2125–2180, 2001. Acesso em: 3/3/2015.

NASCIMENTO, V.; ALBERTO, E. E.; TONDO, D. W.; et al. GPx-Like activity of selenides and selenoxides: experimental evidence for the involvement of hydroxy perhydroxy selenane as the active species. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 1, p. 138–41, 2012.

NERY, A. L. P.; BAADER, W. J. Quimiluminescência de peróxidos orgânicos: geração de estados eletronicamente excitados na decomposição de 1,2-dioxetanos. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 626–636, 2001. Acesso em: 4/3/2015.

NEUMÜLLER, B. Book Review: Inorganic Chemistry. By D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 9, p. 1069–1070, 1990. Acesso em: 26/2/2015.

NICOLAOU, K. C.; PETASIS, N. A. **Selenium in Natural Products Synthesis**. C I S, Incorporated, 1984.

NUNES, G. E.; SEHNEM, A. L.; BECHTOLD, I. H. Self-assembled azo-dye film as an efficient liquid crystal aligning layer. **Liquid Crystals**, v. 39, n. 2, p. 205–210, 2012. Acesso em: 16/12/2014.

OHMORI, Y.; KAJII, H.; SAWATANI, T.; UETA, H.; YOSHINO, K. Enhancement of electroluminescence utilizing confined energy transfer for red light emission. **Thin Solid Films**, v. 393, n. 1-2, p. 407–411, 2001. Acesso em: 21/2/2015.

PERLIN, J. **From space to earth: the story of solar electricity**. 1st ed. Harvard University Press ed ed. Cambridge, Mass: Harvard University Press, 2002.

QUINKERT, G. Photochemistry. Von J. G. Calvert und J. N. Pitts, jr. John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney 1966. 1. Aufl., XVII, 899 S., zahlr. Abb., geb. DM 84.–. **Angewandte Chemie**, v. 79, n. 16, p. 730–730, 1967. Acesso em: 26/2/2015.

ROZAS, I.; ALKORTA, I.; ELGUERO, J. Bifurcated Hydrogen Bonds: Three-Centered Interactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 48, p. 9925–9932, 1998. Acesso em: 11/2/2015.

SAEZ, I. M.; GOODBY, J. W. Supermolecular liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 26, 2005. Acesso em: 31/12/2014.

SARAVANAN, C.; EASWARAMOORTHY, S.; HSIOW, C.-Y.; et al. Benzosenadiazole Fluorescent Probes – Near-IR Optical and Ratiometric Fluorescence Sensor for Fluoride Ion. **Organic Letters**, v. 16, n. 2, p. 354–357, 2014. Acesso em: 26/2/2015.

SASMAL, P. K.; PATRA, A. K.; NETHAJI, M.; CHAKRAVARTY, A. R. DNA Cleavage by New Oxovanadium(IV) Complexes of *N*-Salicylidene α -Amino Acids and Phenanthroline Bases in the Photodynamic Therapy Window. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 26, p. 11112–11121, 2007. Acesso em: 17/12/2014.

SCHWARZ, K.; FOLTZ, C. M. SELENIUM AS AN INTEGRAL PART OF FACTOR 3 AGAINST DIETARY NECROTIC LIVER DEGENERATION. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 12, p. 3292–3293, 2002.

SEED, A. Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 12, p. 2046, 2007. Acesso em: 26/2/2015.

SEGUY, I.; JOLINAT, P.; DESTRUEL, P.; et al. Red organic light emitting device made from triphenylene hexaester and perylene tetraester. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 10, p. 5442, 2001. Acesso em: 11/2/2015.

SELIVANOVA, N.; VASILIEVA, K.; GALYAMETDINOV, Y. Luminescent complexes of terbium ion for molecular recognition of ibuprofen: Complexes of terbium for determination of ibuprofen. **Luminescence**, v. 29, n. 3, p. 202–210, 2014. Acesso em: 17/12/2014.

SHAMBERGER, R. J. **Biochemistry of Selenium**. New York and London, 1983.

SHUKU, Y.; SUIZU, R.; AWAGA, K.; SATO, O. Fe(II) spincrossover complex of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline. **CrystEngComm**, v. 11, n. 10, p. 2065, 2009. Acesso em: 26/11/2014.

SIGMAN, D. S.; MAZUMDER, A.; PERRIN, D. M. Chemical nucleases. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 6, p. 2295–2316, 1993. Acesso em: 31/12/2014.

SMITH, W. Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current. **Nature**, v. 7, n. 173, p. 303–303, 1873. Nature Publishing Group.

SOUZA, B. DE; XAVIER, F. R.; PERALTA, R. A.; et al. Oxygen-independent photonuclease activity of a new iron(II) complex. **Chemical Communications**, v. 46, n. 19, p. 3375–3377, 2010. Acesso em: 26/11/2014.

STILL, W. C.; KAHN, M.; MITRA, A. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 43, n. 14, p. 2923–2925, 1978. Acesso em: 18/12/2014.

SUMMERS, L. A. The Bipyridines. **Advances in Heterocyclic Chemistry**, v. 35, p.281–374, 1984. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065272508601518>>. Acesso em: 17/12/2014.

SUTER, G. W.; KALLIR, A. J.; WILD, U. P.; VO-DINH, T. External heavy-atom effect in room-temperature phosphorescence. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 1644–1646, 1987. Acesso em: 26/2/2015.

TURNER, D. C.; STADTMAN, T. C. Purification of protein components of the clostridial glycine reductase system and characterization of protein A as a selenoprotein. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 154, n. 1, p. 366–381, 1973.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

VELUSAMY, M.; JUSTIN THOMAS, K. R.; LIN, J. T.; HSU, Y.-C.; HO, K.-C. Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. **Organic Letters**, v. 7, n. 10, p. 1899–1902, 2005. Acesso em: 26/2/2015.

VIEIRA, A. A.; CRISTIANO, R.; BORTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds. **Journal of Molecular Structure**, v. 875, n. 1-3, p. 364–371, 2008.

WANG, X.; CHEN, H.; ZHAO, Y.; et al. Optical oxygen sensors move towards colorimetric determination. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 319–338, 2010. Acesso em: 26/11/2014.

WESTPHAL, E.; SILVA, D. H. DA; MOLIN, F.; GALLARDO, H. Pyridinium and imidazolium 1,3,4-oxadiazole ionic liquid crystals: a thermal and photophysical systematic investigation. **RSC Advances**, v. 3, n. 18, p. 6442, 2013. Acesso em: 2/3/2015.

WILSON, J. N.; BUNZ, U. H. F. Switching of Intramolecular Charge Transfer in Cruciforms: Metal Ion Sensing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 12, p. 4124–4125, 2005. Acesso em: 31/12/2014.

WILSON, J. N.; JOSOWICZ, M.; WANG, Y.; BUNZ, U. H. F. Cruciform π -systems: hybrid phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene oligomers Electronic supplementary information (ESI) available: details of the synthesis of 3. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b312156a/>. **Chemical Communications**, , n. 24, p. 2962, 2003. Acesso em: 31/12/2014.

WOOLLINS, J. D.; LAITINEN, R. S. (ORGS.). **Selenium and tellurium chemistry: from small molecules to biomolecules and materials**. Heidelberg ; New York: Springer, 2011.

YAMAGISHI, A. Evidence for stereospecific binding of tris(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) to DNA is provided by electronic dichroism. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications** , n. 10, p. 572, 1983. Acesso em: 31/12/2014.

YANG, R.; TIAN, R.; HOU, Q.; YANG, W.; CAO, Y. Synthesis and Optical and Electroluminescent Properties of Novel Conjugated Copolymers Derived from Fluorene and Benzoselenadiazole. **Macromolecules**, v. 36, n. 20, p. 7453–7460, 2003. Acesso em: 26/2/2015.

YUAN, F.; CHEN, X.; ZHOU, Y.; et al. Synthesis of a ruthenium(II) polypyridine complex with 1,10-phenanthroline-selenazole as ligand and investigation of its G-quadruplex DNA-binding properties. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 65, n. 7, p. 1246–1257, 2012. Acesso em: 18/12/2014.

YU, J.; ZHANG, H.; FU, L.; et al. Synthesis, structure and luminescent properties of a new praseodymium() complex with β -diketone.

Inorganic Chemistry Communications, v. 6, n. 7, p. 852–854, 2003. Acesso em: 17/12/2014.

ZHANG, D.; SHI, M.; LIU, Z.; et al. Luminescence Modulation of a Terbium Complex with Anions and Its Application as a Reagent.

European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2006, n. 11, p. 2277–2284, 2006. Acesso em: 23/2/2015.

ZHANG, Y.; SHI, H.; KE, Y.; CAO, Y. Synthesis and characterization of highly fluorescent europium functionalized β -diketonate complexes.

Journal of Luminescence, v. 124, n. 1, p. 51–57, 2007. Acesso em: 21/2/2015.

Apêndice

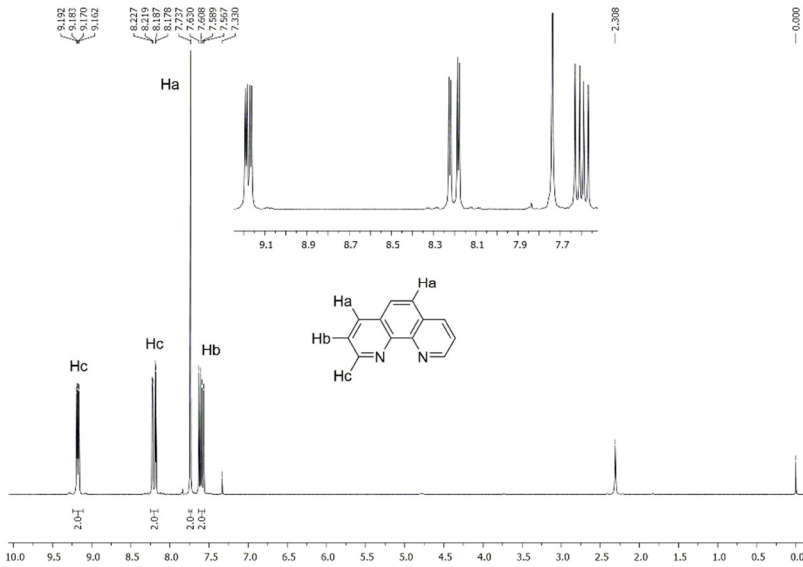


Figura 85. Espectro de RMN ^1H da 1,10-fenantrolina em CDCl_3 a 200 MHz.

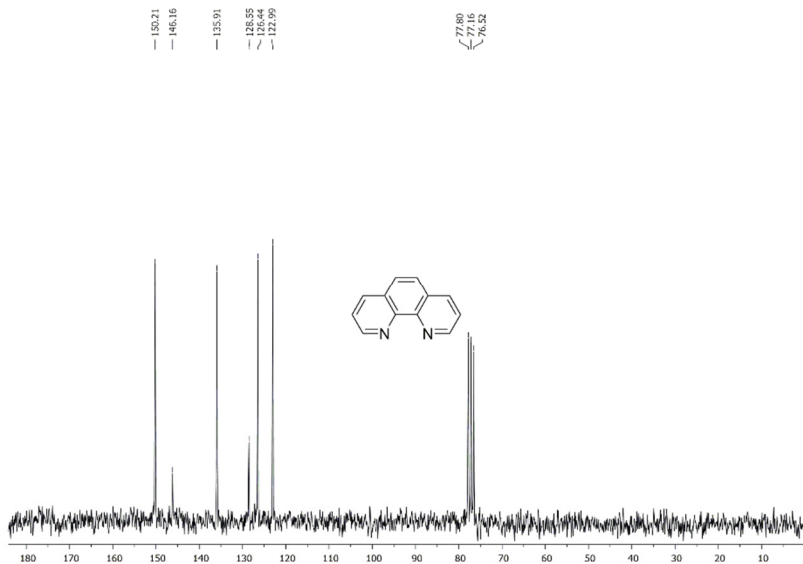


Figura 86. Espectro de RMN ^{13}C da 1,10-fenantrolina em CDCl_3 a 50 MHz.

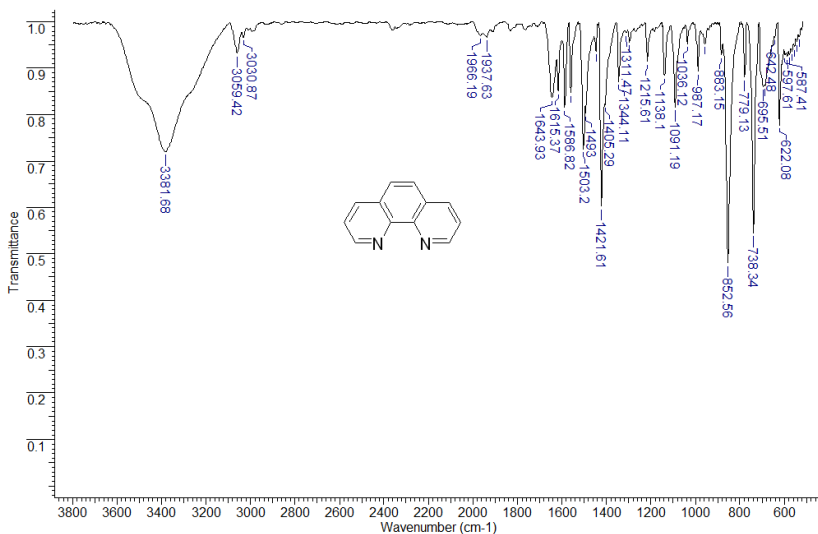


Figura 87. Espectro de infravermelho da 1,10-fenantrolina, em KBr.

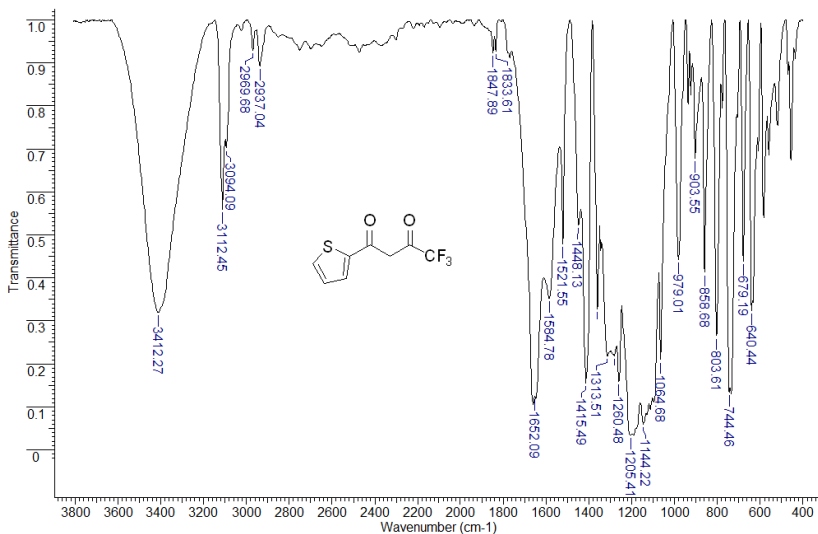


Figura 88. Espectro de infravermelho do ligante TTA, em KBr.

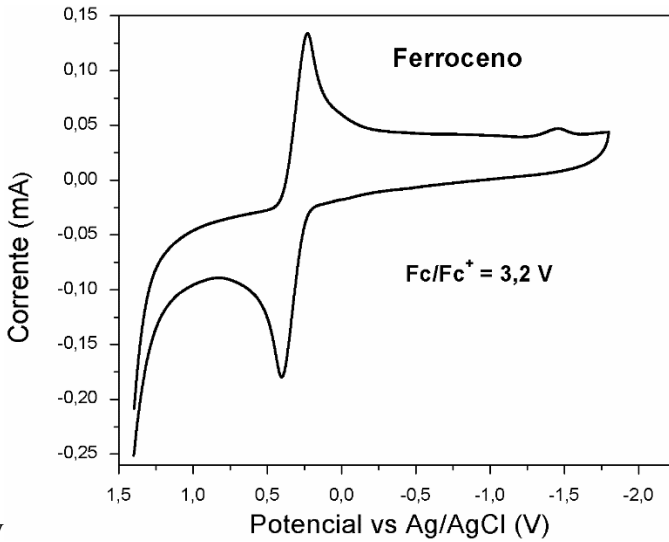


Figura 89. Voltamograma cíclico do ferroceno a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em DMSO.

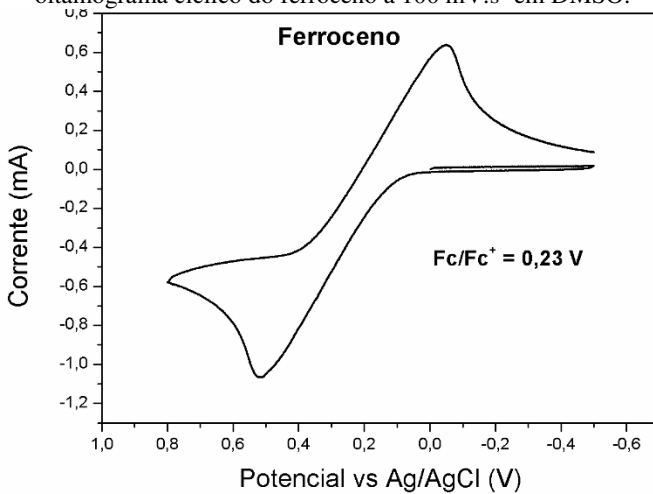


Figura 90. Voltamograma cíclico do ferroceno a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

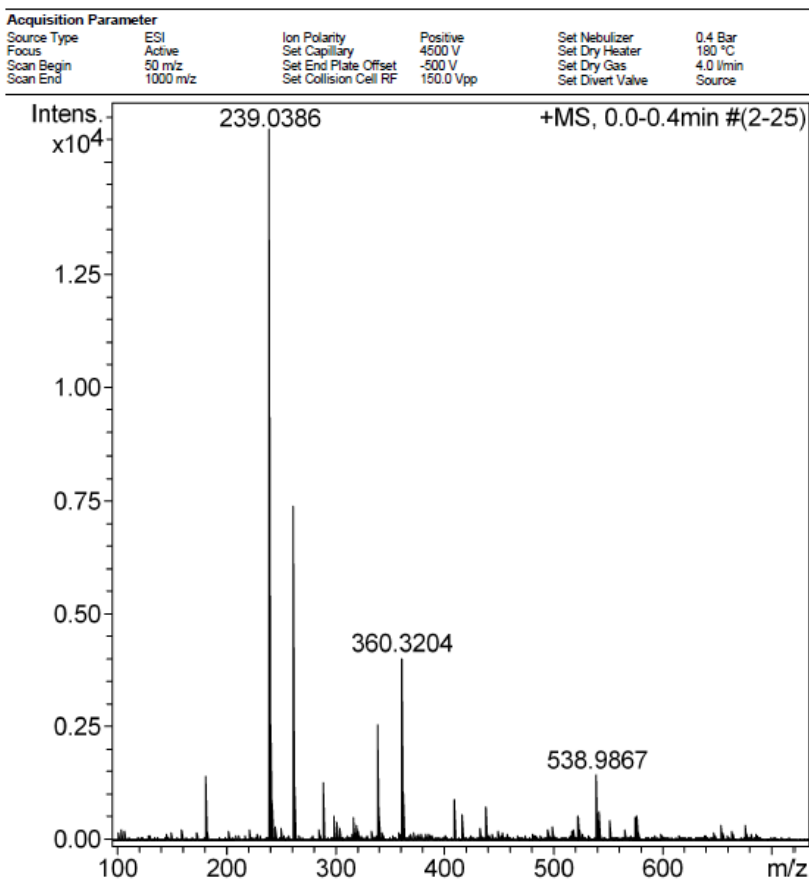


Figura 91. Espectro de massas de alta resolução do TDZP em clorofórmio.

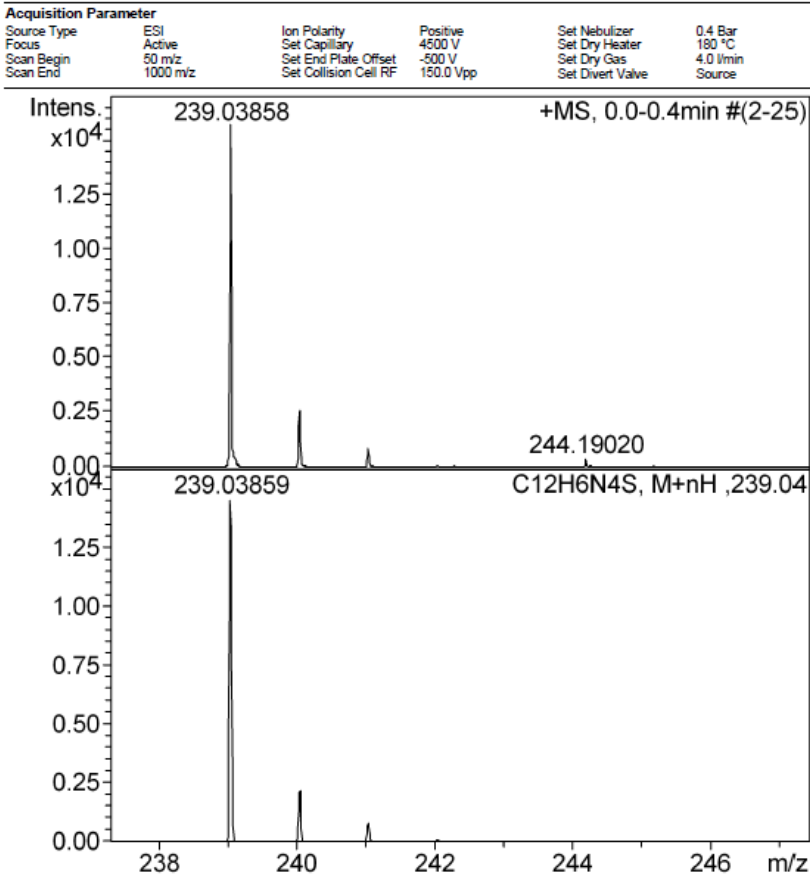


Figura 92. Distribuição isotópica experimental do TDZP no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	150.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

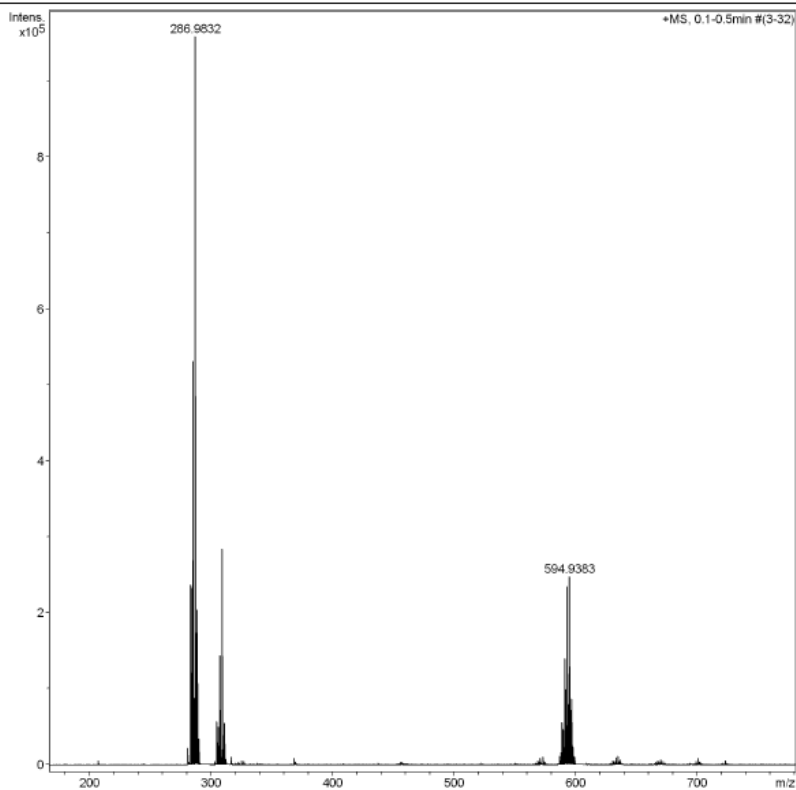


Figura 93. Espectro de massas de alta resolução do PhenSe em clorofórmio.

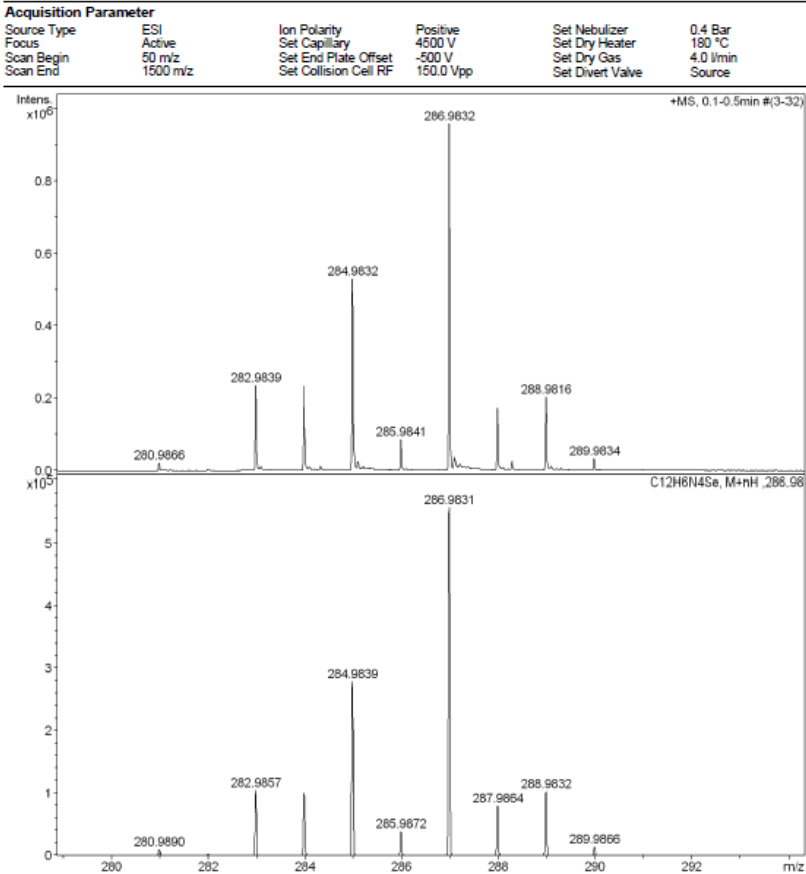


Figura 94. Distribuição isotópica experimental do PhenSe no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

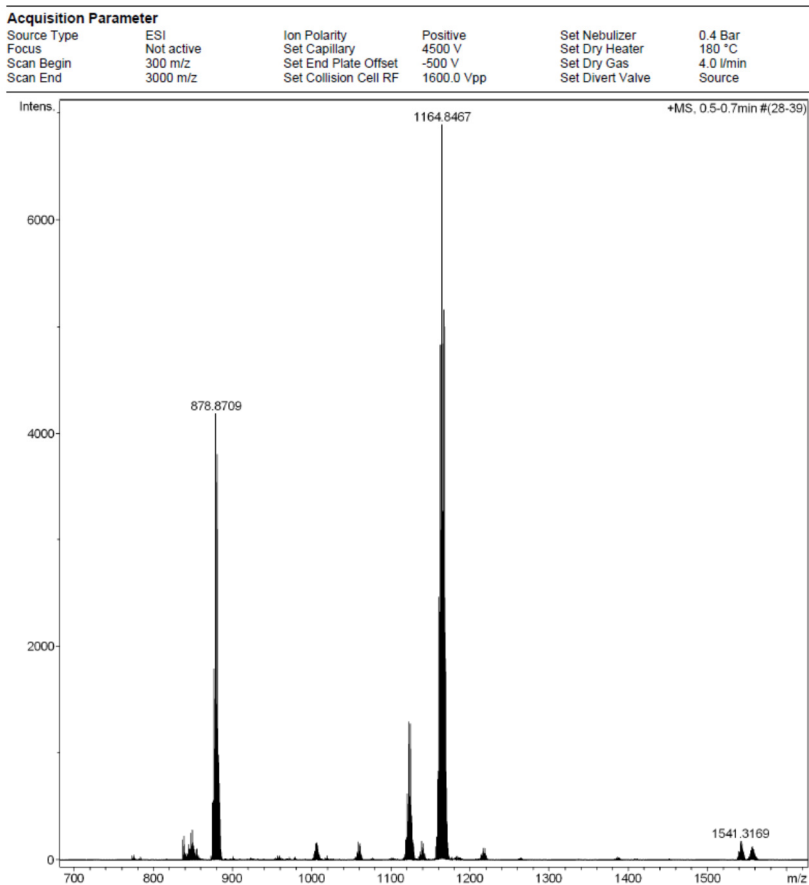


Figura 95. Espectro de massas de alta resolução do $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PhenSe}$ em clorofórmio.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	300 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	1600.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

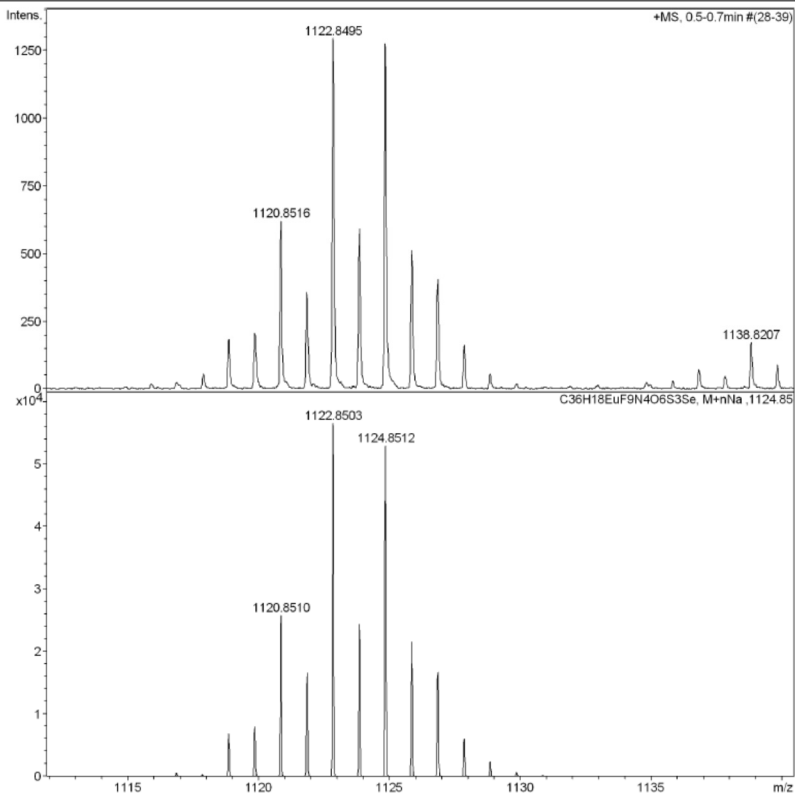


Figura 96. Distribuição isotópica experimental do $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{PhenSe}$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

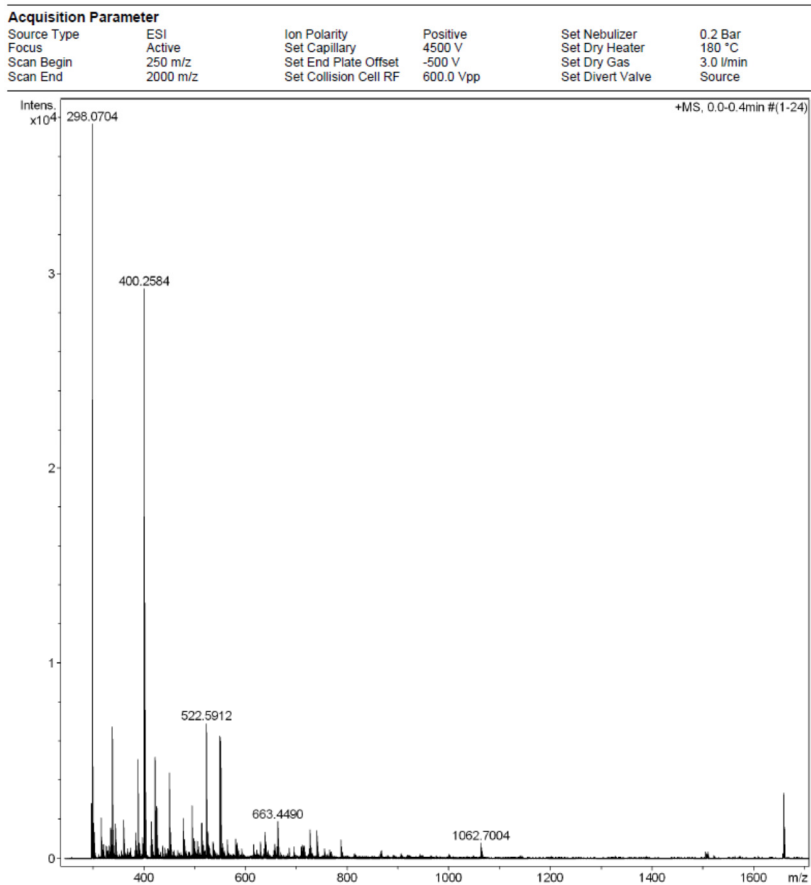


Figura 97. Espectro de massas de alta resolução do $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetoneitrila.

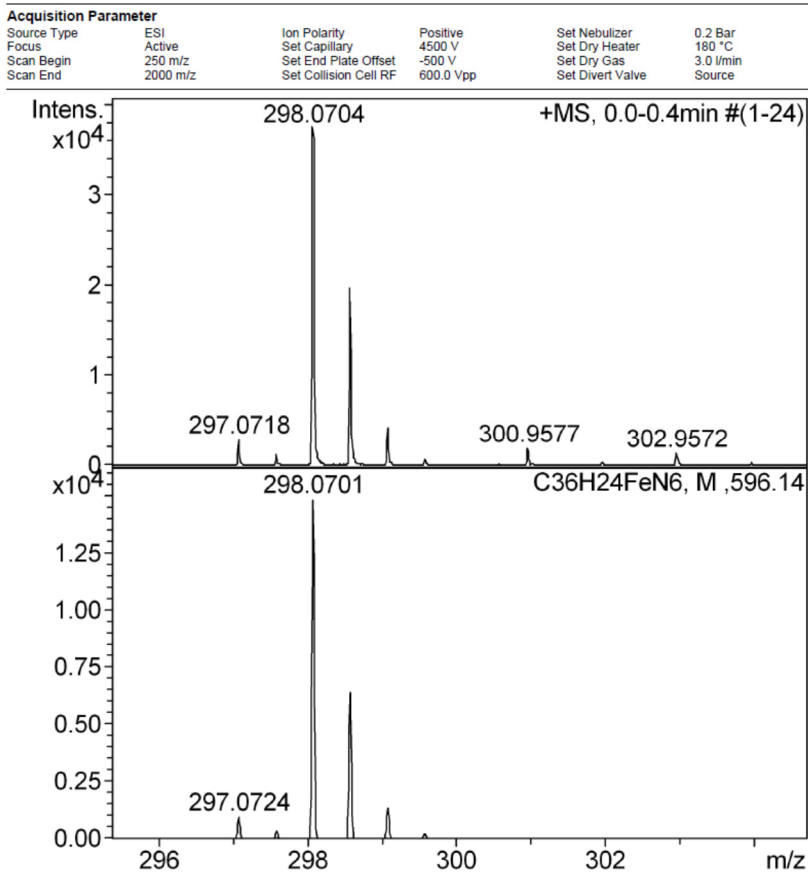


Figura 98. Distribuição isotópica experimental do $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

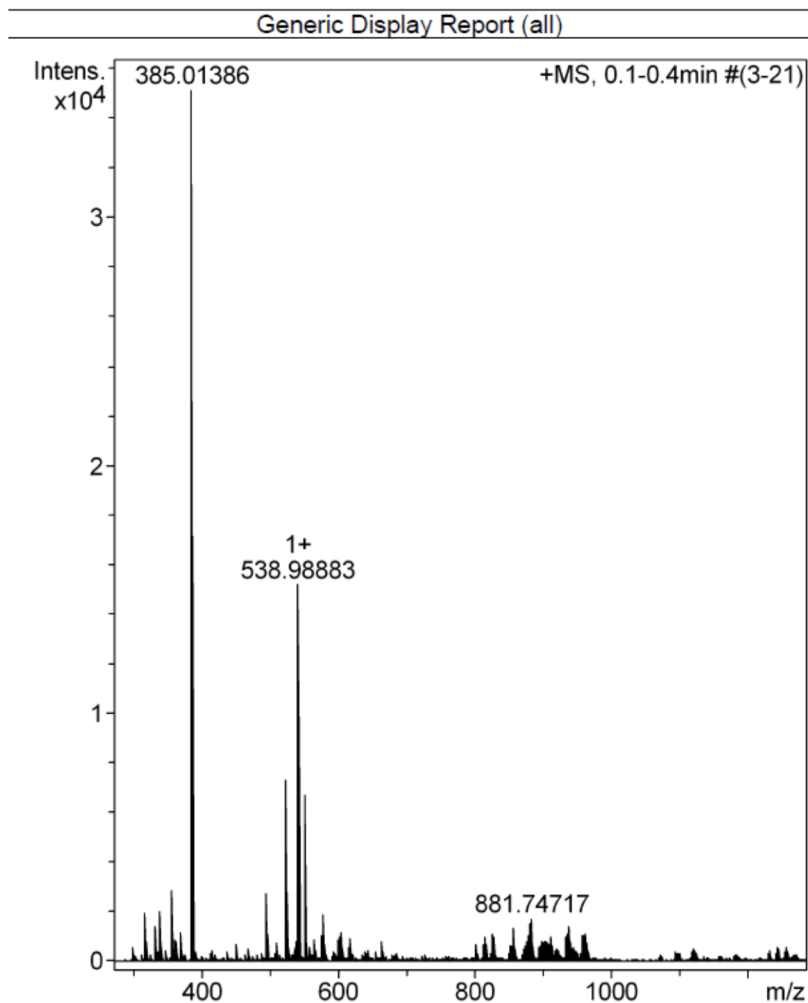


Figura 99. Espectro de massas de alta resolução do $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila.

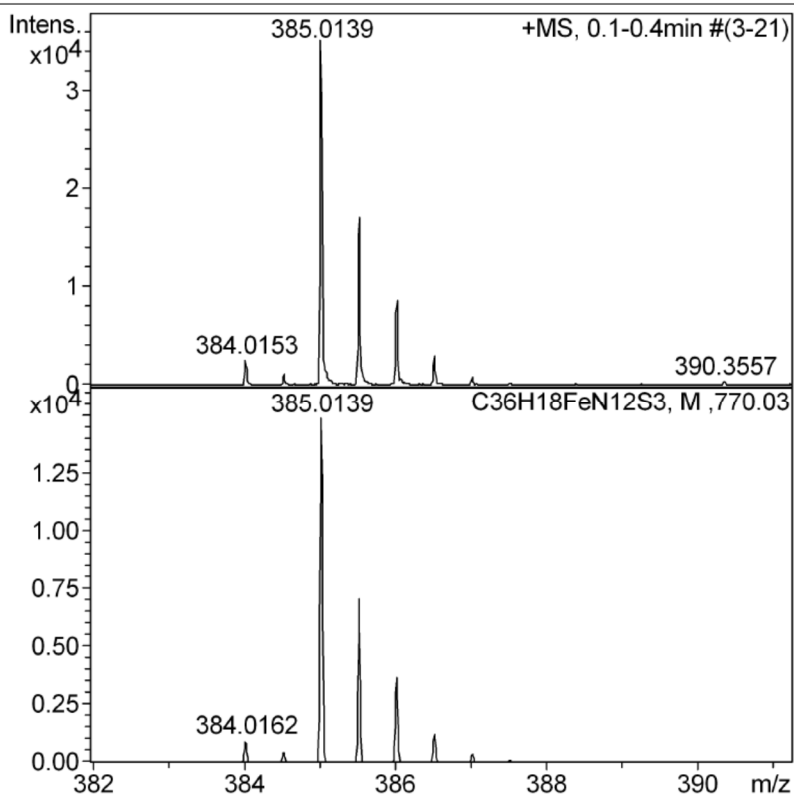


Figura 100. Distribuição isotópica experimental do $[\text{Fe}(\text{TDZP})_3](\text{ClO}_4)_2$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

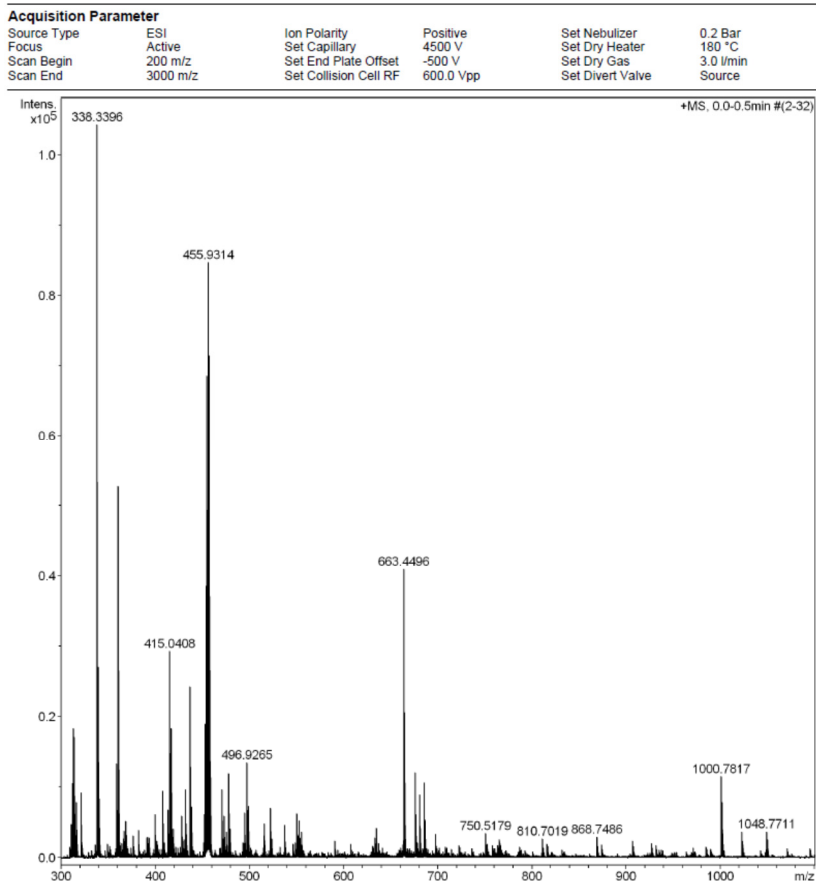


Figura 101. Espectro de massas de alta resolução do $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila.

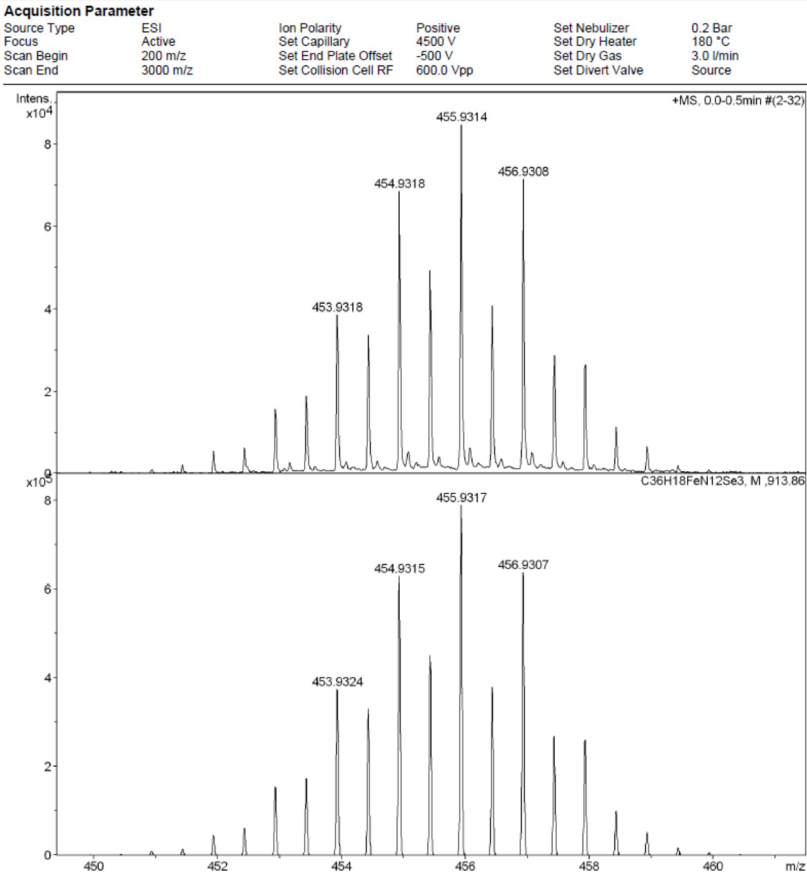


Figura 102. Distribuição isotópica experimental do $[\text{Fe}(\text{PhenSe})_3](\text{ClO}_4)_2$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

Tabela 16. Dados do cristal e refinamento da estrutura da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.

Fórmula empírica	$C_{12}H_8N_4O_2$
Massa molar	240,22
Temperatura	200(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P c
Dimensões da célula unitária	a = 4,8785(2) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 8,5499(4) Å $\beta = 90,767(2)^\circ$. c = 12,4765(6) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	520,36(4) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,533 Mg/m ³
Coefficiente de absorção F(000)	0,110 mm ⁻¹ 248
Tamanho do cristal	0,50 x 0,24 x 0,02 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	2,38 até 27,55°.
Faixa índice	-6<=h<=4, -9<=k<=11, -16<=l<=16
Reflexões coletadas	3913
Reflexões independentes	1206 [R(int) = 0.0120]
Abrangência para o Teta = 27,55°	99,8 %
Correção de absorção	Semi-empírica from equivalents
Transmissão max. e min.	0,9978 e 0,9470
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados / restrições / parâmetros	1206 / 2 / 163
Concordância sobre F ²	1.058
Índices finais R [I>2 σ (I)]	R1 = 0,0354, wR2 = 0,1018
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0373, wR2 = 0,1034
Parâmetro absoluto da estrutura	10(10)
Maior diferença pico e buraco	0,286 e -0,174 e.Å ⁻³

Tabela 17. Comprimento de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados da 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
C(2)-N(1)	1,330(3)	N(1)-C(2)-C(3)	123,3(2)
C(2)-C(3)	1,383(4)	N(1)-C(2)-H(2)	118,3
C(2)-H(2)	0,9500	N(2)-C(3')-C(5)	127,2(2)
C(3')-N(2)	1,304(3)	N(2)-C(3')-C(4')	113,4(2)
C(3')-C(5)	1,474(3)	C(5)-C(3')-C(4')	119,43(19)
C(3')-C(4')	1,477(3)	C(2)-C(3)-C(4)	118,7(2)
C(3)-C(4)	1,385(4)	C(2)-C(3)-H(3)	120,7
C(3)-H(3)	0,9500	N(5)-C(4')-C(3')	127,5(2)
C(4')-N(5)	1,306(3)	N(5)-C(4')-C(6)	113,6(2)
C(4')-C(6)	1,478(3)	C(3')-C(4')-C(6)	118,84(18)
C(4)-C(5)	1,403(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119,7(2)
C(4)-H(4)	0,9500	C(3)-C(4)-H(4)	120,1
C(5)-C(12)	1,411(3)	C(4)-C(5)-C(12)	116,8(2)
C(6)-C(11)	1,393(3)	C(4)-C(5)-C(3')	123,9(2)
C(6)-C(7)	1,394(4)	C(12)-C(5)-C(3')	119,3(2)
C(7)-C(8)	1,385(4)	C(11)-C(6)-C(7)	117,6(2)
C(7)-H(7)	0,9500	C(11)-C(6)-C(4')	120,4(2)
C(8)-C(9)	1,389(4)	C(7)-C(6)-C(4')	122,0(2)
C(8)-H(8)	0,9500	C(8)-C(7)-C(6)	119,9(2)
C(9)-N(10)	1,327(3)	C(8)-C(7)-H(7)	120,1
C(9)-H(9)	0,9500	C(7)-C(8)-C(9)	118,0(2)
C(11)-N(10)	1,350(3)	C(7)-C(8)-H(8)	121,0
C(11)-C(12)	1,470(3)	N(10)-C(9)-C(8)	123,4(2)
C(12)-N(1)	1,342(3)	N(10)-C(9)-H(9)	118,3
N(2)-O(1)	1,360(3)	N(10)-C(11)-C(6)	122,8(2)
N(2)-H(2O)	1,3895	N(10)-C(11)-C(12)	116,56(18)
N(5)-O(2)	1,383(3)	C(6)-C(11)-C(12)	120,63(19)
O(1)-H(1O)	0,8397	N(1)-C(12)-C(5)	123,16(19)
O(2)-H(2O)	1,1927	N(1)-C(12)-C(11)	115,48(18)
		C(2)-N(1)-C(12)	118,3(2)
		C(3')-N(2)-H(2O)	107,9
		N(2)-O(1)-H(1O)	105,9
		N(5)-O(2)-H(2O)	105,4

Tabela 18. Dados do cristal e refinamento da estrutura do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, **6**.

Fórmula empírica	$C_{13}H_7Cl_3N_4Se$
Massa molar	404,54
Temperatura	200(2) K
Comprimento de onda	0,71069 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/m$
Dimensões da célula unitária	$a = 9,7754(4) \text{ \AA}$,
$\alpha=90^\circ$	$b = 6,6891(3) \text{ \AA}$, $\beta=$
101,549(2)°	$c = 11,3361(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$.
Volume	726,24(5) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,850 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	3,133 mm ⁻¹
F(000)	396
Tamanho do cristal	0,32 x 0,16 x 0,02 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1,83 to 33,06°.
Faixa índice	$-14 \leq h \leq 14$, $-10 \leq k \leq 10$, -17
$\leq l \leq 17$	
Reflexões coletadas	31237
Reflexões independentes	2948 [R(int) = 0.0222]
Abrangência para o Teta = 33.06°	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0,9400 e 0,4338
Método de refinamento	Mínimos quadrados da matriz completa sobre F ²
Dados / restrições / parâmetros	2948 / 0 / 125
Concordância sobre F ²	1,063
Índices finais R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0244, wR2 = 0,0640
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0267, wR2 = 0,0655
Parâmetro absoluto da estrutura	0,0237(15)
Maior diferença pico e buraco	0,655 e -0,585 e.Å ⁻³

Tabela 19. Comprimento de ligação (Å^o) e ângulos de ligação (°) selecionados do composto [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina, **6**.

Se(1)-N(2)	1.7852(15)	C(6)-C(11)	1.404(2)
Se(1)-N(5)	1.7880(16)	C(6)-C(7)	1.407(2)
C(2)-N(1)	1.328(2)	C(7)-C(8)	1.371(3)
C(2)-C(3)	1.394(2)	C(7)-H(7)	0.9500
C(2)-H(2)	0.9500	C(8)-C(9)	1.394(3)
C(3)-N(2)	1.322(2)	C(8)-H(8)	0.9500
C(3')-C(4')	1.444(2)	C(9)-N(10)	1.331(2)
C(3')-C(5)	1.452(2)	C(9)-H(9)	0.9500
C(3)-C(4)	1.376(2)	C(11)-N(10)	1.3520(19)
C(3)-H(3)	0.9500	C(11)-C(12)	1.476(2)
C(4')-N(5)	1.3261(19)	C(12)-N(1)	1.3486(18)
C(4')-C(6)	1.451(2)	C(1S)-Cl(2)	1.7574(17)
C(4)-C(5)	1.401(2)	C(1S)-Cl(1)#1	1.7609(11)
C(4)-H(4)	0.9500	C(1S)-Cl(1)	1.7609(11)
C(5)-C(12)	1.405(2)	C(1S)-H(1S)	1.0000
N(1)-C(2)-C(3)	123.95(15)	C(7)-C(6)-C(4')	122.23(14)
N(1)-C(2)-H(2)	118.0	C(8)-C(7)-C(6)	118.90(15)
C(3)-C(2)-H(2)	118.0	C(7)-C(8)-C(9)	118.72(16)
N(2)-C(3')-C(4')	116.38(14)	N(10)-C(9)-C(8)	124.00(16)
N(2)-C(3')-C(5)	123.33(14)	N(10)-C(9)-H(9)	118.0
C(4')-C(3')-C(5)	120.29(13)	C(8)-C(9)-H(9)	118.0
C(4)-C(3)-C(2)	118.69(15)	N(10)-C(11)-C(6)	122.40(13)
C(4)-C(3)-H(3)	120.7	N(10)-C(11)-C(12)	116.97(13)
C(2)-C(3)-H(3)	120.7	C(6)-C(11)-C(12)	120.63(13)
N(5)-C(4')-C(3')	116.42(14)	N(1)-C(12)-C(5)	122.39(13)
N(5)-C(4')-C(6)	123.52(14)	N(1)-C(12)-C(11)	117.20(13)
C(3')-C(4')-C(6)	120.05(13)	C(5)-C(12)-C(11)	120.41(13)
C(3)-C(4)-C(5)	118.75(15)	C(2)-N(1)-C(12)	117.69(13)
C(4)-C(5)-C(12)	118.53(13)	N(2)-Se(1)-N(5)	94.38(6)
C(4)-C(5)-C(3')	122.22(14)	C(3')-N(2)-Se(1)	106.55(11)
C(12)-C(5)-C(3')	119.25(13)	C(4')-N(5)-Se(1)	106.27(11)
C(11)-C(6)-C(7)	118.40(14)	C(9)-N(10)-C(11)	117.58(14)
C(11)-C(6)-C(4')	119.37(13)		

Tabela 20. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**.

Fórmula empírica	C ₃₉ H _{22,5} EuF ₉ N ₅ 5O ₆ S ₃ Se
Massa molar	1162,23
Temperatura	200(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	P b c n
Dimensões da célula unitária	a = 22,0334(5)
Å	b = 20,7689(4)
Å	c = 18,5406(4)
Å	
Volume	8484,4(3) Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1,820 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	2,577 mm ⁻¹
F(000)	4552
Tamanho do cristal	0,22 x 0,18 x 0,08 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1,35 até 7 30,10°.
Faixa índice	-31 ≤ h ≤ 30, -17 ≤ k ≤ 29, -19 ≤ l ≤ 26
Reflexões coletadas	86105
Reflexões independentes	12493 [R(int) = 0,0335]
Abrangência para o teta = 30.10°	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0,8203 e 0,6009
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Dados / restrições / parâmetros	12493 / 109 / 615
Concordância sobre F ²	1,048
Índices finais de R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0306, wR2 = 0,0687
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0434, wR2 = 0,0749
Maior diferença pico e buraco	1,232 e -0,690 e.Å ⁻³

Tabela 21. Comprimento de ligações Å e ângulos de ligações (°) para o complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], **8**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulos de Ligação (°)	
Eu(1)-O(4)	2.3336(18)	O(4)-Eu(1)-O(1)	74.51(7)
Eu(1)-O(1)	2.3572(18)	O(4)-Eu(1)-O(6)	129.49(7)
Eu(1)-O(6)	2.3658(17)	O(1)-Eu(1)-O(6)	151.56(6)
Eu(1)-O(5)	2.3711(18)	O(4)-Eu(1)-O(5)	79.01(7)
Eu(1)-O(2)	2.3759(18)	O(1)-Eu(1)-O(5)	135.00(6)
Eu(1)-O(3)	2.3848(18)	O(6)-Eu(1)-O(5)	71.22(6)
Eu(1)-N(10)	2.604(2)	O(4)-Eu(1)-O(2)	131.15(6)
Eu(1)-N(1)	2.606(2)	O(1)-Eu(1)-O(2)	71.17(6)
		O(6)-Eu(1)-O(2)	80.55(6)
		O(5)-Eu(1)-O(2)	148.62(6)
		O(1)-Eu(1)-O(3)	101.57(7)
		O(6)-Eu(1)-O(3)	76.88(6)
		O(5)-Eu(1)-O(3)	103.79(7)
		O(2)-Eu(1)-O(3)	82.25(6)
		O(4)-Eu(1)-N(10)	80.45(7)
		O(1)-Eu(1)-N(10)	71.11(7)
		O(6)-Eu(1)-N(10)	122.49(6)
		O(5)-Eu(1)-N(10)	69.07(7)
		O(2)-Eu(1)-N(10)	118.35(6)
		O(3)-Eu(1)-N(10)	152.17(6)
		O(4)-Eu(1)-N(1)	143.06(6)
		O(1)-Eu(1)-N(1)	93.08(7)
		O(6)-Eu(1)-N(1)	75.38(6)
		O(5)-Eu(1)-N(1)	86.76(7)
		O(2)-Eu(1)-N(1)	72.80(6)
		O(3)-Eu(1)-N(1)	145.17(6)
		N(10)-Eu(1)-N(1)	62.61(6)
		C(25)-O(1)-Eu(1)	139.73(17)
		C(27)-O(2)-Eu(1)	133.60(16)
		C(35)-O(3)-Eu(1)	136.32(18)
		C(37)-O(4)-Eu(1)	132.49(18)
		C(45)-O(5)-Eu(1)	135.65(16)
		C(47)-O(6)-Eu(1)	133.15(16)

Tabela 22. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [Fe(PhenSe)₃][B(C₆H₅)₄]₂.

Fórmula empírica	C ₁₀₀ H ₁₀₈ B ₂ FeN ₁₂ O ₉ S ₈ Se ₃
Massa molar	2192,81
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Dimensões da célula unitária	a = 16,8734(16) Å α = 62,060(2)° b = 18,5165(17) Å β = 75,212(2)° c = 18,9385(18) Å γ = 88,330(2)°
Volume	5025,8(8) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,448 Mg/m ³
Coefficiente de absorção F(000)	1,466 mm ⁻¹ 2256
Tamanho do cristal	0,40 x 0,34 x 0,14 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1,29 até 27,61°
Faixa índice	-21 ≤ h ≤ 21, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexões coletadas	103226
Reflexões independentes	23208 [R(int) = 0.0151]
Abrangência para o teta = 27.61°	99.5 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0,8211 e 0,5917
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Datos / restrições/ parâmetros	23208 / 136 / 1256
Concordância sobre F ²	1,026
Índices finais R [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0337, wR2 = 0,0873
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0381, wR2 = 0,0904
Maior diferença pico e buraco	1,665 2 -1,822 e.Å ⁻³

Tabela 23. Comprimento de ligações A° e ângulos de ligações (°) para o complexo [Fe(PhenSe)₃][B(C₆H₅)₄]₂.

Comprimento de Ligação (A°)		Ângulos de Ligação (°)	
Fe(1)-N(41)	1,9637(17)	N(41)-Fe(1)-N(1)	172,92(7)
Fe(1)-N(1)	1,9699(17)	N(41)-Fe(1)-N(30)	90,08(7)
Fe(1)-N(30)	1,9772(17)	N(1)-Fe(1)-N(30)	95,52(7)
Fe(1)-N(10)	1,9774(17)	N(41)-Fe(1)-N(10)	92,51(7)
Fe(1)-N(21)	1,9832(17)	N(1)-Fe(1)-N(10)	82,46(7)
Fe(1)-N(50)	1,9851(17)	N(30)-Fe(1)-N(10)	172,60(7)
N(2)-Se(1)	1,8075(17)	N(41)-Fe(1)-N(21)	93,49(7)
N(5)-Se(1)	1,8075(18)	N(1)-Fe(1)-N(21)	91,55(7)
N(22)-Se(21)	1,8070(19)	N(30)-Fe(1)-N(21)	82,30(7)
N(25)-Se(21)	1,8035(18)	N(10)-Fe(1)-N(21)	90,62(7)
N(42)-Se(41)	1,8056(18)	N(41)-Fe(1)-N(50)	82,35(7)
N(45)-Se(41)	1,8092(17)	N(1)-Fe(1)-N(50)	92,85(7)
		N(30)-Fe(1)-N(50)	94,89(7)
		N(10)-Fe(1)-N(50)	92,32(7)
		N(21)-Fe(1)-N(50)	175,00(7)
		C(2)-N(1)-Fe(1)	128,77(14)
		C(12)-N(1)-Fe(1)	113,76(13)
		C(9)-N(10)-Fe(1)	129,05(14)
		C(11)-N(10)-Fe(1)	113,30(13)
		C(3')-N(2)-Se(1)	106,51(14)
		C(4')-N(5)-Se(1)	106,63(14)
		C(22)-N(21)-Fe(1)	128,84(14)
		C(32)-N(21)-Fe(1)	113,57(13)
		C(29)-N(30)-Fe(1)	128,81(14)
		C(31)-N(30)-Fe(1)	113,71(13)
		C(23')-N(22)-Se(21)	106,78(15)
		C(24')-N(25)-Se(21)	106,53(14)
		C(42)-N(41)-Fe(1)	128,28(14)
		C(52)-N(41)-Fe(1)	113,96(13)
		C(49)-N(50)-Fe(1)	129,13(13)
		C(51)-N(50)-Fe(1)	113,23(13)
		C(43')-N(42)-Se(41)	107,07(14)
		C(44')-N(45)-Se(41)	106,69(13)
		N(42)-Se(41)-N(45)	93,21(8)
		N(2)-Se(1)-N(5)	93,55(8)
		N(25)-Se(21)-N(22)	93,47(8)

Tabela 24. Coordenadas otimizadas para Phen.

C	1.40980501874148	0.00019054158013	0.12068691340535
C	2.81498728459937	0.00037266527145	0.09291456857651
C	3.46581564649031	0.00044739186001	-1.11512278722402
C	2.69240905753532	0.00034327452434	-2.28624109748892
N	1.37415311316941	0.00016433534285	-2.30065125234404
C	0.72529511095440	0.00008687075088	-1.11925447929515
C	-0.67750456104079	-0.00006547440941	1.34592252694403
H	-1.22809097093872	-0.00012358980134	2.27590717754038
H	3.36598076021677	0.00045822496709	1.02262482955419
H	4.54277322536664	0.00058996364562	-1.17544257886672
H	3.17949946394670	0.00041053580201	-3.25330185740974
C	-1.40980633370253	-0.00017576554855	0.12070307532092
C	-2.81498406653003	-0.00036178799593	0.09293506353622
C	-3.46582242762017	-0.00046191939428	-1.11509949228527
C	-2.69242129457095	-0.00038051764321	-2.28622244403719
N	-1.37416593625067	-0.00020176768962	-2.30062908095997
C	-0.72529848953619	-0.00009982901572	-1.11924116117904
C	0.67750655042833	0.00011435838057	1.34590937811986
H	1.22809977992033	0.00020342743170	2.27589115596510
H	-3.36597930404582	-0.00042804554815	1.02264679364227
H	-4.54277826211810	-0.00060651705990	-1.17540987567495
H	-3.17950936501512	-0.00046037545056	-3.25328537583980

Tabela 25. Coordenadas otimizadas para TDZP.

C	1.45235399620077	0.00032872330019	-0.08155720696699
C	2.84925029041392	0.00030225182694	-0.12177076283685
C	3.47801367902859	0.00033427168105	-1.34639774086799
C	2.68415785526095	0.00036071180632	-2.49749854024657
N	1.36123737397644	0.00035713936087	-2.48406123731946
C	0.73684001116710	0.00036886289441	-1.29613306239217
C	-0.71178050534781	0.00005952515496	1.15596027703529
N	-1.25207345436524	-0.00074357087989	2.37284642821358
S	-0.00000235346267	0.00103007739334	3.42957475977265
H	3.40518163262469	0.00028370999286	0.80271704403660
H	4.55353274483858	0.00033791808546	-1.42578541113425
H	3.14751362079253	0.00036937398635	-3.47573677598770
C	-1.45236327148840	-0.00007071836332	-0.08149964826510
C	-2.84926793157119	-0.00045791923101	-0.12173908086687
C	-3.47802938849526	-0.00057388178811	-1.34636791540603
C	-2.68415878367702	-0.00033794742880	-2.49743856703590
N	-1.36125319705334	-0.00000255863873	-2.48391996921210
C	-0.73684699529234	0.00016582621114	-1.29605991173830
C	0.71179354398262	0.00027807791818	1.15595032766585
N	1.25207374690009	-0.00042212179340	2.37284272836087
H	-3.40521295743705	-0.00064043358022	0.80273380831019
H	-4.55354748439236	-0.00085319471162	-1.42578622730354
H	-3.14745117260361	-0.00045212319697	-3.47570231581518

Tabela 26. Coordenadas otimizadas para PhenSe.

C	0.00005281774354	1.44943563608180	0.63344179711932
C	0.00003640770322	2.84617834936670	0.67480774693266
C	0.00000885207114	3.47648149350422	1.89896077442617
C	-0.00000740245525	2.68376578550048	3.05006850246706
N	0.00000874096401	1.36054304421590	3.03527947059838
C	0.00005542368016	0.73689286194067	1.84761765376279
C	0.00004773093370	-0.71934093387197	-0.61841366883932
N	-0.00011136639000	-1.31186803102034	-1.79862466933438
Se	-0.00010483236522	-0.00000205445865	-3.02280485805250
H	0.00004215429857	3.40051141027673	-0.25042034898372
H	-0.00000502033977	4.55212034769369	1.97736773267325
H	-0.00003855294611	3.14676031020503	4.02846403196522
C	0.00006540240003	-1.44945833135531	0.63337711695499
C	0.00006060254923	-2.84620509463929	0.67478972713547
C	0.00001078003574	-3.47649791983580	1.89895059167900
C	-0.00004162762905	-2.68374964163902	3.05001717964385
N	-0.00001874647593	-1.36054912464368	3.03509067442892
C	0.00005611363075	-0.73688022273647	1.84751945632401
C	0.00003414296321	0.71934179995684	-0.61839886432696
N	-0.00013692241353	1.31186393109537	-1.79861297969699
H	0.00008241374923	-3.40056512151438	-0.25041537329253
H	0.00000081131224	-4.55213468869600	1.97741925835145
H	-0.00009792301992	-3.14664380542655	4.02845516145277

