

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

ERICSON THIAGO MORAES LUNA

**REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE CO₂ UTILIZANDO UM NOVO
COMPLEXO DE Re(I) CONTENDO O LIGANTE (Z)-N-METIL-2-(6-OXO-1,10-
FENANTROLIN-5(6H) -ILIDENO) HIDRAZINACARBOTIAMIDA**

UBERLÂNDIA

2026

ERICSON THIAGO MORAES LUNA

**REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE CO₂ UTILIZANDO UM NOVO
COMPLEXO DE Re(I) CONTENDO O LIGANTE (Z)-N-METIL-2-(6-OXO-1,10-
FENANTROLIN-5(6H) -ILIDENO) HIDRAZINACARBOTIAMIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Graduação em
Química Industrial do Instituto de
Química da Universidade Federal de
Uberlândia, como requisito para obtenção
do título de Bacharel em Química
Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Otávio de
Toledo Patrocínio

UBERLÂNDIA

2026

ERICSON THIAGO MORAES LUNA

**REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE CO₂ UTILIZANDO UM NOVO
COMPLEXO DE Re(I) CONTENDO O LIGANTE (Z)-N-METIL-2-(6-OXO-1,10-
FENANTROLIN-5(6H) -ILIDENO) HIDRAZINACARBOTIAMIDA**

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Otavio de Toledo Patrocínio

(Orientador-UFU/MG)

Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz

(UFU/MG)

Prof. Dr. Luis Rogério Dinelli

(UFU/MG)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Elenson Tecio e Thelma Maria e a minha irmã Ana Heloyse por todo apoio, carinho e compreensão. Ao orientador Antônio Otávio pela compreensão, paciência e ensinamentos transmitidos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Elenson Tecio e Thelma Maria que sempre estiveram ao meu lado. Obrigado pelo carinho, amor, apoio e ajuda. Amo muito vocês;

A minha irmã Ana Heloyse pela ajuda nos momentos difíceis;

Ao Prof. Dr. Antônio Otavio por toda compreensão na minha jornada turbulenta, apoio, dedicação, paciência e pelos valiosos ensinamentos científicos;

Aos meus queridos amigos Pedro, Julliana, Mariana, Max, Gustavo, Júnior, Marcelo, Gabriel, Igor, Paulo, Joeber pelo suporte, carinho e companheirismo. Vocês são meus irmãos de coração;

Aos meus amigos de laboratório, Marcos Eduardo, Lucas, Leandro, Paulo, Juliane e Rafael pelo companheirismo e ensinamentos durante toda a jornada acadêmica;

Ao CAPES e ao CNPQ pelas bolsas de Iniciação Científica.

RESUMO

Complexos tricarbonílicos de rênio(I), comumente representados como *fac*-[Re(CO)₃(NN)Cl], onde NN = derivados de bipyridina, têm sido extensivamente estudados como catalisadores homogêneos para redução de CO₂. Este estudo tem como objetivo sintetizar um novo complexo *fac*-[Re(CO)₃(Phmt)Cl], onde Phmt = (Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida, e investigar seu comportamento eletroquímico como um candidato a catalisador para redução eletroquímica de CO₂. A síntese do complexo *fac*-[Re(CO)₃(Phmt)Cl] foi inicialmente realizada pela obtenção do ligante Phmt em condições de refluxo em tolueno, seguida de uma reação com o precursor metálico [Re(CO)₅Cl] sob refluxo para obter o complexo *fac*-[Re(CO)₃(Phmt)Cl]. O produto foi caracterizado por espectroscopia vibracional (FTIR) e RMN de ¹H para confirmar sua estrutura molecular. O espectro de RMN de ¹H mostrou picos predominantemente entre 7 e 15 ppm, com dois picos mais desblindados atribuídos aos hidrogênios dos grupos amina, enquanto os demais picos foram atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos. Os dados de FTIR forneceram confirmação adicional, mostrando bandas características para νN-H (≈3268 cm⁻¹), νC≡O (≈2027, 1900 e 1890 cm⁻¹) e νRe-Cl (≈260 cm⁻¹), indicando a presença de grupos amina, a geometria facial do complexo e coordenação metálica, respectivamente. As propriedades eletroquímicas foram avaliadas por voltametria cíclica (CV) em dimetilformamida anidra (DMF) sob atmosfera de argônio e CO₂. Sob atmosfera de argônio, o complexo exibiu um pico de oxidação irreversível correspondente à oxidação Re(I) → Re(II). Na janela catódica, foram observados três picos de redução irreversíveis em -1,0 V, -1,6 V e -2,1 vs. Fc⁺/Fc, consistentes com valores relatados para compostos semelhantes na literatura. Sob atmosfera de CO₂, foi observada uma corrente catalítica significativa (I_c/I_p = 2,41), com o primeiro pico de redução mudando para -1,93 V vs. Os dados eletroquímicos apontam para o potencial do complexo ser aplicado como catalisador para redução de CO₂ a CO.

Palavras-chaves: Catálise, eletrocatalise, complexos de Re(I).

ABSTRACT

Tricarbonyl rhenium(I) complexes, commonly represented as $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})\text{Cl}]$, where NN denotes bipyridine-derived ligands, have been extensively investigated as homogeneous catalysts for CO_2 reduction. This study aimed to synthesize a new complex, $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Phmt})\text{Cl}]$, where $\text{Phmt} = (\text{Z})\text{-N-methyl-2-(6-oxo-1,10-phenanthroline-5(6H)-ylidene)hydrazinecarbothioamide}$, and to investigate its electrochemical behavior as a potential electrocatalyst for CO_2 reduction. The synthesis of $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Phmt})\text{Cl}]$ was carried out by first preparing the Phmt ligand under reflux in toluene, followed by reaction with the metal precursor $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ under reflux to afford the desired complex. The product was characterized by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and ^1H nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy to confirm its molecular structure. The ^1H NMR spectrum displayed signals predominantly between 7 and 15 ppm, with the two most downfield resonances assigned to the amine hydrogen atoms, while the remaining signals corresponded to the aromatic protons. The FTIR spectrum provided further structural confirmation, exhibiting characteristic bands assigned to $\nu(\text{N-H})$ ($\approx 3268\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ($\approx 2027, 1900, \text{ and } 1890\text{ cm}^{-1}$), and $\nu(\text{Re-N})$ ($\approx 260\text{ cm}^{-1}$), indicating the presence of amine groups, the facial geometry of the tricarbonyl complex, and metal–ligand coordination, respectively. The electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry (CV) in anhydrous dimethylformamide (DMF) under argon and CO_2 atmospheres. Under argon, the complex exhibited an irreversible oxidation peak corresponding to the $\text{Re(I)}/\text{Re(II)}$ redox process. In the cathodic region, three irreversible reduction peaks were observed at $-1.0, -1.6, \text{ and } -2.1\text{ V}$ vs. Fc^+/Fc , consistent with values reported for structurally related compounds. Under a CO_2 atmosphere, a significant catalytic current enhancement was observed ($I_c/I_p = 2.41$), with the first reduction peak shifting to -1.93 V vs. Fc^+/Fc . These electrochemical results indicate that the synthesized complex is a promising candidate for the electrocatalytic reduction of CO_2 to CO .

Keywords: Catalysis, electrocatalysis, Rhenium (I) complex.

Lista de siglas, abreviaturas e símbolos

Phmt	(Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida
MLCT	“metal-to-ligand charge-transfer” (Transferência de carga do metal para o ligante)
IL	Transferência de carga intraligante
TLC	“Thin Layer Chromatography” (Cromatografia de Camada Delgada)
λ	Comprimento de onda (nm)
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação (nm)
$\lambda_{m\acute{a}x.}$	Comprimento de onda máximo (nm)
k	Constante de velocidade
Φ_{em}	Rendimento quântico de emissão
ϵ	Coefficiente de absortividade molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹);
α	Porcentagem da reação associada a k ₁
m/m	Relação massa/massa
Δt	Intervalo de tempo

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVO	19
3.0.	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1.1.	Síntese do Phdo (1,10-fenantrolina-5,6-diona)	19
3.1.2.	Síntese do Phmt ((Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotioamida)	20
3.1.3.	Síntese do complexo fac-tricarbonilcloro((Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida)rênio(I) - <i>fac-[Re(CO)₃(Phmt)Cl]</i> 21	
3.2.	Aparelhagem e Técnicas Experimentais	21
3.2.1.	Cromatografia em Camada Delgada (TLC)	22
3.2.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	22
3.2.3.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	22
3.2.4.	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	22
3.2.5.	Voltametria Cíclica	22
3.3	Tratamento de dados	23
3.3.1.	Determinação do Turn Over Frequency (TOF)	23
3.3.2	Determinação da absorvidade molar do complexo	24
4.0.	RESULTADO E DISCUSSÃO	25
4.1.	Rotas sintéticas para a preparação do complexo fac-[ReCl(CO)₃(Phmt)] ... 25	
4.2.	Caracterização dos complexos por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ¹H)	27
4.3.	Caracterização dos complexos por espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) 33	
4.4.	Caracterização dos complexos por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis	37
4.5.	Propriedades eletroquímicas	42
5	CONCLUSÃO	53
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	55

1.0. INTRODUÇÃO

Os compostos de coordenação se formam quando um ligante (uma molécula orgânica ou íon com pares de elétrons disponíveis) atua como uma base de Lewis e compartilha pares de elétrons livres com um centro metálico, que por sua vez atua como um ácido de Lewis. Essa interação resulta na formação de uma ligação covalente coordenada, que constitui a base da química de coordenação (ZELEWSKY, 1996). Esses compostos também são chamados de complexos ou íons complexos, quando carregados. Vale destacar que essa definição abrange até mesmo compostos organometálicos, que contêm ligações diretas entre metais e átomos de carbono (MIESSLER, 2014).

Um das características mais interessantes desses compostos é a sua diversidade e versatilidade. Eles podem apresentar cores vibrantes, geometrias variadas (como octaédrica e tetraédrica), diferentes estados de oxidação do metal e propriedades magnéticas únicas. Além disso, as diferentes reatividades em função dos ligantes e do centro metálico permitem aplicações em áreas como catálise, medicina e materiais avançados (KRASNOVSKAYA et al., 2020; MOHAMMED, TRIPATHI, 2020).

No caso dos metais de transição, os orbitais d são essenciais para entender suas propriedades. Segundo a teoria do campo cristalino, quando um metal está em um ambiente octaédrico, os elétrons de seus orbitais d sofrem repulsão pelos pares eletrônicos dos ligantes, o que gera uma divisão de energia, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (de simetria e_g) apontam diretamente para os ligantes, ficando com maior energia devido à forte repulsão. Enquanto os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} (de simetria t_{2g}) ficam posicionados entre os ligantes, sofrendo menos influência e mantendo energia mais baixa. A diferença energética entre esses dois conjuntos de orbitais (t_{2g} e e_g) é representada por Δ_o e é crucial para explicar propriedades como a cor e o magnetismo nesses compostos (MIESSLER, 2014; HOFFMANN et al., 2016; SREEKAR VOLETI et al., 2020).

Essas características únicas levaram a uma profunda investigação das propriedades e mecanismos por trás da utilização desses compostos para diferentes fins. Dentre os complexos metálicos, destacam-se ainda aqueles que têm no seu centro metálico um metal com configuração eletrônica d^6 , como por exemplo complexos de Re(I), Ru(II) e Ir(III). Estes compostos se destacam por apresentarem propriedades fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas interessantes para uma gama de aplicações, inclusive catálise (FAUSTINO et al., 2018.; SOUZA, B. L. et al., 2020).

Complexos com metais d^6 se caracterizam do ponto de vista fotofísico por possuírem frequentemente estados excitados de transferência de carga de baixa energia, com tempos de vida longo e reatividade modulável pela força do campo de ligantes, pela identidade do metal e pela geometria (MORSELLI et al., 2025; YAM et al., 2020). Em complexos octaédricos d^6 de baixo spin, orbitais t_{2g} metálicos preenchidos e orbitais π^* de ligante de baixa energia tornam os estados MLCT especialmente acessíveis, enquanto estados centrados no metal, em competição, determinam se esses estados excitados emitem luz, transferem elétrons ou sofrem desativação rápida (WEGEBERG et al., 2024; SCATTERGOOD et al., 2017).

A principal razão para esse comportamento está na configuração eletrônica d^6 octaédrica: os orbitais t_{2g} encontram-se completamente preenchidos, enquanto os orbitais e_g vazios possuem caráter antiligante. Dessa forma, a excitação óptica pode promover a transferência de densidade eletrônica de orbitais centrados no metal para orbitais π^* do ligante, originando estados excitados de transferência de carga do metal para o ligante (*Metal-to-Ligand Charge Transfer* – MLCT) (WEGEBERG et al., 2024; SCATTERGOOD et al., 2017). Esses estados excitados apresentam uma redistribuição de carga em relação ao estado fundamental e, conseqüentemente, exibem diferentes forças de ligação, estados de spin e potenciais redox. Por essa razão, a absorção de luz pode desencadear processos como emissão de luz, transferência eletrônica ou reações químicas fotoinduzidas (WENGER, 2018; ZHANG, 2015).

Ao longo da série dos metais de transição, os metais das séries 4d e 5d geralmente apresentam campos ligantes mais intensos do que os metais da série 3d. Esse efeito eleva a energia dos estados centrados no metal (*Metal-Centered* – MC), normalmente indesejáveis, favorecendo a formação de estados MLCT emissivos e com maior tempo de vida (MORSELLI, 2025; WENGER, 2018). Em contraste, complexos d^6 contendo metais da primeira série de transição ($3d^6$) frequentemente apresentam estados MC em energias relativamente baixas. Isso pode inverter a ordem energética dos estados excitados e comprometer a eficiência da transferência eletrônica fotoinduzida, a menos que o planejamento dos ligantes seja capaz de gerar um campo ligante suficientemente forte para elevar a energia desses estados centrados no metal (WEGEBERG, 2024; MCCUSKER, 2019).

Os estados excitados de transferência de carga despertam grande interesse devido às suas propriedades redox, que podem ser moduladas tanto pela incidência de luz quanto pela aplicação de campos elétricos (YAM, 2020). Em fotossensibilizadores clássicos com configuração eletrônica d^6 , o estado tripleto de transferência de carga metal-ligante ($^3\text{MLCT}$) apresenta propriedades redox significativamente diferentes das observadas no estado fundamental. Essa alteração permite a ocorrência de processos foto-redox, fundamentais para aplicações em fotocatalise e conversão de energia solar (WENGER, 2018; MCCUSKER, 2019).

O comportamento eletroquímico dos complexos de metais de transição está diretamente relacionado à estrutura eletrônica do centro metálico e à natureza dos ligantes coordenados. Nos complexos polipiridínicos de Re(I) , pequenas modificações estruturais nos ligantes são capazes de alterar significativamente os potenciais de oxidação e redução, bem como a distribuição da densidade eletrônica entre o metal e o ligante. A introdução de grupos doadores ou retiradores de elétrons modifica a energia dos orbitais π^* dos ligantes e dos orbitais d do metal, influenciando os estados de transferência de carga do tipo metal-ligante (Metal-to-Ligand Charge Transfer – MLCT) e, consequentemente, a facilidade de ocorrência dos processos redox (SORSCHE, 2025; KRYCZKA, 2025). Essas alterações refletem diretamente na eficiência da transferência eletrônica, tornando possível ajustar o desempenho eletrocatalítico do complexo por meio do planejamento racional dos ligantes. De maneira mais ampla, a variedade de estados de oxidação, geometrias de coordenação e ambientes eletrônicos disponíveis nos complexos de metais de transição proporciona uma grande diversidade de processos de transferência de carga. Essa versatilidade faz com que complexos de configuração eletrônica d^6 , como os de Re(I) , sejam amplamente investigados não apenas por suas propriedades ópticas, mas principalmente por sua elevada capacidade de participar de reações eletrocatalíticas envolvendo múltiplas etapas de transferência de elétrons, como a redução de dióxido de carbono. Além disso, esses sistemas apresentam potencial para aplicações em dispositivos de conversão de energia, armazenamento de informação e materiais optoeletrônicos (YAM, 2020; KRYCZKA, 2025).

Entre esses compostos destacam-se os complexos tricarbônicos polipiridínicos de Re(I) , que apresentam um caráter eletrônico misto, envolvendo estados de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) e estados excitados intraligantes

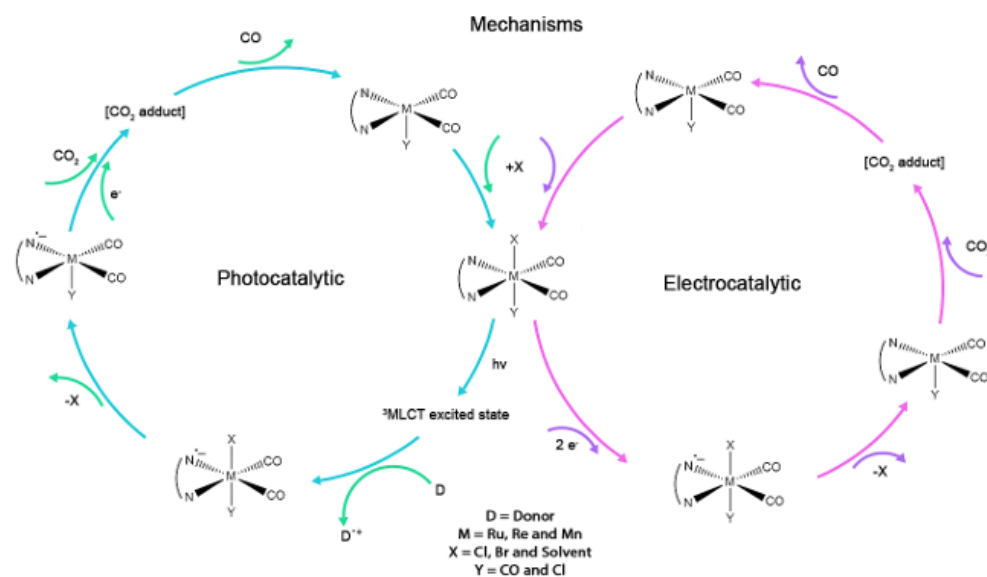
(Intraligand – IL) do tipo $\pi-\pi^*$. A forte interação spin-órbita característica do rênio promove uma eficiente mistura entre estados singleto e tripleto, originando estados excitados de longa vida média e intensa fosforescência (COLEMAN et al., 2008). Sob o ponto de vista eletroquímico, esses estados excitados desempenham papel fundamental, pois apresentam elevado poder redutor, favorecendo a formação de espécies eletronicamente reduzidas capazes de ativar moléculas quimicamente inertes, como o CO_2 .

As propriedades eletroquímicas e fotofísicas desses complexos podem ser moduladas pela natureza dos ligantes coordenados ao fragmento *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$, permitindo controlar tanto os potenciais redox quanto a absorção de luz, a emissão e o tempo de vida dos estados excitados. Entretanto, além do interesse fotofísico, destaca-se o fato de que os estados reduzidos e excitados desses complexos podem atuar como espécies catalíticas ativas na foto e eletrocatalise, promovendo a conversão seletiva de CO_2 em CO. Dessa forma, a compreensão da estrutura eletrônica, dos processos de transferência de carga e do comportamento eletroquímico desses sistemas constitui um aspecto essencial para o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficientes para aplicações em conversão e armazenamento de energia.

Sob esse mesmo ponto de vista, a eletrocatalise (Fig.1) pode ser interpretada como uma rota alternativa para a formação da mesma espécie cataliticamente ativa. Nesse caso, em vez de utilizar a energia luminosa para produzir o intermediário reduzido, a aplicação de um potencial suficientemente negativo promove diretamente a transferência de elétrons do eletrodo para o complexo de Re(I). Na via eletrocatalítica de dióxido de carbono, o complexo tricarbonílico de rênio(I) inicialmente sofre redução eletroquímica mediante a transferência de elétrons proveniente do eletrodo, originando uma espécie eletronicamente mais rica e altamente nucleofílica. Essa redução promove o enfraquecimento da ligação entre o centro metálico e o ligante monodentado (X), geralmente um íon cloreto, resultando na formação de um intermediário pentacoordenado contendo um sítio de coordenação disponível. A criação dessa vacância é essencial para permitir a coordenação da molécula de CO_2 ao centro metálico, formando um aduto metal- CO_2 . A interação entre o metal reduzido e o dióxido de carbono promove a ativação da molécula por transferência de densidade eletrônica para seus orbitais antiligantes, diminuindo a estabilidade das ligações C=O e favorecendo sua posterior redução. Após a

coordenação do CO₂, novas transferências eletrônicas conduzem à formação de intermediários reduzidos, frequentemente descritos como espécies do tipo metal-carboxilato, que facilitam a clivagem de uma das ligações C–O. Como consequência, ocorre a liberação de monóxido de carbono (CO), enquanto o centro metálico retorna gradualmente ao seu estado eletrônico inicial, permitindo a coordenação de um novo ligante e a regeneração do catalisador. Dessa forma, o complexo atua como um verdadeiro mediador eletrônico, promovendo repetidos ciclos catalíticos de conversão de CO₂ em CO sem ser consumido durante a reação.

Figura 1. Representação esquemática de um ciclo catalítico para complexos de Rutênio, Rênio e Manganês para a redução de CO₂ a CO.

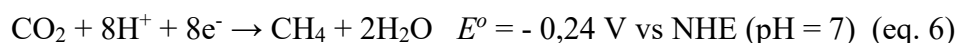
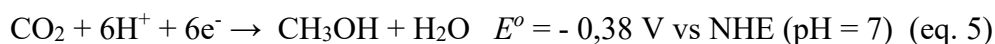
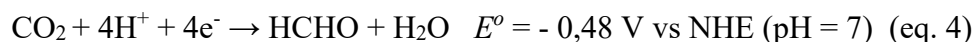
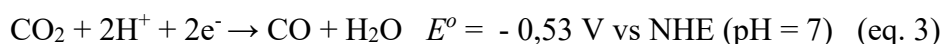
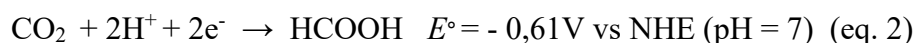


Fonte: (Silva et al., 2021)

A atividade catalítica dos complexos tricarbônicos de Re(I) na conversão eletroquímica de CO₂ em CO está diretamente relacionada à formação de espécies reduzidas capazes de promover a ativação da molécula de dióxido de carbono. Durante a aplicação de um potencial suficientemente negativo, o complexo sofre sucessivas

transferências eletrônicas, originando espécies com maior densidade eletrônica, inicialmente centradas no ligante polipiridínico e, em potenciais mais negativos, envolvendo também o centro metálico. Essas reduções promovem alterações estruturais e eletrônicas que enfraquecem a ligação entre o rênio e o ligante lábil, favorecendo sua dissociação e gerando uma espécie pentacoordenada com um sítio de coordenação disponível. Esse intermediário reduzido representa a espécie cataliticamente ativa, capaz de coordenar a molécula de CO₂, promover sua ativação por transferência de densidade eletrônica e reduzir a elevada estabilidade da ligação C=O. A partir dessa etapa, ocorrem sucessivas transferências de elétrons e, na presença de uma fonte de prótons (H₂O ou PhOH), etapas de protonação que culminam na formação de monóxido de carbono (CO), regenerando o complexo catalítico e permitindo a continuidade do ciclo de redução.

A molécula de CO₂ é termodinamicamente muito estável, o que torna sua redução eletroquímica um processo energeticamente desfavorável. A redução de um único elétron para formar o ânion radical CO₂^{•-}, (**eq. 1**), exige um potencial extremamente negativo de -1,9 V (vs. NHE, pH 7). Esse alto potencial limita a viabilidade de processos que dependam apenas da transferência de um elétron. No entanto, quando a redução do CO₂ é acoplada à transferência de múltiplos elétrons e prótons (processos multieletrônicos), **eq. 2-6**, os potenciais necessários tornam-se significativamente menos negativos.

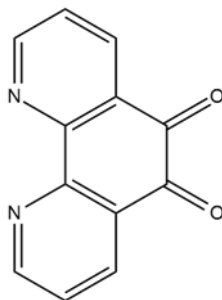


Equações 1-6: potenciais necessários para a formação expressos em vs. NHE em pH 7 (KURIKI; MAEDA, 2017).

Estão descritos na literatura uma ampla variedade de complexos metálicos que utilizam ligantes polipiridínicos, entre os quais se destaca a 1,10-fenantrolina (phen). Esses ligantes são conhecidos por promoverem um grande desdobramento da energia dos orbitais d (aumento de Δ), favorecendo a formação de complexos de spin baixo e, conseqüentemente, reduzindo a labilidade das espécies formadas.

A oxidação da 1,10-fenantrolina origina a 1,10-fenantrolina-5,6-diona (Phdo) (Fig 2), uma dicetona relatada por Dickeson e Summers (1970). Essa modificação estrutural pode estabilizar o estado MLCT (transferência de carga metal-ligante) dos complexos, uma vez que as bandas de absorção de espécies contendo o Phdo tendem a ser deslocadas para regiões de menor energia em comparação às que contêm phen (Souza, 2016).

Figura 2. Estrutura do Ligante Phdo



Além disso, o Phdo apresenta elevada atividade eletroquímica. Os complexos metálicos que contém essa molécula possuem diversas aplicações potenciais, como na redução catalítica de CO_2 (SHAKERI et al., 2015; REZAE et al., 2016), no desenvolvimento de biossensores (CIFTCI et al., 2014; TOBALINA et al., 1999; WU et al., 1996), além de apresentarem atividades antifúngicas, antimicrobianas (MCCANN et al., 2004; SUDESHNA et al., 2008) e anticancerígenas (KAPLANIS et al., 2014; DEEGAN et al., 2006).

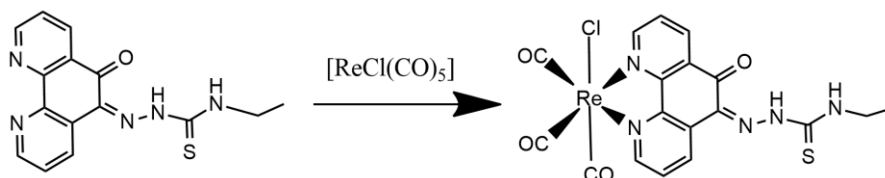
A inserção de grupos funcionais adicionais, como as tiossemicarbazonas, ao Phdo tem potencial para ampliar ainda mais o espectro de aplicações, tanto do ligante quanto de seus complexos de Re(I) . Nesse contexto apresentam-se como candidatas promissoras, já que seus prótons ácidos (N-H) podem atuar como sítios de reconhecimento de ânions por meio de ligações de hidrogênio ou pela desprotonação

desses grupos (Sharma et al., 2013). Trabalhos relatados na literatura evidenciam esse comportamento com diferentes classes de ligantes, como ureias (FAN et al., 1993; ANTONISSE; REINHOLDT, 1998), tioureias (BÜHLMANN et al., 1997) e as próprias tiossemicarbazonas (LINTON et al., 2001), sendo o reconhecimento geralmente monitorado por técnicas como RMN de ^1H , UV-Vis e espectroscopia de emissão. Dessa forma, a substituição de uma das carbonilas presentes no Phdo por uma tiossemicarbazona pode potencializar a atividade catalítica dos complexos de Re(I) na redução do CO_2 , em virtude da capacidade dessas moléculas de interagir tanto com cátions quanto com ânions, aumentando a solubilidade. Essa modificação também pode favorecer a polimerização sobre a superfície do eletrodo e abrir espaço para novas aplicações, como a detecção seletiva de metais, visto que o ligante pode coordenar um segundo centro metálico. Esse assunto já foi previamente explorado pelo grupo em (SOUZA, 2016) e (SOUZA, B. L. et al., 2020). Onde Breno Souza sintetizou o ligante Phet (Fig.3a) e o complexo RePhet.

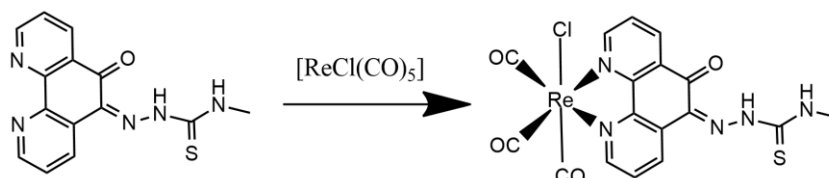
O presente trabalho visa dar continuidade ao estudo de como ligantes derivados de tiossemicarbazonas alteram as propriedades de complexos polipiridínicos de Re(I), com a síntese de um novo ligante (Fig. 3b) e um novo complexo de Rênio, investigando as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas desses como o intuito de entender a influência desse ligante polipiridínico nas propriedades do complexo e assim aplicá-lo futuramente em processos catalíticos.

Figura 3. Rotas sintéticas para obtenção dos complexos Re-phet e Re-phmt em A a obtenção do complexo RePhet a partir do ligante Phet, em B a obtenção do complexo RePhmt a partir do ligante Phmt.

A



B



Fonte: Em A (SOUZA, B. L. et al., 2020) em B o autor

2.0. OBJETIVO

Os objetivos do trabalho foram a investigação das propriedades espectroscópicas, fotofísicas e eletroquímicas do novo complexo polipiridínico *fac*-[ReCl(CO)₃(Phmt)], em que Phmt = (Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolina-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida e sua avaliação preliminar como eletrocatalisador para redução de CO₂ a CO.

3.0. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Síntese do Phdo (1,10-fenantrolina-5,6-diona)

O composto 1,10-fenantrolina-5,6-diona (Phdo) foi sintetizado a partir de uma adaptação de procedimentos descritos na literatura (DICKERSON; SUMMERS, 1970; CHEN et al., 2010; ZHENG et al., 2010).

Inicialmente, em um balão de fundo redondo de 500 mL, foram adicionados 2,83 g (14,30 mmol) de 1,10-fenantrolina (Vetec) e 1,60 g (21,40 mmol) de brometo de potássio (KBr, Synth). O sistema foi mantido sob banho de gelo e, sob agitação constante, adicionaram-se lentamente 28,40 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%, Isotar) e 14,20 mL de ácido nítrico concentrado (65%, Sigma Aldrich). Após a adição completa dos ácidos, a mistura reacional foi aquecida a 85–90 °C por 3 horas. Concluído esse período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e, em seguida, adicionaram-se 500,00 mL de água destilada. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 7 mediante adição de solução de NaOH 10 mol L⁻¹. A solução resultante foi transferida para um funil de separação, e o produto foi extraído com 50,00 mL de diclorometano (Vetec). O solvente orgânico foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório, obtendo-se um sólido de coloração amarela. Para a purificação, 2,50 g do sólido bruto foram dissolvidos em 200,00 mL de etanol quente. A solução foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente, promovendo a formação de cristais amarelos, os quais foram secos em dessecador sob pressão reduzida. Ao final do processo, foram obtidos 1,98 g (9,41 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 66,72%. Os resultados da análise elementar para C₁₂H₈N₂O₃ foram: calculado C, 68,57%; H, 2,88%; N, 13,33%; obtido C, 68,32%; H, 2,83%; N, 13,25%.

3.1.3. Síntese do Phmt ((Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotoamida)

O ligante Phmt ((Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotoamida) foi obtido por reação de condensação entre a 1,10-fenantrolina-5,6-diona (Phdo) e 4-metil-3-tiossemicarbazida, conforme metodologia adaptada de compostos similares como (SOUZA, 2016; BAKIR; BROWN, 2009; BAKIR; GYLES, 2009; BAKIR; GREEN, 2011; BAKIR; BROWN, 2013; KANG et al., 2017).

Em um balão de fundo redondo de 50,00 mL, foram adicionados 0,40 g (1,90 mmol) de Phdo e 0,20 g (1,97 mmol) de 4-metil-3-tiossemicarbazida (Sigma Aldrich), dissolvidos em 25,00 mL de etanol absoluto (Sigma Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação magnética e aquecimento de 70-80 °C em refluxo por 4 horas. Durante o processo, observou-se alteração na coloração da solução, indicando a formação do produto. Após o término da reação, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, promovendo a precipitação do sólido formado. O precipitado foi separado por filtração a

vácuo, lavado com pequenas porções de etanol frio para remoção de impurezas residuais e seco sob pressão reduzida. Para purificação adicional, o sólido bruto foi recrystalizado a partir de etanol quente, seguido de resfriamento lento até a temperatura ambiente. Os cristais obtidos foram novamente filtrados e secos em dessecador. Ao final do procedimento, foram obtidos 0,32 g (1,09 mmol) do ligante Phmt, correspondendo a um rendimento de 57,36%. ^1H RMN (400 MHz, DMSO) δ 14.46 (s, 1H), 9.98 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 9.50 (dd, J = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 9.19 (dd, J = 4.7, 1.7 Hz, 1H), 8.95 (dd, J = 5.0, 1.6 Hz, 1H), 8.77 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 7.95 (ddd, J = 11.1, 8.2, 4.8 Hz, 2H), 3.18 (d, J = 4.6 Hz, 3H).

3.1.4. Síntese do complexo fac-tricarbonilcloro((Z)-N-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6H)-ilideno)hidrazinacarbotiamida)rênio(I) - *fac*-[Re(CO)₃(Phmt)Cl]

A síntese do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(Phmt)] foi realizada com base em uma adaptação da metodologia previamente descrita em (SOUZA, B. L. et al., 2020)

Em um balão de fundo redondo de 50,00 mL, foram adicionados cerca de 0,05g (0,13 mmol) do precursor [ReCl(CO)₅] (Sigma Aldrich), e 0,04g (0,15 mmol) de Phmt previamente sintetizado em 20,00 mL de Tolueno (Vetec) e 1,00 mL de HCl (Sigma Aldrich), após a completa solubilização a solução foi mantida em refluxo a 100-110°C em atmosfera inerte de Argônio por 8 horas. Um precipitado de coloração marrom escuro foi coletado, lavado com éter etílico (Sigma Aldrich) redissolvido em etanol a quente para solubilizar as impurezas e resfriado lentamente, obtendo-se o produto por precipitação. Ao final, foram coletados 0,05 g (0,08 mmol) do complexo Re-Phmt, representando 32,43% de rendimento na reação. ^1H RMN (400 MHz, DMSO) δ 14.40 (s, 1H), 9.93 (s, 1H), 9.42 – 9.31 (m, 2H), 9.12 (dd, J = 5.3, 1.3 Hz, 1H), 8.92 (dd, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.98 (ddd, J = 24.5, 8.2, 5.3 Hz, 2H), 3.19 (d, J = 4.6 Hz, 3H).

3.2. APARELHAGEM E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Cromatografia em Camada Delgada (TLC)

O acompanhamento das reações de síntese dos ligantes e dos complexos de Re(I) foi realizado por cromatografia em camada delgada (TLC). Foram utilizadas placas de sílica gel (Aldrich) contendo indicador fluorescente para visualização sob luz ultravioleta. As amostras foram aplicadas com auxílio de capilares, utilizando como fase móvel etanol saturado com NaCl. A revelação das manchas foi realizada em câmara escura (Spectroline, modelo CM-10A), empregando radiação UV nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm.

3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em espectrômetro Bruker Ascend 400 MHz, pertencente ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU). As amostras foram preparadas em solventes deuterados (Aldrich), utilizando-se os sinais residuais do solvente como padrão interno de referência química.

3.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier Single Range – MIR. As análises foram realizadas no estado sólido, utilizando acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

3.2.4. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu UV-2501 BC. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

3.2.5. Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em potenciostato/galvanostato PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, composta por:

- eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho) – área do eletrodo: 0,0707 cm²
- fio de platina (contra eletrodo);
- eletrodo de Ag/AgCl (referência).

Como solvente, foi empregado DMF, contendo TBAPF₆ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte de argônio durante as medidas e, nos ensaios catalíticos, CO₂ foi borbulhado na solução.

3.3 Tratamento de dados

3.3.1. Determinação do Turn Over Frequency (TOF)

O método eletroquímico utilizado para avaliar a constante de velocidade catalítica homogênea (k) dos dados de CV, e a corrente catalítica (I_c) é dada pela equação 1 (Duboi et al., 1991, Constantin et al., 2012). A corrente de pico (I_p) de um processo de transferência eletrônica reversível sem reações subsequentes pode ser expressa pela equação 2 de Randles-Sevcik. Assim, uma estimativa do valor de k, pode ser obtida pela razão de I_c/I_p equação 3:

$$I_c = nc FA[cat] \sqrt{Dk[Q]^y} \quad (\text{Equação 1})$$

$$I_p = 0,4463 n_p^{3/2} FA[cat] \sqrt{\frac{DFv}{RT}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\frac{I_c}{I_p} = 0,4463 \sqrt{\frac{nFv}{RT}} \sqrt{K} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que,

n_c = número de elétrons envolvido na redução catalítica;

n_p = número de elétrons envolvido na redução não catalítica;

F = contante de Faraday;

A = área ativa do eletrodo;

$[cat]$ = concentração de catalisador;

D = coeficiente de difusão da espécie;

$[Q]$ = concentração do substrato (CO_2);

y = ordem da reação envolvendo o substrato;

v = velocidade de varredura.

O valor de TOF pode ser determinado pela multiplicação do valor da constante k pela concentração de substrato $[Q]$.

$$TOF = K \times [Q] \text{ (Equação 4)}$$

3.3.2 Determinação da absorvidade molar do complexo

As absorvidades molares das soluções do ligante Phmt e do complexo RePhmt em acetonitrila foram calculadas através da lei de Lambert-Beer, representada na Equação 4. Sabendo que o caminho óptico da cubeta é de 1,00 cm e a concentração da solução do ligante Phmt e complexo RePhmt em acetonitrila, obteve-se os espectros de absorção no UV-vis em função da absorvidade molar.

$$A = \epsilon b c \text{ (Equação 5)}$$

Onde:

A = absorvância;

ε = absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

b = caminho óptico da cubeta (cm);

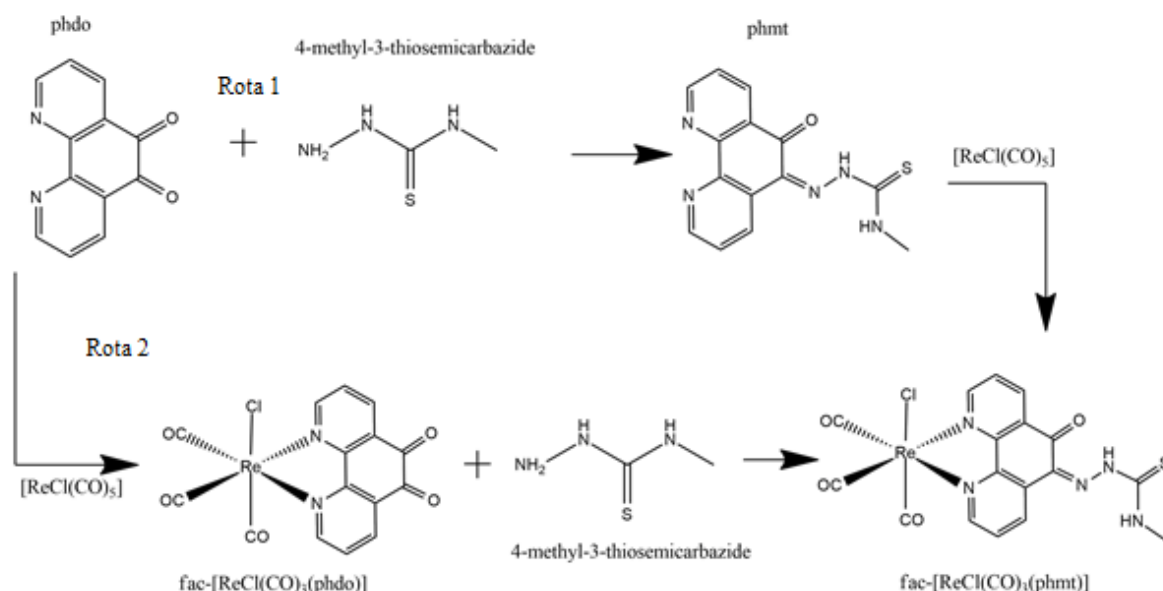
c = concentração da solução (mol L^{-1}).

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Rotas sintéticas para a preparação do complexo $\text{fac-}[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Phmt})]$

Inicialmente foram consideradas duas rotas sintéticas para a obtenção do complexo (Fig. 4). A rota 1, envolve a síntese do ligante seguida da complexação. Já a rota 2, prevê a complexação ao intermediário Phdo, seguido da introdução do derivado de tiosemicarbazona.

Figura 4. Estratégias sintéticas empregadas para a obtenção do complexo $\text{fac-}[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phmt})]$ por duas rotas distintas.



Fonte: O autor

Na definição da estratégia sintética para obtenção do complexo final de rênio contendo o ligante 4-metil-3-tiossemicarbazona derivado da Phdo, a escolha da rota reacional deve considerar não apenas aspectos químicos, mas também critérios de viabilidade econômica, rendimento global e minimização de perdas, especialmente quando envolve precursores metálicos de alto custo, como o reagente $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$. A rota sintética 1, na qual inicialmente se promove a condensação da Phdo (1,10-fenantrolina-5,6-diona) com a 4-metil-3-tiossemicarbazida para formação prévia do ligante (Phmt), seguida da posterior complexação com $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$, apresenta vantagens significativas do ponto de vista da Química Industrial. Nessa estratégia, todas as etapas de maior manipulação, purificação e recristalização ocorrem antes da introdução do centro metálico de rênio. Como consequência, eventuais perdas inerentes às etapas de isolamento como adsorção em vidro, solubilidade residual no solvente-mãe e decomposição parcial incidem apenas sobre reagentes orgânicos de menor custo e maior disponibilidade comercial.

Por outro lado, na rota 2, o reagente $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ é introduzido em uma etapa inicial, formando primeiramente o intermediário *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Phdo})]$. Embora quimicamente viável, essa abordagem implica submeter o precursor metálico, que apresenta elevado valor comercial e maior sensibilidade a condições reacionais, à múltiplas etapas subsequentes de manipulação e purificação. Em processos que envolvem recristalizações sucessivas, é inevitável a perda de frações do complexo metálico, seja por solubilidade parcial no solvente, seja por formação de subprodutos. Em escala industrial, essas perdas tornam-se economicamente relevantes, impactando diretamente o custo por grama do produto final.

Além do aspecto econômico, a rota superior também favorece o controle estequiométrico e a seletividade da complexação. A formação prévia do ligante garante que a coordenação ao centro metálico ocorra de maneira direcionada, reduzindo a possibilidade de formação de espécies metálicas mistas ou parcialmente coordenadas. Isso contribui para maior rendimento na etapa final de metalização e simplifica a purificação do complexo final, reduzindo a necessidade de recristalizações adicionais o que, novamente, preserva o reagente metálico. Sob a perspectiva da sustentabilidade e da Química Verde, a utilização do reagente metálico mais caro apenas na etapa final também está alinhada ao princípio da prevenção de resíduos e da maximização da eficiência atômica. Minimizar a exposição do $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ a etapas intermediárias reduz

desperdícios de um metal de alto valor agregado e disponibilidade limitada. Portanto, considerando critérios de custo, rendimento global, eficiência operacional e sustentabilidade do processo, a rota sintética superior mostra-se mais adequada para aplicação. A introdução tardia do reagente $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ no processo sintético constitui uma estratégia racional para minimizar perdas econômicas associadas às etapas de purificação e recristalização, garantindo maior viabilidade técnica e financeira na obtenção do complexo final de rênio.

4.2. Caracterização dos complexos por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ^1H)

A pureza dos complexo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Phmt})]$ e do ligante Phmt ((*Z*)-*N*-metil-2-(6-oxo-1,10-fenantrolin-5(6*H*)-ilideno)hidrazinacarbotioamida) foram verificada por meio de espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. A Figura 5a apresenta o RMN ^1H completo do ligante Phmt, a figura 5b apresenta o espectro com um zoom na região aromática entre 10,25 ppm e 7,5 ppm , a Figura 6a apresenta o RMN ^1H completo do complexo Re-Phmt, a figura 6b apresenta o espectro com um zoom na região aromática entre 10,25 ppm e 7,5 ppm.

Figura 5a. Espectro de ^1H -RMN em DMSO-d_6 do ligante Phmt.

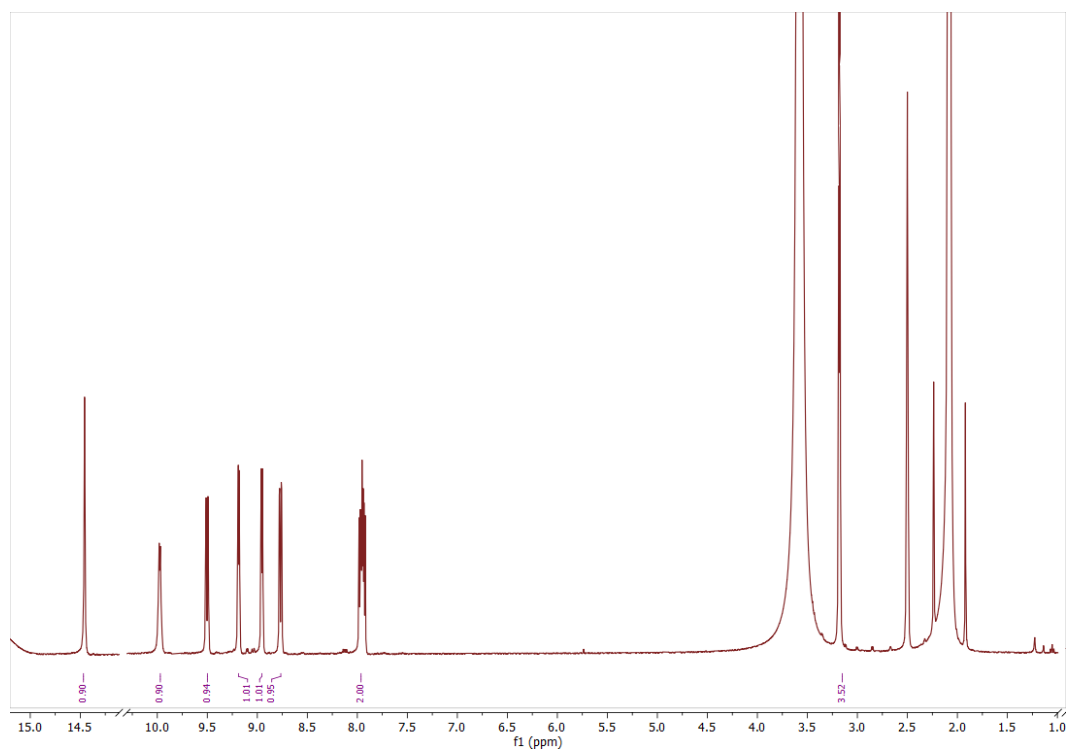
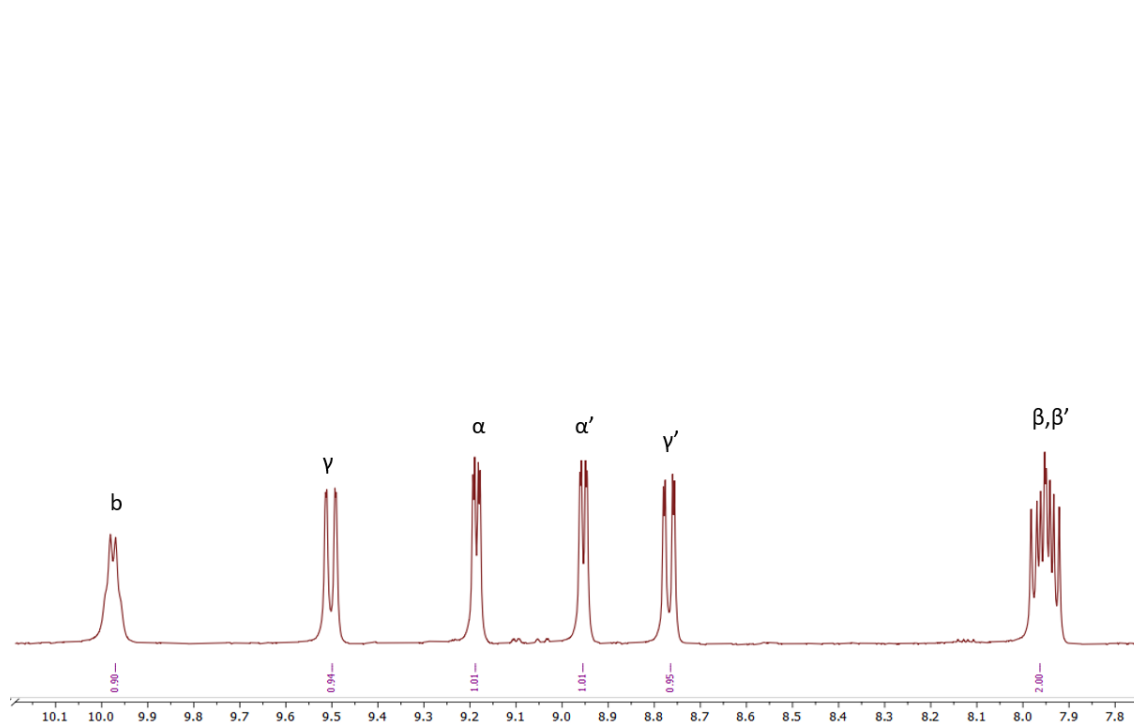


Figura 5b. Espectro de ^1H -RMN em DMSO-d_6 do ligante Phmt com zoom na região da parte aromática.



Fonte: O autor

O espectro de RMN de ^1H , obtido em DMSO- d_6 , apresenta sinais característicos compatíveis com a presença de prótons aromáticos em um sistema heterocíclico conjugado. Observa-se um sinal singlete em δ 14,46 ppm, atribuído a um próton fortemente desblindado, relacionado a um grupo N–H envolvido em interação de hidrogênio intramolecular, o que justifica o elevado deslocamento químico. (ABRAHAM, M. H. et al.,2014; KAKESHPOUR, T. et al.,2017)

Na região aromática do espectro, entre δ 10,0 e 8,0 ppm, observa-se um conjunto de múltiplos sinais atribuídos aos prótons do sistema aromático, cuja posição em campo baixo é consistente com a presença de heteroátomos eletronegativos referente a heteroaromáticos nitrogenados (ABRAHAM, R. J.; REID, M.,2002), onde os prótons aparecem deslocados devido ao efeito desblindante do nitrogênio e grupos carbonílicos na estrutura, que promovem efeito desblindante sobre os hidrogênios do anel. Na região de 3,18 ppm é possível observar um dubleto de integral 3 atribuído a metila presente no composto. Em 7,95 ppm observa-se um multipeto referente aos hidrogênios conjugados da parte aromática. De modo geral, o padrão de deslocamentos químicos observado no espectro é consistente com a estrutura proposta para o composto, evidenciando principalmente a presença de prótons aromáticos fortemente desblindados e possíveis interações de hidrogênio, características típicas de sistemas aromáticos nitrogenados conjugados.

Figura 6a. Espectro de ^1H -RMN em DMSO-d_6 do complexo Re-Phmt.

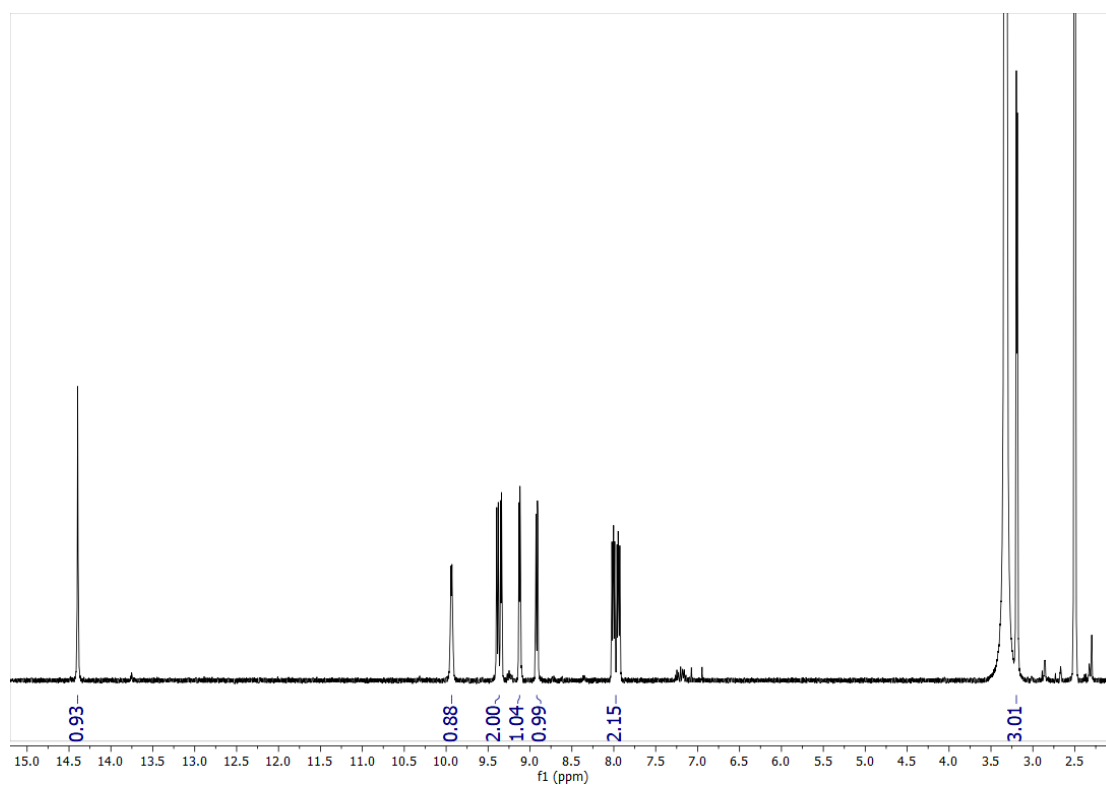
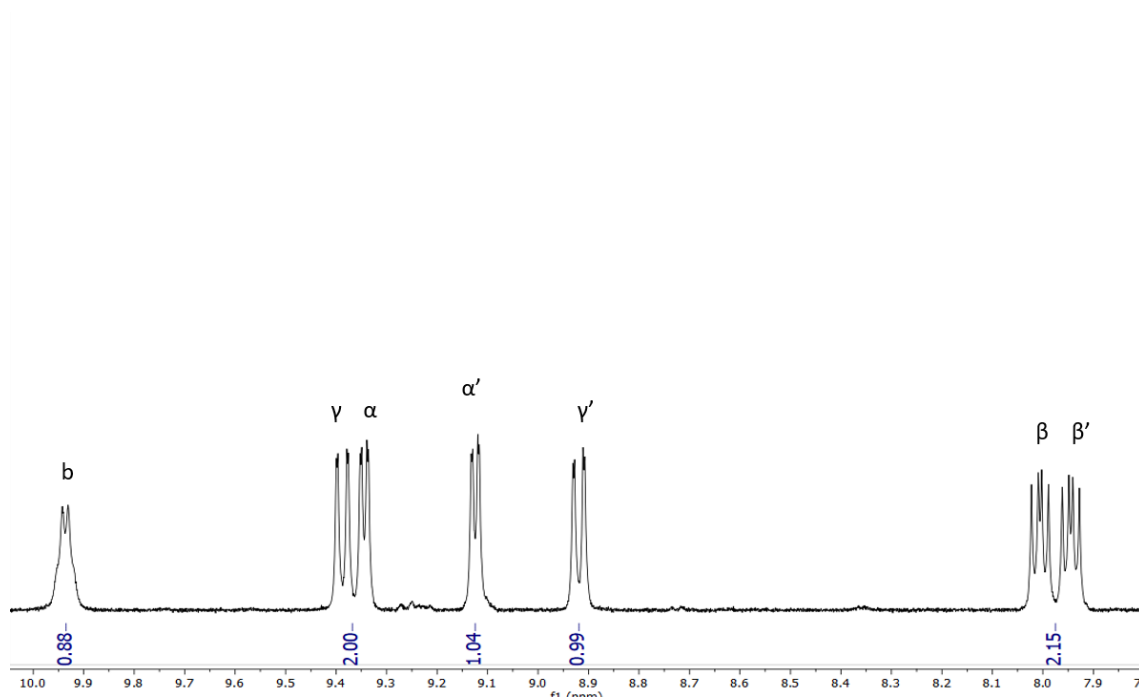


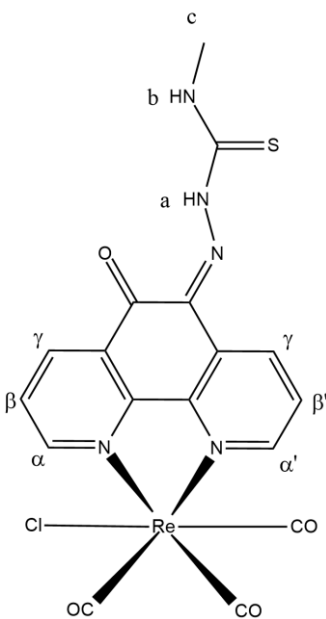
Figura 6b. Espectro de ^1H -RMN em DMSO-d_6 do complexo Re-Phmt.com zoom na região da parte aromática.



Fonte: O autor

A formação do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(Phmt)] pode ser evidenciada pelo deslocamento dos picos para campos mais baixos, evidenciando uma maior desblindagem, podendo ser associado esse fenômeno a complexação com o Re(I), fato esse reportado na literatura de complexos de Re(I) (ITOKAZU, M. K., et al., 2001; POLO; ITOKAZU et al., 2006; KAPLANIS, M. et al., 2014; GONÇALVES ; FRIN, 2017). Assim como no ligante livre o próton Ha também está bastante desblindado, com $\delta > 14$ ppm, uma vez que, está ligado a um nitrogênio ligado a outro nitrogênio, além de estar suscetível a ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio da carbonila (BAKIR; GREEN, 2011). O próton Hb também estão em uma região de desblindagem relativamente alta, isso ocorre devido estar ligado a um nitrogênio eletronegativo, e estar propenso a interações com o enxofre, fatos que colaboram para a desblindagem do núcleo. Enquanto isso prótons mais blindados, Hc, correspondem a 3 prótons, e por estarem no fim da cadeia, eles não possuem fortes interações com os demais núcleos, ou seja, percebem um campo magnético efetivo menor, logo, entram em ressonância em frequências mais baixas. Os dados apresentados na tabela 1 permitem perceber os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento.

Tabela 1. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento ligante Phmt e do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(Phmt)] em DMSO-d₆.

Composto	Ligante Phmt		Complexo Re-Phmt		Próton
	δ / ppm	J / Hz	δ / ppm	J / Hz	
	9.19 (dd, 1H)	4.7, 1.7 Hz	9.31 (dd, 1H)	1.2, 4 HZ	Ha
	9.50 (dd, 1H)	8.2, 1.5 Hz	9.12 (dd, 1H)	5.3, 1.3 Hz	H α'
	7.95 (m, 1H)	-----	8.01 (dd, 1H)	5.2, 2.8 Hz	H β
	7.97 (m, 1H)	-----	7.94 (dd, 1H)	5.2, 2.8 Hz	H β'
	8.95 (dd, 1H)	5.0, 1.6 Hz	9.42 (dd, 1H)	1.2, 8.0 Hz	H γ
	8.77 (dd, 1H)	8.0, 1.7 Hz	8.92 (dd, 1H)	1.5, 8.0 Hz	H γ'
	14.46 (s, 1H)	-----	14.40 (s, 1H)	-----	Ha
	9.98 (d, 1H)	4.8 Hz	9.93 (d, 1H)	4.9 Hz	Hb
	3.18 (d, 3H)	4.6 Hz	3.19 (d, 1H)	4.6 Hz	Hc

Os dados de RMN de ^1H apresentados na Tabela 1 evidenciam alterações nos deslocamentos químicos dos prótons do ligante após a coordenação ao centro metálico de Re(I), constituindo um importante indicativo da formação do complexo. De modo geral, observa-se que a maioria dos sinais sofre deslocamento para valores ligeiramente mais elevados de δ (ppm), comportamento compatível com a redução da densidade eletrônica ao redor desses núcleos em decorrência da coordenação do ligante ao íon metálico.

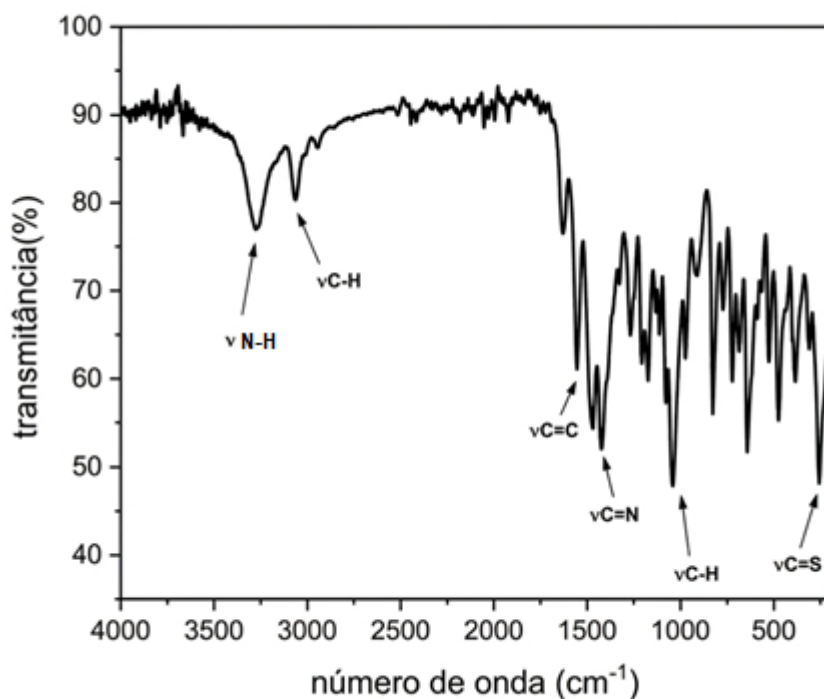
Os deslocamentos mais pronunciados são observados para os prótons do sistema aromático da fenantrolina, especialmente $\text{H}\alpha$ (9,19 $\rightarrow$ 9,31 ppm), $\text{H}\beta$ (7,95 $\rightarrow$ 8,01 ppm), $\text{H}\gamma$ (8,95 $\rightarrow$ 9,42 ppm) e $\text{H}\gamma'$ (8,77 $\rightarrow$ 8,92 ppm). Esse comportamento é esperado, uma vez que a coordenação ocorre pelos átomos de nitrogênio do anel heteroaromático, promovendo uma redistribuição da densidade eletrônica em toda a estrutura conjugada. Como consequência, os prótons vizinhos experimentam um ambiente eletrônico mais desblindado (desprotegido), refletido no deslocamento para regiões de maior δ . Além dos deslocamentos químicos, observa-se que as constantes de acoplamento ($^3J_{\text{HH}}$) permanecem muito próximas às obtidas para o ligante livre, indicando que a coordenação ao centro metálico não altera significativamente a conectividade estrutural do sistema, mas modifica seu ambiente eletrônico. Esse comportamento é característico de complexos de Re(I) contendo ligantes polipiridínicos, nos quais a formação da ligação coordenativa promove principalmente alterações na distribuição eletrônica, sem provocar mudanças expressivas na geometria do esqueleto molecular. Dessa forma, a comparação entre os espectros do ligante livre e do complexo demonstra que a coordenação ao centro metálico foi efetivamente alcançada. Os deslocamentos para valores mais elevados de δ , associados à preservação do padrão de acoplamento e corroborados pelas demais técnicas de caracterização empregadas neste trabalho, constituem fortes evidências do sucesso da síntese do complexo *fac*-[Re(CO)₃(Phmt)Cl].

A fim de caracterizar os grupos funcionais presentes, as amostras foram submetidas à espectroscopia na região do Infravermelho. Os espectros do ligante livre Phmt (Fig. 7) e do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(Phmt)](Fig.8).

4.3. Caracterização dos complexos por espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta amplamente utilizada na caracterização de compostos de coordenação, pois permite identificar os principais grupos funcionais presentes na molécula e monitorar as alterações provocadas pela coordenação ao centro metálico. A comparação entre os espectros do ligante livre (Fig. 7) e do complexo (Fig. 8) possibilita verificar deslocamentos nas frequências vibracionais e o aparecimento de novas bandas características, fornecendo informações fundamentais para a confirmação da estrutura proposta e do sucesso da síntese do complexo.

Figura 7. Espectro de FT-IR do ligante Phmt.



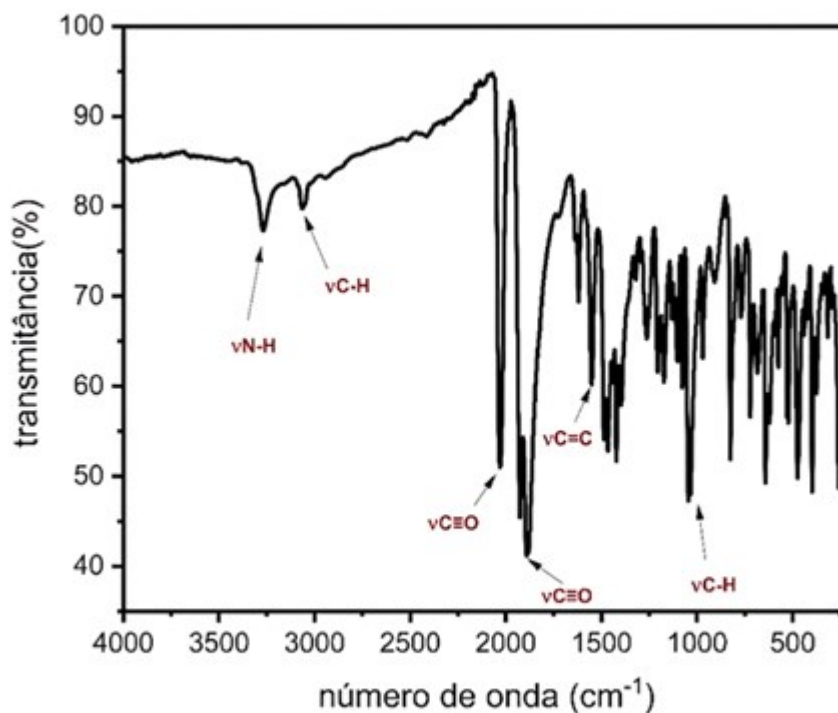
Fonte: O autor

Com base nos principais picos observados no espectro da Figura 7, foi possível identificar as bandas características associadas aos grupos funcionais presentes na

estrutura do ligante PHMT. A banda localizada em aproximadamente 3268 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação N–H, evidenciando a presença do grupo hidrazínico proveniente da porção tiossemicarbazona da molécula. Em 3060 cm^{-1} , observa-se uma banda correspondente ao estiramento das ligações C–H de carbonos sp^2 , característica do sistema aromático da unidade de 1,10-fenantrolina. Na região entre 1600 e 1500 cm^{-1} são observadas bandas intensas atribuídas aos estiramentos das ligações C=C e C=N, provenientes do sistema aromático conjugado e da função imínica formada durante a condensação entre a 1,10-fenantrolina-5,6-diona e a N-metiltiossemicarbazida. Essas bandas confirmam a presença da estrutura altamente conjugada do ligante, sendo compatíveis com compostos derivados de fenantrolina descritos na literatura (SATAPATHY; SAHOO, 1970).

Aproximadamente 1045 cm^{-1} , observa-se uma banda atribuída ao estiramento da ligação N–N, característica de ligantes tiossemicarbazonas. Em menores números de onda, destaca-se a banda em torno de $760\text{--}780\text{ cm}^{-1}$, associada à deformação angular fora do plano das ligações C–H aromáticas. Por fim, a banda localizada em aproximadamente $650\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=S, confirmando a presença do grupo tioamida na estrutura do ligante PHMT. Esse conjunto de bandas está em concordância com a estrutura proposta para o composto sintetizado, evidenciando a formação do ligante e fornecendo importantes informações para sua caracterização estrutural por espectroscopia no infravermelho.

Figura 8. Espectro de FT-IR do complexo Re-Phmt.



Fonte: O autor

Com base nos principais picos gerados no espectro da figura 8 foi possível identificar algumas bandas características relacionadas aos grupos funcionais presentes na estrutura do composto. A banda observada em 3268 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação N–H, indicando a presença desse grupo proveniente do ligante coordenado ao centro metálico. Em 3060 cm^{-1} é observada uma banda relacionada aos estiramentos de ligações C–H associadas a carbonos sp^2 . Já a banda em 2027 cm^{-1} é característica de estiramentos de carbonila ($\text{C}=\text{O}$), típicos de ligantes carbonila coordenados ao metal rênio, sendo uma região bastante comum para esse tipo de ligação em complexos metálicos. Na região entre 1553 e 1490 cm^{-1} são observadas bandas atribuídas às vibrações do anel aromático, correspondendo principalmente aos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ presentes no sistema conjugado do ligante. (SATAPHATY, S.; SAHOO, B., 1970). Além disso, em 1045 cm^{-1} observa-se uma banda atribuída ao estiramento da ligação N–N, também associada à estrutura desse tipo de ligante. Na região de menor número de onda aparece uma banda em 267 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação Re–Cl, indicando a presença da interação entre o átomo de rênio e o átomo de cloro na estrutura do complexo formado (CLARK, R. J.

H,1965; WOODWARD, L. A.et al.,1964). Ao comparar os dados de FT-IR do Phdo, precursor do ligante Phmt e do complexo Re-Phmt na tabela 2 percebemos as alterações ocorridas na molécula.

Tabela 2. Grupos funcionais e número de onda dos compostos estudados

Grupo funcionais	Phdo	Phmt	<i>fac-</i> [ReCl(CO)₃Phmt]
N-H	---	3300	3268
C-H	3065	---	---
C sp²	---	3100	3060
C≡O	---	---	2027
C=O	1685	1690	1622
C=C e C=N	1570-1460	1600 -1500	1553-1490
C=S	---	650–700	1160
N-N	---	---	1045
C-H	900-700	---	---
Re-Cl	---	---	267

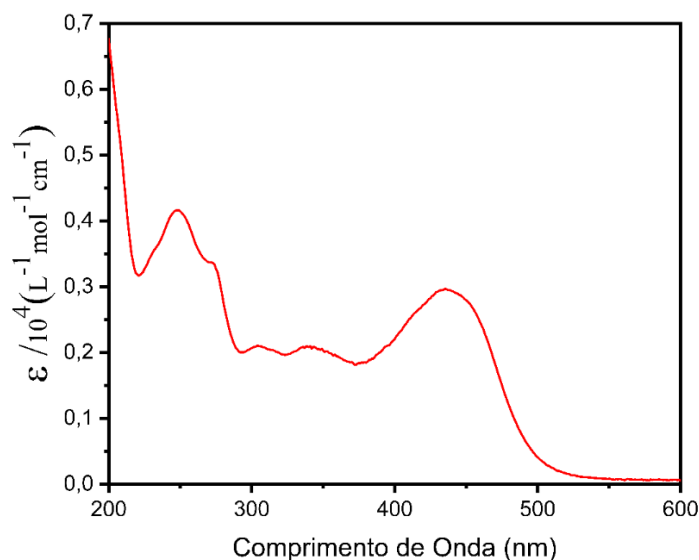
A comparação entre os espectros de FTIR do precursor Phdo e do ligante Phmt evidencia alterações compatíveis com a formação da tiossemicarbazona. A principal mudança observada é o aparecimento da banda de estiramento N–H em aproximadamente 3300 cm⁻¹, ausente no precursor, decorrente da incorporação da porção N-metiltiossemicarbazida. Além disso, a banda referente ao grupo carbonila sofre um leve deslocamento de 1685 cm⁻¹ (Phdo) para 1690 cm⁻¹ (Phmt), refletindo a alteração do ambiente eletrônico após a reação de condensação. Também surgem bandas características da ligação C=S na região de 650–700 cm⁻¹, inexistentes no Phdo, confirmando a introdução da função tioamida na estrutura do ligante. As bandas atribuídas ao sistema aromático (C=C e C=N) permanecem na região de 1600–1500 cm⁻¹, indicando que o núcleo de 1,10-fenantrolina foi preservado durante a síntese.

A coordenação do Phmt ao centro metálico de Re(I) promove novas modificações no espectro de infravermelho, evidenciando a formação do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(Phmt)]. Observa-se o deslocamento da banda de carbonila do ligante para 1622 cm⁻¹, indicando uma redistribuição da densidade eletrônica provocada pela coordenação. O surgimento de uma intensa banda em 2027 cm⁻¹, característica dos estiramentos $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ dos ligantes carbonila coordenados ao rênio(I), constitui uma das principais evidências da formação do complexo. A banda de C=S também sofre um deslocamento significativo para aproximadamente 1160 cm⁻¹, sugerindo a participação da porção tiosemicarbazona na coordenação ou, pelo menos, uma alteração do ambiente eletrônico desse grupo funcional. Adicionalmente, aparecem bandas inexistentes no ligante livre, como a atribuída ao estiramento N–N em 1045 cm⁻¹ e, principalmente, a banda em 267 cm⁻¹, correspondente ao estiramento Re–Cl, que confirma a incorporação do centro metálico à estrutura. Em conjunto, essas alterações espectroscópicas corroboram o sucesso tanto da síntese do ligante PHMT quanto da obtenção do complexo de Re(I).

4.4. Caracterização dos complexos por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante Phmt (Fig. 9), juntamente com a comparação do espectro do ligante Phmt com o espectro do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃Phmt] (Fig. 10). Phmt

Figura 9. Espectros eletrônicos da região do UV-Vis do ligante Phmt 0,4 mmol/l em acetonitrila.



Fonte: O autor

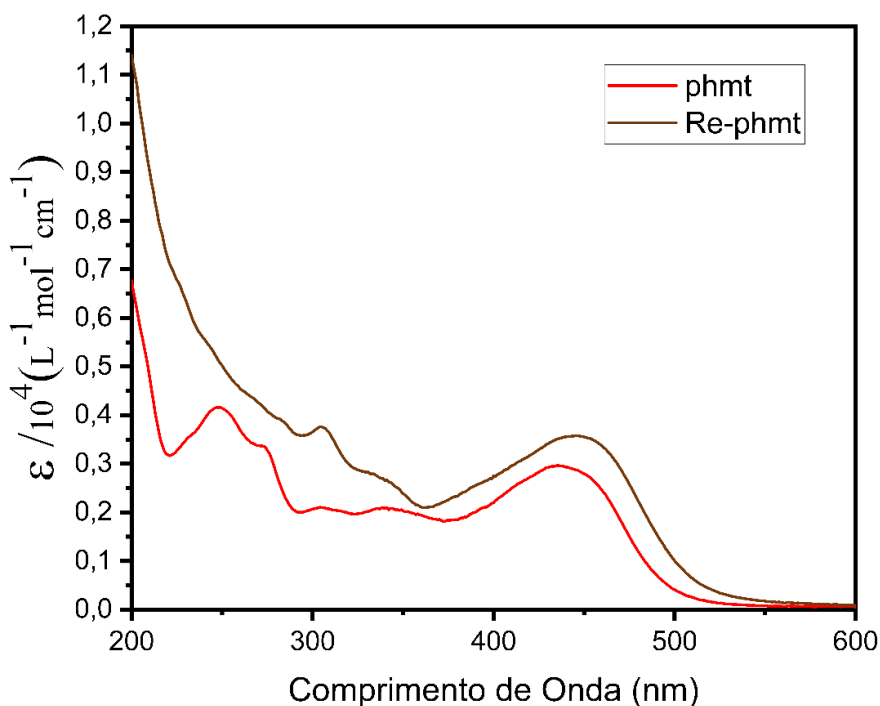
O espectro eletrônico na região do UV-Vis do composto Phmt, obtido em solução de acetonitrila, está apresentado na Figura 10. Observa-se que o composto apresenta bandas de absorção predominantes na região do ultravioleta, entre aproximadamente 200 e 320 nm, além de uma banda de menor intensidade que se estende para a região do visível próximo. Na região de menores comprimentos de onda, próxima de 200 nm, observa-se uma banda intensa, característica de transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Esse tipo de transição é comum em sistemas que apresentam insaturações e estruturas aromáticas (CATALÁN et al., 2015; PAUL et al., 2014), estando associado à promoção de elétrons de orbitais ligantes π para orbitais antiligantes π^* . A presença dessa banda sugere que o composto possui sistemas conjugados capazes de absorver radiação nessa faixa do espectro. Aproximadamente em 240 e 300 nm também podem ser observadas bandas de menor intensidade, que podem estar relacionadas a transições eletrônicas envolvendo pares de elétrons não ligantes, do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Esse comportamento é frequentemente observado em moléculas que apresentam heteroátomos, como nitrogênio ou enxofre, cujos pares eletrônicos podem participar desse tipo de excitação eletrônica (PRAKASH et al., 2022; NEWBERRY et al., 2017). Já na região entre aproximadamente 400 e 480 nm nota-se uma banda larga e de baixa intensidade. Bandas nessa faixa normalmente estão

associadas a transições eletrônicas de menor probabilidade, podendo estar relacionadas à extensão do sistema conjugado ou a possíveis interações intramoleculares que favorecem a absorção em comprimentos de onda maiores. A baixa intensidade observada indica que se trata de uma transição menos permitida quando comparada às bandas presentes na região do ultravioleta.

O espectro obtido indica que o composto apresenta predominantemente transições eletrônicas características de sistemas π conjugados, com absorção mais intensa na região do ultravioleta e uma contribuição menos intensa na região do visível. Esse comportamento é compatível com compostos orgânicos contendo estruturas aromáticas e heteroátomos capazes de contribuir para diferentes tipos de excitação eletrônica.

Com o objetivo de avaliar as alterações eletrônicas decorrentes da coordenação ao centro metálico, foi realizada a comparação entre os espectros eletrônicos na região do UV-Vis do ligante Phmt e do complexo Re-Phmt (Fig. 10). Essa comparação permite identificar mudanças nas bandas de absorção após a complexação, fornecendo evidências das modificações na estrutura eletrônica do ligante e auxiliando na confirmação da formação do complexo.

Figura 10. Comparação dos espectros eletrônicos da região do UV-Vis do complexo Re-Phmt(—) 0,08 mmol/l em acetonitrila e do ligante Phmt(—) 0,4 mmol/l em acetonitrila..



Fonte: O autor

A Figura 10 apresenta a comparação entre os espectros eletrônicos na região do UV-Vis do ligante Phmt livre e do complexo Re-Phmt, obtidos em solução de acetonitrila. A análise comparativa dos espectros evidencia alterações importantes no perfil de absorção após a coordenação do ligante ao centro metálico, indicando mudanças no ambiente eletrônico da molécula e fornecendo evidências da formação do complexo proposto.

No espectro do ligante Phmt observa-se que as principais bandas de absorção estão concentradas na região do ultravioleta, principalmente entre aproximadamente 220 e 300 nm. Essas bandas são típicas de transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, associadas ao sistema aromático conjugado presente na estrutura do ligante. Além dessas transições, também podem ocorrer contribuições de transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, relacionadas à promoção de elétrons provenientes de pares não ligantes presentes em heteroátomos da molécula. Ainda no espectro do ligante livre é possível observar uma banda larga e de

baixa intensidade na região próxima de 420–470 nm, associada a transições eletrônicas menos permitidas envolvendo o sistema π conjugado (CATALÁN et al., 2015; PAUL et al., 2014; PRAKASH et al., 2022; NEWBERRY et al., 2017).

Quando se analisa o espectro do complexo Re–Phmt, observa-se inicialmente um aumento significativo na intensidade das bandas na região do ultravioleta quando comparado ao ligante livre. Esse aumento de intensidade caracteriza um efeito hipercrômico, frequentemente observado quando ocorre coordenação de ligantes aromáticos a centros metálicos. Esse efeito está relacionado à alteração na distribuição eletrônica do sistema, decorrente da interação entre os orbitais do ligante e os orbitais do metal, o que aumenta a probabilidade das transições eletrônicas. Além do aumento de intensidade, também se observa uma modificação no perfil das bandas na região entre aproximadamente 280 e 350 nm. Essas alterações indicam que a coordenação ao centro metálico promove mudanças na energia dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas, evidenciando a interação entre o ligante e o metal.

Outro aspecto importante é o comportamento da região entre aproximadamente 350 e 490 nm. Nessa faixa espectral, o complexo apresenta uma banda mais pronunciada quando comparada ao ligante livre. Em complexos de rênio(I) contendo ligantes aromáticos nitrogenados, bandas nessa região são frequentemente atribuídas a transições de transferência de carga metal–ligante (MLCT – Metal to Ligand Charge Transfer). Nessas transições ocorre a promoção de elétrons a partir de orbitais de caráter predominantemente metálico, geralmente orbitais d do centro metálico, para orbitais π^* do ligante coordenado (KALYANASUNDARAM et al., 1986; SALASSA et al., 2014; YUE, Y. et al., 2014). A presença dessa banda de MLCT é considerada uma característica típica de complexos de rênio(I) com ligantes do tipo diimina ou sistemas aromáticos conjugados, sendo amplamente reportada na literatura para complexos do tipo Re(I) carbonílico. Dessa forma, o aparecimento ou intensificação dessa banda no espectro do complexo em comparação com o ligante livre constitui uma evidência importante da coordenação do ligante ao centro metálico.

Tabela 3. Principais máximos de absorção no espectro UV-Vis e respectivos coeficientes de absortividade molar (ϵ) para o ligante phmt e o complexo Re-phmt.

Composto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
phmt	250	$4,1 \times 10^3$
	340	$2,1 \times 10^3$
	435	$3,0 \times 10^3$
Re-phmt	305	$3,8 \times 10^3$
	445	$3,5 \times 10^3$

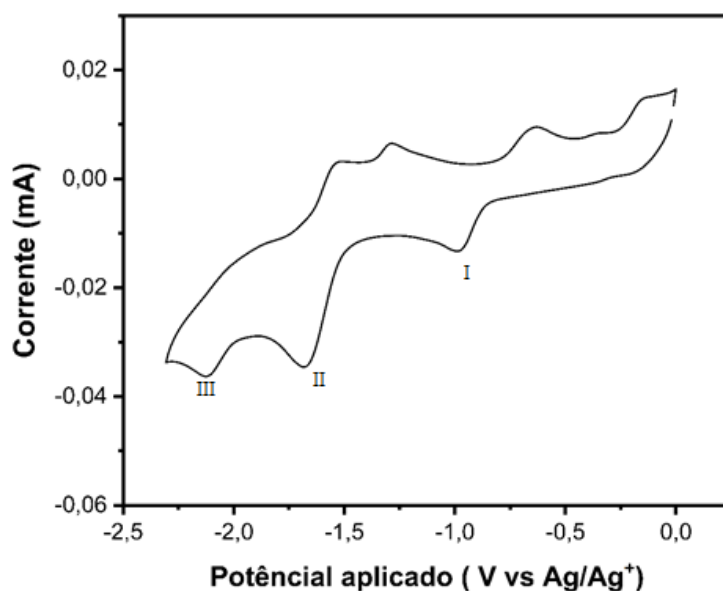
A tabela 3 apresenta os principais comprimentos de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) observados nos espectros UV-Vis do ligante phmt e do complexo Re-phmt, juntamente com seus respectivos coeficientes de absortividade molar (ϵ). Observa-se que o ligante apresenta bandas principalmente nas regiões de aproximadamente 250, 340 e 435 nm, enquanto o complexo apresenta bandas em aproximadamente 305 e 445 nm. A comparação evidencia alterações nas posições e intensidades das bandas após a coordenação ao centro Re(I), indicando modificações no ambiente eletrônico do ligante e o surgimento/contribuição de transições eletrônicas associadas ao complexo metálico, especialmente na região de maior comprimento de onda.

4.5. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

A caracterização eletroquímica do complexo Re-Phmt foi realizada por voltametria cíclica com o objetivo de investigar seus processos redox e avaliar seu potencial como catalisador molecular para a redução eletroquímica do dióxido de carbono (CO₂). Para isso, foram obtidos voltamogramas em solução saturada com argônio (Ar), utilizada como atmosfera inerte para evidenciar exclusivamente os processos redox intrínsecos ao complexo (Fig. 11), e em solução saturada com CO₂, permitindo avaliar as alterações no comportamento eletroquímico decorrentes da interação entre o complexo e a molécula de dióxido de carbono (Fig. 12). A comparação entre os voltamogramas obtidos em atmosfera de Ar e de CO₂ (Fig. 13) constitui uma abordagem amplamente

empregada na investigação de catalisadores para redução de CO₂, uma vez que possibilita identificar o surgimento de correntes catalíticas e modificações no perfil eletroquímico associadas à ativação desse substrato. Dessa forma, a análise conjunta dos resultados permite correlacionar as propriedades redox do complexo Re-Phmt com sua possível atividade eletrocatalítica frente à conversão de CO₂.

Figura 11. Voltametria cíclica do complexo Re-Phmt com concentrações molares de $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletrolítica de TBAPF₆ saturada de Argônio com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: O autor

A Figura 11 apresenta o voltamograma cíclico do composto em meio saturado com argônio (Ar), registrado na faixa de potencial entre aproximadamente -2,3 e 0,0 V vs. Ag/Ag⁺. A utilização de atmosfera inerte é importante nesse tipo de análise, pois remove o oxigênio dissolvido na solução, evitando processos eletroquímicos paralelos associados à redução do O₂, permitindo assim a observação apenas dos processos redox intrínsecos ao composto em estudo.

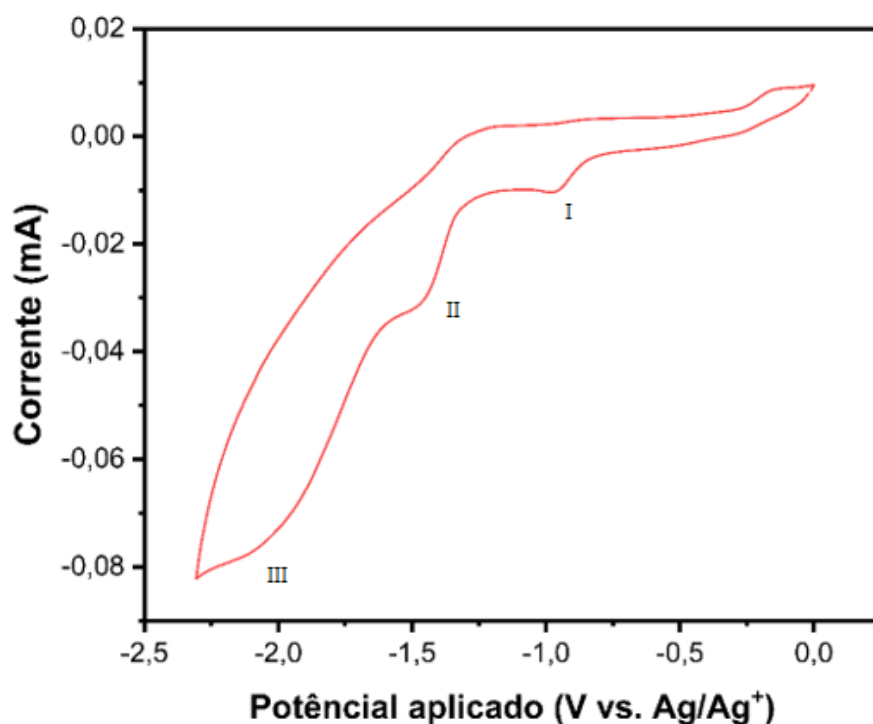
No voltamograma obtido é possível observar três processos redox distribuídos ao longo da janela de potencial investigada. Na região de potenciais mais negativos, aproximadamente entre $-2,2$, $-1,6$ e $-1,1$ V vs. Ag/Ag^+ , em $-1,1$ V observa-se a presença de picos catódicos relativamente bem definidos, que podem ser atribuídos a processos de redução envolvendo principalmente os orbitais π^* associados ao sistema aromático do ligante. Em $-1,6$ V é possível perceber um processo atribuído a uma redução de 2 elétrons também atribuído aos ligantes em compostos contendo anéis heteroaromáticos derivados de fenantrolina, é comum que esses processos estejam relacionados à redução do sistema π conjugado do ligante, ocorrendo preferencialmente no ligante coordenado ao metal., e em $-2,2$ temos a redução de Re(I) a Re(0) .

A literatura descreve que sistemas contendo esse tipo de funcionalidade frequentemente apresentam processos de redução envolvendo múltiplos elétrons, associados à quebra parcial da conjugação eletrônica do sistema (BAKIR; BROWN, 2013; GONÇALVES; FRIN, 2015). Além disso, na região entre aproximadamente $-0,8$ e $-0,3$ V vs. Ag/Ag^+ observa-se um aumento gradual da corrente, acompanhado de pequenas ondas redox pouco definidas, o que pode indicar processos eletroquímicos mais complexos ou parcialmente reversíveis. Esses comportamentos são frequentemente associados a processos envolvendo reorganização estrutural após a transferência eletrônica ou ainda à participação de diferentes centros redox presentes na molécula.

Outro fato observado no voltamograma é o fato de que alguns processos apresentam baixa reversibilidade, evidenciada pela diferença entre as correntes anódicas e catódicas e pela ausência de pares redox perfeitamente definidos. Esse comportamento pode indicar que, após a transferência eletrônica inicial, ocorre algum tipo de transformação química subsequente, como reorganização estrutural ou formação de intermediários reativos. De maneira geral, o perfil voltamétrico observado é consistente com sistemas contendo ligantes aromáticos conjugados coordenados a centros metálicos de rênio, nos quais os primeiros processos redox geralmente estão associados à redução do ligante, enquanto processos em potenciais mais positivos podem envolver contribuições do centro metálico ou de grupos funcionais específicos presentes na estrutura molecular. Assim, os resultados obtidos por voltametria cíclica fornecem informações importantes sobre o comportamento eletroquímico do composto,

evidenciando a presença de múltiplos processos de transferência eletrônica associados tanto ao sistema π do ligante quanto a grupos funcionais presentes na molécula.

Figura 12. Voltametria cíclica do complexo Re-Phmt com concentrações molares de $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução eletrolítica de TBAPF₆ saturada de CO₂ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: O autor

A Figura 12 apresenta o voltamograma cíclico do composto obtido em solução saturada com dióxido de carbono (CO₂), registrado na mesma faixa de potencial utilizada para os experimentos realizados em atmosfera inerte. A realização da voltametria em presença de CO₂ permite avaliar possíveis interações eletroquímicas entre o complexo e a molécula de dióxido de carbono, bem como investigar a atividade do sistema frente a processos de redução desse gás.

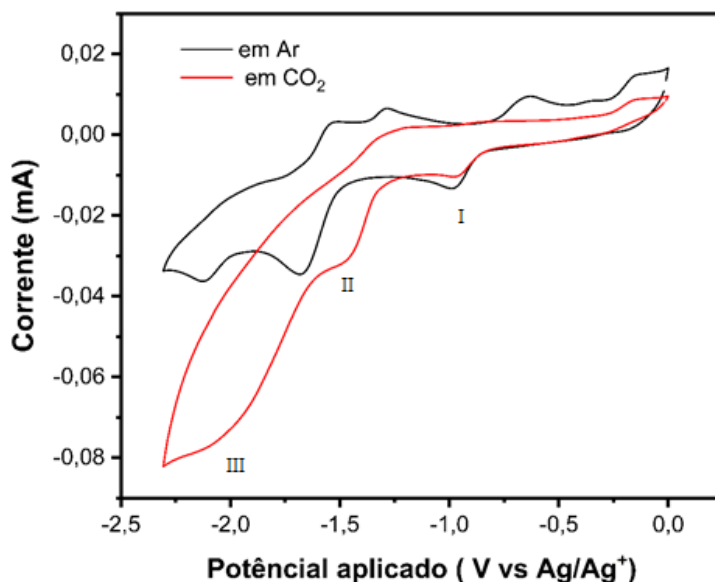
Comparando-se o perfil voltamétrico obtido em atmosfera de CO₂ com aquele registrado em meio saturado com argônio, observa-se um aumento significativo da

corrente catódica a partir da segunda redução, particularmente abaixo de aproximadamente $-1,5$ V vs. Ag/Ag⁺. Esse aumento de corrente é característico de processos catalíticos e indica a possível participação do composto na ativação eletroquímica do dióxido de carbono. Na região entre $-1,3$ e $-1,8$ V vs. Ag/Ag⁺ observa-se uma intensificação da onda catódica quando comparada ao voltamograma registrado em atmosfera inerte. Esse comportamento é frequentemente associado ao início do processo de redução do CO₂, que pode ocorrer após a redução inicial ligante coordenado em I. Em complexos de rênio(I) contendo ligantes polipiridínicos, é comum que o primeiro passo envolva a redução do ligante, formando uma espécie reduzida mais nucleofílica, capaz de interagir com a molécula de CO₂ dissolvida no meio. A partir dessa espécie reduzida, pode ocorrer a coordenação ou ativação do CO₂, seguida de processos adicionais de transferência eletrônica que resultam na redução do dióxido de carbono. Esse processo geralmente se manifesta no voltamograma como um aumento pronunciado da corrente catódica, fenômeno frequentemente descrito na literatura como corrente catalítica.

Além disso, observa-se que alguns processos redox previamente identificados no voltamograma obtido em atmosfera de argônio apresentam alterações em sua forma ou intensidade na presença de CO₂. Essas modificações podem estar relacionadas à formação de intermediários eletroquímicos resultantes da interação entre o complexo reduzido e a molécula de dióxido de carbono. Outro aspecto relevante é que a corrente catódica observada na presença de CO₂ apresenta crescimento progressivo à medida que o potencial se torna mais negativo, comportamento típico de sistemas catalíticos envolvidos na redução eletroquímica de CO₂. Esse aumento de corrente sugere que o complexo pode atuar como mediador eletrônico, facilitando a transferência de elétrons para a molécula de dióxido de carbono.

De maneira geral, a comparação entre os voltamogramas (Fig. 13) obtidos em atmosfera inerte e em meio saturado com CO₂ indica diferenças claras no comportamento eletroquímico do sistema. O aumento da corrente catódica e a modificação do perfil das ondas redox na presença de CO₂ sugerem a participação do complexo em processos de redução desse gás, comportamento que é frequentemente observado em complexos de rênio(I) utilizados como catalisadores para a conversão eletroquímica de dióxido de carbono.

Figura 13. Comparação das voltametrias cíclicas do complexo Re-Phmt saturada em Argônio e do complexo Re-Phmt saturada em CO₂.



Fonte: O autor

A Figura 13 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo em estudo em duas condições experimentais distintas: solução saturada com argônio (Ar) e solução saturada com dióxido de carbono (CO₂). A comparação entre essas duas atmosferas é uma estratégia amplamente utilizada em estudos eletroquímicos para avaliar a possível atividade catalítica de complexos metálicos na redução de CO₂, uma vez que a atmosfera inerte permite observar apenas os processos redox intrínsecos do composto, enquanto a presença de CO₂ possibilita identificar alterações associadas à ativação eletroquímica dessa molécula.

No voltamograma registrado em atmosfera de argônio observa-se o comportamento eletroquímico característico do complexo na ausência de espécies eletroativas adicionais no meio. Na região de potenciais mais negativos, aproximadamente entre -2,2 e -1,6 V vs. Ag/Ag⁺, são observadas ondas catódicas atribuídas principalmente à redução do sistema π conjugado do ligante polipiridínico. Em complexos de rênio(I) contendo ligantes derivados de fenantrolina ou bipyridina, é amplamente reportado que os primeiros processos redox são predominantemente

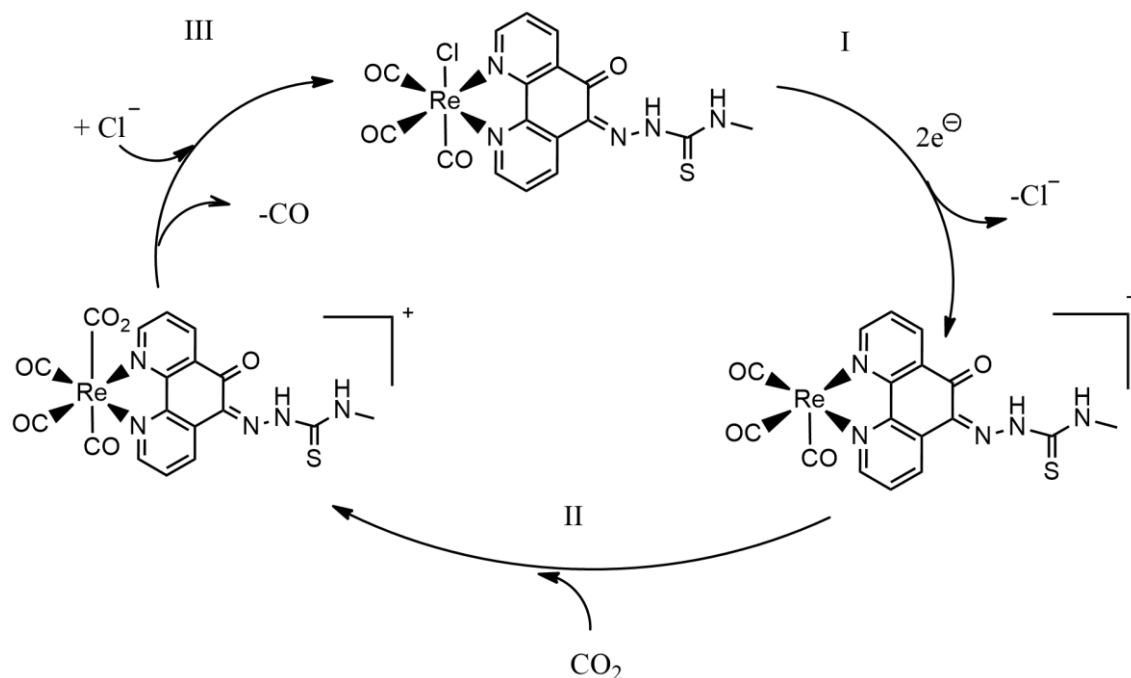
centrados no ligante, correspondendo à redução dos orbitais π^* do sistema aromático (BUICA et al., 2017). Esses processos costumam ocorrer por transferência de um elétron por etapa, levando à formação de espécies radicalares do ligante coordenado. A presença de ondas relativamente definidas, acompanhadas de sinais de retorno no sentido anódico, sugere que parte desses processos apresenta caráter parcialmente reversível. A reversibilidade de um processo eletroquímico pode ser avaliada pela diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p). Em sistemas ideais envolvendo transferência reversível de um elétron, esse valor tende a se aproximar de aproximadamente 59 mV. No entanto, em complexos de coordenação é comum observar valores maiores, indicando processos quase reversíveis ou acompanhados de reorganizações estruturais após a transferência eletrônica.

Na região próxima de $-1,3$ a $-1,0$ V vs. Ag/Ag⁺ também podem ser observadas ondas adicionais associadas a processos de redução envolvendo grupos funcionais presentes no ligante. Em sistemas contendo fragmentos derivados de tiossemicarbazona ou estruturas contendo ligações do tipo C=N e N–N, o fato do segundo processo de redução ocorrer em potenciais menores na voltametria realizada em solução saturada de CO₂ nos indica uma pré-associação do CO₂ com a molécula, o que contribui para o caráter irreversível de observado no voltamograma. No experimento realizado em solução saturada com CO₂, observa-se também uma mudança significativa no perfil voltamétrico quando comparado ao obtido em atmosfera de argônio. A principal diferença consiste no aumento pronunciado da corrente catódica em potenciais mais negativos, especialmente abaixo de aproximadamente $-1,5$ V vs. Ag/Ag⁺. Esse aumento de corrente é característico de processos catalíticos e é frequentemente descrito na literatura como corrente catalítica associada à redução eletroquímica do dióxido de carbono.

Em complexos de rênio(I) contendo ligantes polipiridínicos, o mecanismo proposto para a redução eletrocatalítica de CO₂ como o mostrado na figura 14 envolve uma etapa inicial de redução de dois elétrons no complexo (I), frequentemente centrada no ligante. A formação dessa espécie reduzida ocasiona a saída do cloreto gerando um intermediário pentacoordenado mais nucleofílico e eletronicamente rico, capaz de interagir com a molécula de CO₂ dissolvida na solução (II). Após essa interação inicial, podem ocorrer etapas subsequentes de transferência eletrônica e reorganização estrutural, levando à ativação da molécula de CO₂, após essa ativação o intermediário recebe elétrons

provenientes do eletrodo onde ocorre a clivagem da ligação C–O e o oxigênio removido combina-se com prótons formando água, logo após a quebra da ligação o CO ainda permanece inicialmente coordenado ao centro metálico, porém esse CO recém formado é ligeiramente mais lábil e se dissocia posteriormente. Após liberar CO, o centro metálico continua insaturado. E com a presença do eletrólito contendo Cl^- (ou outra fonte de cloreto), ocorre a recoordenação (III).

Figura 14. Ciclo catalítico para a eletroredução de CO_2 para o complexo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{Phmt}]$.



Fonte: O autor

Do ponto de vista mecanístico, a redução eletrocatalítica de CO_2 mediada por complexos de rênio(I) frequentemente envolve processos globais de dois elétrons, podendo resultar na formação de produtos como monóxido de carbono (CO), dependendo das condições experimentais e do meio reacional. No voltamograma, esse processo catalítico se manifesta como um aumento contínuo da corrente catódica à medida que o potencial se torna mais negativo, comportamento claramente observado no voltamograma obtido na presença de CO_2 . Outro aspecto importante é que, na presença de CO_2 , algumas ondas redox previamente observadas em atmosfera inerte sofrem alterações em sua forma

e intensidade. Esse comportamento pode ser explicado pela rápida reação entre o intermediário reduzido do complexo e a molécula de CO₂, o que impede a regeneração completa da espécie original durante o ciclo voltamétrico, diminuindo assim a reversibilidade aparente de alguns processos.

De maneira geral, a comparação entre os voltamogramas obtidos em atmosfera de argônio e em meio saturado com CO₂ revela diferenças claras no comportamento eletroquímico do sistema. O aumento significativo da corrente catódica em potenciais negativos, associado à modificação do perfil das ondas redox, sugere que o complexo atua como catalisador na redução do dióxido de carbono. Esse comportamento é consistente com o descrito na literatura para complexos carbonílicos de rênio(I) contendo ligantes polipiridínicos, os quais são amplamente investigados como catalisadores moleculares para a redução eletroquímica de CO₂. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o complexo sintetizado apresenta atividade eletrocatalítica frente à redução de dióxido de carbono, evidenciada principalmente pelo aumento da corrente catódica observado na presença desse gás (SAMPSON, M. D. et al., 2013; CI et al., 2016; KURAMOCHI et al., 2018; KEITH et al., 2013).

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo Re-Phmt em solução de DMF contendo TBAPF₆ como eletrólito de suporte e saturada com CO₂, foi possível extrair parâmetros eletroquímicos fundamentais para os cálculos eletroquímicos (tabela 3), como as correntes de pico catódica (I_c) e anódica (I_p), associadas ao processo de redução observado em aproximadamente -2,75 V. Esses valores experimentais serviram como base para a determinação de parâmetros cinéticos que permitem avaliar o desempenho eletrocatalítico do complexo. Com base nas correntes de pico obtidas experimentalmente e na aplicação do modelo cinético EC', foram calculados a razão I_c/I_p (Equação 1), a constante cinética aparente (k) (Equação 2) e a frequência catalítica (TOF) (Equação 3), empregando-se constantes físicas e condições experimentais conhecidas, como temperatura, velocidade de varredura e número de elétrons envolvidos na reação. Esses parâmetros fornecem informações importantes sobre a eficiência do processo catalítico e a capacidade do complexo em promover a redução eletroquímica do CO₂.

Tabela 4. Tabela de valores obtidos pelos cálculos eletroquímicos para o complexo Re-Phmt (-2,75 V vs eletrodo de referência), utilizando DMF como solvente

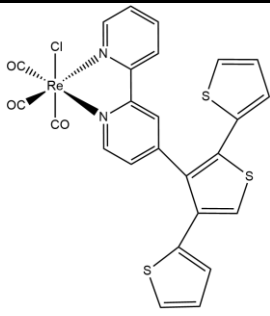
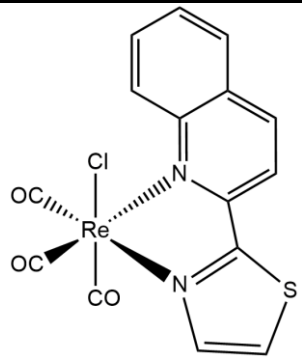
Parâmetros	Valores
k	5,66 L/mol.K
[Q]	0,19 mol/L
n	2,00
TOF	1,13 s⁻¹
I_c	8,17 uA
I_p	3,39 uA
I_c/I_p	2,41 uA

Os resultados obtidos indicam que o complexo Re-Phmt apresenta comportamento eletrocatalítico característico de complexos de rênio(I) contendo ligantes polipiridínicos. O aumento da corrente catódica observado no voltamograma, aliado ao valor calculado da constante cinética ($k = 5,66 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e à frequência catalítica (TOF $\approx 1,13 \text{ s}^{-1}$), sugere que o complexo é capaz de promover processos de redução. Além disso, o comportamento descrito pelo modelo EC' indica que, após a transferência eletrônica inicial, ocorre uma reação química rápida envolvendo o substrato, o que é consistente com o mecanismo proposto para redução eletrocatalítica de dióxido de carbono mediada por complexos de rênio. Dessa forma, os dados eletroquímicos obtidos reforçam o potencial do complexo estudado como candidato a catalisador em processos de conversão eletroquímica de CO₂.

Os valores de k e TOF estão dispostos na Tabela 4, bem como os dados de alguns compostos para comparação. Pode-se observar que o valor de TOF encontrado para o fac-[ReCl(CO)₃(Phmt)], se encontra inferior em relação às comparações, ou seja, possui desempenho pior que os outros catalisadores de Re(I).

Tabela 5. Comparação dos valores de I_c/I_p , k e TOF do complexo Re-Phmt com outros complexos de Re(I) já trabalhados na literatura.

Catalisador	I_c/I_p	$k (L mol^{-1} s^{-1})$	TOF s^{-1}
	2,4	5,66	1,13
	3,81	10	2,81
	---	100	26
	6,0	50	14

	4,5	28	8
	-----	5	1,4

Fonte: catalisador 1 O autor, catalisador 2 (SOUZA, B. L. 2020), catalisador 3 (Grills et al., 2014), catalisador 4 e 5 (Sun et al., 2016), catalisador 6 (Sinha et al., 2017).

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese e a caracterização de um novo complexo metálico contendo ligantes derivados de 1,10-fenantrolina, bem como a avaliação da viabilidade da rota sintética empregada para sua obtenção. A partir dos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento experimental e das análises realizadas, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados de maneira satisfatória.

Inicialmente, foi realizada a preparação do ligante precursor, seguido das etapas necessárias para sua modificação estrutural e posterior coordenação ao centro metálico. A escolha da rota sintética adotada mostrou-se adequada, principalmente ao considerar aspectos importantes do ponto de vista da química sintética e da química industrial, como o aproveitamento racional dos reagentes e a minimização de perdas durante o processo. Em especial, a utilização do precursor metálico nas etapas finais da síntese mostrou-se uma estratégia eficiente, uma vez que esse reagente apresenta custo elevado e poderia ser perdido em etapas de purificação ou recristalização caso fosse introduzido

prematuramente no processo. Dessa forma, a sequência sintética empregada contribuiu para tornar o procedimento mais racional e economicamente viável. A síntese do complexo ocorreu de forma satisfatória, resultando na obtenção do produto desejado após as etapas de reação e purificação. Os aspectos visuais observados durante o procedimento experimental, como mudanças de coloração e formação de sólido após recristalização, já indicavam a provável formação de uma nova espécie química. No entanto, para a confirmação da estrutura proposta, foi necessária a aplicação de técnicas de caracterização espectroscópica adequadas.

Nesse contexto, foram empregadas técnicas como espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN), que permitiram avaliar as principais características estruturais do composto obtido. A análise do espectro de infravermelho evidenciou a presença de bandas vibracionais características tanto do ligante quanto do complexo metálico formado. Foram observadas bandas atribuídas aos estiramentos das ligações presentes no sistema aromático do ligante, além de sinais associados às vibrações características dos grupos carbonila coordenados ao centro metálico. Essas bandas são típicas de complexos de rênio contendo ligantes carbonílicos e corroboram a formação do complexo proposto. Além disso, a análise dos espectros de RMN de ^1H permitiu observar os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos presentes na estrutura do ligante coordenado. Quando comparados aos espectros do ligante livre, alguns desses sinais apresentaram deslocamentos químicos distintos, evidenciando alterações no ambiente eletrônico desses hidrogênios após a coordenação ao metal. De modo geral, observou-se um deslocamento dos sinais para regiões de menor campo, indicando um processo de desblindagem eletrônica, o que é consistente com a coordenação do ligante ao centro metálico e com modificações na distribuição eletrônica do sistema.

A interpretação conjunta dos dados espectroscópicos obtidos permitiu confirmar, de forma consistente, a formação do complexo desejado. Além disso, os resultados experimentais apresentaram boa concordância com dados reportados na literatura para compostos estruturalmente semelhantes, o que reforça a confiabilidade das análises realizadas e da estrutura proposta para o composto sintetizado. Outro aspecto relevante deste trabalho foi a confirmação da eficiência da estratégia sintética adotada, demonstrando que a sequência de etapas escolhida foi capaz de conduzir à obtenção do

complexo com sucesso. Esse tipo de abordagem é particularmente importante no contexto da química industrial, na qual fatores como rendimento, economia de reagentes e viabilidade do processo são aspectos fundamentais a serem considerados. Dessa forma, pode-se concluir que apesar do complexo sintetizado apresentar números significativamente menores de TOF em comparação com outros compostos estudados o trabalho desenvolvido cumpriu plenamente seus objetivos, uma vez que foi possível realizar a síntese do complexo proposto e confirmar sua formação por meio das técnicas de caracterização empregadas.

Por fim, os dados obtidos ao longo deste estudo podem servir como base para futuras investigações envolvendo esse tipo de composto, seja no aprofundamento de suas propriedades estruturais e eletrônicas, seja na avaliação de possíveis aplicações em diferentes áreas da química, como catálise, materiais funcionais ou química medicinal. Assim, o presente trabalho contribui para ampliar o conhecimento sobre complexos metálicos contendo ligantes nitrogenados aromáticos e reforça a importância da caracterização espectroscópica como ferramenta fundamental para a elucidação estrutural de novos compostos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ALEXANDER VON ZELEWSKY. Stereochemistry of coordination compounds. Chichester: Wiley, 1996.

[ISBN:0471950572, 9780471950578](#)

MESSLER, G. L.; TARR, D. A. Inorganic chemistry. Boston; Munich: Prentice Hall, 2013.

[ISBN:0321917790, 9780321917799](#)

KRASNOVSKAYA, O. et al. Copper Coordination Compounds as Biologically Active Agents. International Journal of Molecular Sciences, v. 21, n. 11, 31 maio 2020.

<https://doi.org/10.3390/ijms21113965>

MOHAMMED, H. S.; TRIPATHI, V. D. Medicinal Applications of Coordination Complexes. Journal of Physics: Conference Series, v. 1664, n. 1, p. 012070, 1 nov.

2020.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012070>

HOFFMANN, R. et al. From Widely Accepted Concepts in Coordination Chemistry to Inverted Ligand Fields. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 14, p. 8173-8192, 11 jul. 2016.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00251>

SREEKAR VOLETI et al. Multipolar magnetism in d -orbital systems: Crystal field levels, octupolar order, and orbital loop currents. *Physical review. B/Physical review. B*, v. 101, n. 15, 15 abr. 2020.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.155118>

FAUSTINO, L. A.; HORA MACHADO, A. E.; PATROCINIO, A. O. T. Photochemistry of fac-[Re(CO)₃(dcbH₂)(trans-stpy)]⁺ : New Insights on the Isomerization Mechanism of Coordinated Stilbene-like Ligands. *Inorganic Chemistry*, v. 57, n. 5, p. 2933-2941, 2018.

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00093>

SOUZA, B. L. et al. Spectroscopic characterization of a new Re(i) tricarbonyl complex with a thiosemicarbazone derivative: towards sensing and electrocatalytic applications. *Dalton Transactions*, v. 49, n. 45, p. 16368-16379, 1 jan. 2020.

<https://doi.org/10.1039/D0DT01078B>

MORSELLI, G.; REBER, C.; WENGER, O. S. Molecular Design Principles for Photoactive Transition Metal Complexes: A Guide for "Photo-Motivated" Chemists. *Journal of the American Chemical Society*, v. 147, n. 14, p. 11608-11624, 27 mar. 2025.

<https://doi.org/10.1021/jacs.5c02096>

YAM, V. W.-W.; CHAN, A. K.-W.; HONG, E. Y.-H. Charge-transfer processes in metal complexes enable luminescence and memory functions. *Nature Reviews Chemistry*, v. 4, n. 10, p. 528-541, 1 out. 2020.

<https://doi.org/10.1038/s41570-020-0199-7>

WEGEBERG, C. et al. Controlling the Photophysical Properties of a Series of Isostructural d⁶ Complexes Based on Cr⁰, Mn^I, and Fe^{II}. *Journal of the American Chemical Society*, 9 fev. 2024.

SCATTERGOOD, P. A.; SINOPOLI, A.; ELLIOTT, P. Photophysics and photochemistry of 1,2,3-triazole-based complexes. v. 350, p. 136-154, 1 nov. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.017>

WENGER, O. S. Photoactive Complexes with Earth-Abundant Metals. v. 140, n. 42, p. 13522-13533, 11 out. 2018.

<https://doi.org/10.1021/jacs.8b08822>

ZHANG, Wenkai; GAFFNEY, Kelly J. Mechanistic studies of photoinduced spin crossover and electron transfer in inorganic complexes. *Accounts of Chemical Research*, v. 48, n. 4, p. 1140-1148, 2015.

<https://doi.org/10.1021/ar500407p>

MCCUSKER, James K. Electronic structure in the transition metal block and its implications for light harvesting. *Science (New York, N.Y.)*, v. 363, n. 6426, p. 484-488, 2019.

<https://doi.org/10.1126/science.aav9104>

SORSCHÉ, D. et al. Shifting the MLCT of d6 metal complexes to the red and NIR. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 530, p. 216454, 3 fev. 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216454>

Kryczka, A., Palion-Gazda, J., Choroba, K., & Machura, B. Effect of Remote Amine Groups on Ground- and Excited-State Properties of Terpyridyl d-Metal Complexes. *Molecules*, 2025.

<https://doi.org/10.3390/molecules30112386>

COLEMAN, A. et al. Photophysical properties and applications of Re(I) and Re(I)-Ru(II) carbonyl polypyridyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, n. 23-24, p. 2585-2595, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.001>

SILVA, Gelson et al. REDUÇÃO DE CO₂ EM HIDROCARBONETOS E OXIGENADOS: FUNDAMENTOS, ESTRATÉGIAS E DESAFIOS. *Química nova*, 2021.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170745>

LAKOWICZ, J. R. et al. Anisotropy-based sensing with reference fluorophores. *Analytical Biochemistry*, v. 267, n. 2, p. 397-405, 1999.

<https://doi.org/10.1006/abio.1998.3029>

SILVA, Gelson et al. REDUÇÃO DE CO₂ EM HIDROCARBONETOS E OXIGENADOS: FUNDAMENTOS, ESTRATÉGIAS E DESAFIOS. *Química nova*, 2021.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170745>

KURIKI, R.; MAEDA, K. Development of hybrid photocatalysts constructed with a metal complex and graphitic carbon nitride for visible-light-driven CO₂ reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v. 19, n. 7, p. 4938-4950, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C6CP07973C>

DICKESON, J. E.; SUMMERS, L. A. Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6 Quinone. *Australian Journal of Chemistry*, v. 23, n. 5, p. 1023, 1970.

<https://doi.org/10.1071/CH9701023>

SOUZA, B. L. Estudos das propriedades fotofísicas e eletroquímicas do complexo fac-[ReCl(CO)₃(phdo)]. 2016. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química). Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

ECKERT, T. S. et al. Some electrochemical and chemical properties of methoxatin and analogous quinoquinones. *Proc Natl Acad Sci U S A*, v. 79, n. 8, p. 2533-6, 1982
<https://doi.org/10.1073/pnas.79.8.2533>

LEI, Y.; ANSON, F. C. Hydration of the Carbonyl Groups in 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Induced by Binding Protons or Metal Cations to the Pyridine Nitrogen 84 Sites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 39, p. 9849-9854, 1995.
<https://doi.org/10.1021/ja00144a010>

GUANG-JUN, X. et al. Cu(II) and Ni(II)-1,10-phenanthroline-5,6-dione-amino acid ternary complexes exhibiting pH-sensitive redox properties. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 20, n. 5, p. 351-356, 2006.
<https://doi.org/10.1002/aoc.1064>

SHAKERI, J. et al. Photoreduction of CO₂ to CO by a mononuclear Re(I) complex and DFT evaluation of the photocatalytic mechanism. *RSC Advances*, v. 5, n. 51, p. 41125-41134, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C5RA02002F>

REZAEI, B. et al. [ReCl(CO)₃(phen-dione)] as a homogeneous and heterogeneous electrocatalyst for the reduction of carbon dioxide. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 16, p. 354-360, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.09.004>

CIFTCI, H. et al. Electrochemical biosensor based on glucose oxidase encapsulated within enzymatically synthesized poly(1,10-phenanthroline-5,6-dione). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 123, p. 685-691, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.10.032>

TOBALINA, F. et al. Integrated ethanol biosensors based on carbon paste electrodes modified with [Re(phen-dione)(CO)₃Cl] and [Fe(phen-dione)₃](PF₆)₂. *Analytica Chimica Acta*, v. 395, n. 1, p. 17-26, 1999.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00332-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00332-3)

WU, Q. et al. Electrocatalytic Oxidation of NADH at Glassy Carbon Electrodes Modified with Transition Metal Complexes Containing 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligands. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 20, p. 3688-3696, 1996.
<https://doi.org/10.1021/ac960395y>

MCCANN, M. et al. Synthesis and X-ray crystal structure of [Ag(phendio)₂]ClO₄ (phendio = 1,10-phenanthroline-5,6-dione) and its effects on fungal and mammalian

cells. *Biometals*, v. 17, n. 6, p. 635-45, 2004
<https://doi.org/10.1007/s10534-004-1229-5>

SUDESHNA, R. et al. Phenanthroline Derivatives with Improved Selectivity as DNA-Targeting Anticancer or Antimicrobial Drugs. *ChemMedChem*, v. 3, n. 9, p. 1427-1434, 2008.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.200800097>

KAPLANIS, M. et al. Re(I) tricarbonyl complex of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: DNA binding, cytotoxicity, anti-inflammatory, and anti-coagulant effects towards platelet activating factor. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 135, p. 1-9, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.02.003>

DEEGAN, C. et al. In vitro anti-tumour effect of 1,10-phenanthroline-5,6-dione (phendione), [Cu(phendione)₃](ClO₄)₂·4H₂O and [Ag(phendione)₂]ClO₄ using human epithelial cell lines. *Chemico-Biological Interactions*, v. 164, n. 1, p. 115-125, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.cbi.2006.08.025>

HE, H. et al. A Fluorescent Chemosensor for Sodium Based on Photoinduced Electron Transfer. *Analytical Chemistry*, v. 75, n. 3, p. 549-555, 2003.
<https://doi.org/10.1021/ac0205107>

FAN, E. et al. Molecular recognition: hydrogen-bonding receptors that function in highly competitive solvents. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 1, p. 369-370, 1993.
<https://doi.org/10.1021/ja00054a066>

M. G. ANTONISSE, M.; N. REINHOUDT, D. Neutral anion receptors: design and application. *Chemical Communications*, n. 4, p. 443-448, 1998.
<https://doi.org/10.1039/a707529d>

BÜHLMANN, P. et al. Strong hydrogen bond-mediated complexation of H₂PO₄[–] by neutral bis-thiourea hosts. *Tetrahedron*, v. 53, n. 5, p. 1647-1654, 1997.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(96\)01094-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(96)01094-0)

LINTON, B. R. et al. Thermodynamic Aspects of Dicarboxylate Recognition by Simple Artificial Receptors. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 66, n. 22, p. 7313-7319, 2001.
<https://doi.org/10.1021/jo010413y>

CHEN, C.-F.; JIANG, Y. Synthesis and Structures of 1,10-Phenanthroline-Based Extended Triptycene Derivatives. *Synlett*, v. 2010, n. 11, p. 1679-1681, 2010.
<https://doi.org/10.1055/s-0029-1219957>

ZHENG, R. H. et al. A new and convenient synthesis of phendiones oxidated by KBrO₃/H₂SO₄ at room temperature. *Chinese Chemical Letters*, v. 21, n. 11, p. 1270-

1272, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2010.05.030>

STRIPLIN, D. R.; CROSBY, G. A. Photophysical investigations of rhenium(I)Cl(CO)₃(phenanthroline) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 211, p. 163-175, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00277-0)

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; MURAKAMI IHA, N. Y. Photoinduced luminescence of fac-[Re(CO)₃(phen)(stpy)]⁺ in CH₃CN and PMMA. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 181, n. 1, p. 73-78, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.003>

NAHHAS, A. E. et al. Ultrafast Excited-State Dynamics of [Re(L)(CO)₃(bpy)]ⁿ Complexes: Involvement of the Solvent. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, n. 22, p. 6361-6369, 2010.

<https://doi.org/10.1021/jp101999m>

BAKIR, M.; BROWN, O. Synthesis, characterization and molecular sensing capability of fac-[Re(CO)₃(κ²-N,N-dpktsc)Cl] where dpktsc = di-2-pyridylketone thiosemicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, v. 930, n. 1, p. 65-71, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.04.039>

BAKIR, M.; GYLES, C. Synthesis, characterization and structure of the first rhenium compound of di-2-pyridyl ketone thiophene-2-carboxylic acid hydrazone (dpktah), fac-[Re(CO)₃(N,N-κ²-dpktah)Cl]. *Journal of Molecular Structure*, v. 918, n. 1, p. 138-145, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.07.026>

BAKIR, M.; GREEN, O. Rhenium tricarbonyl chloro of di-2-pyridylketone 4 aminobenzoyl hydrazone (dpk4abh), fac-[Re(CO)₃(κ²-N,N-dpk4abh)Cl]: Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 996, n. 1, 2011

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.009>

BAKIR, M.; BROWN, O. Synthesis, and molecular sensing behavior of fac [Re(CO)₃(κ²-N,N-dpksc)Cl], dpksc = di-2-pyridyl ketone semicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, v. 1032, n. 30, p. 118-125, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.07.047>

KANG, S. et al. Synthesis and structure-activity relationships of novel fused ring analogues of Q203 as antitubercular agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 136, p. 420-427, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.05.021>

ABRAHAM, M. H. et al. An NMR Method for the Quantitative Assessment of Intramolecular Hydrogen Bonding; Application to Physicochemical, Environmental,

and Biochemical Properties. The Journal of Organic Chemistry, v. 79, n. 22, p. 11075-11083, 11 nov. 2014.

<https://doi.org/10.1021/jo502080p>

KAKESHPOUR, T. et al. High-Field NMR Spectroscopy Reveals Aromaticity-Modulated Hydrogen Bonding in Heterocycles. Angewandte Chemie International Edition, v. 56, n. 33, p. 9842-9846, 18 jul. 2017.

<https://doi.org/10.1002/anie.201705023>

ABRAHAM, R. J.; REID, M. ¹H chemical shifts in NMR. Part 18.1 Ring currents and π -electron effects in hetero-aromatics. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, n. 6, p. 1081-1091, 18 abr. 2002.

<https://doi.org/10.1039/b201789j>

ITOKAZU, M. K. et al. Syntheses and spectroscopic characterization of fac [Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L = trans- and cis-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. Inorganica Chimica Acta, v. 313, n. 1-2, p. 149-155, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00380-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00380-7)

GONÇALVES, M. R.; FRIN, K. P. M. Synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of rhenium(I) tricarbonyl diimine complexes with triphenylphosphine ligand. Polyhedron, v. 132, n. Supplement C, p. 20-27, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.029>

PAVIA, D. L. L., G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning. ISBN 13: 978-0-495-11478-9, 2010.

SATAPATHY, S.; SAHOO, B. Salicylaldazinate metal chelates and their I.R. spectra. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 32, n. 7, p. 2223-2227, jul. 1970.

[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80500-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80500-0)

CLARK, R. J. H. Metal-halogen stretching frequencies in inorganic complexes. Spectrochimica Acta, v. 21, n. 5, p. 955-963, maio 1965.

[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(65\)80163-1](https://doi.org/10.1016/0371-1951(65)80163-1)

WOODWARD, L. A.; WARE, M. J. Raman and infra-red spectra of the hexachloro- and hexabromorhenate ions (ReCl₆²⁻ and ReBr₆²⁻) and the hexachloro-osmate ion (OsCl₆²⁻). Spectrochimica Acta, v. 20, n. 4, p. 711-720, abr. 1964.

[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80066-7](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80066-7)

CATALÁN, J. Compounds with $\pi(\text{loc}) \rightarrow \pi^*(\text{deloc})$ electronic transitions and their solvatochromism. Journal of Physical Organic Chemistry, v. 28, n. 7, p. 497-503, 15 abr. 2015.

<https://doi.org/10.1002/poc.3445>

PAUL et al. Aromaticity in transition structures. Chemical Society Reviews, v. 43, n. 14, p. 4909-4921, 1 jan. 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4CS00012A>

PRAKASH PANWARIA; DAS, A. Understanding the $n \rightarrow \pi^*$ non-covalent interaction using different experimental and theoretical approaches. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 24, n. 37, p. 22371-22389, 1 jan. 2022.

<https://doi.org/10.1039/D2CP02070J>

NEWBERRY, R. W.; RAINES, R. T. The $n \rightarrow \pi^*$ Interaction. Accounts of Chemical Research, v. 50, n. 8, p. 1838-1846, 23 jul. 2017.

<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00121>

KALYANASUNDARAM, K. Luminescence and redox reactions of the metal-to-ligand charge-transfer excited state of tricarbonylchloro-(polypyridyl)rhenium(I) complexes. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, v. 82, n. 12, p. 2401, 1986.

<https://doi.org/10.1039/f29868202401>

LUCA SALASSA et al. Computational and Spectroscopic Studies of New Rhenium(I) Complexes Containing Pyridylimidazo[1,5-a]pyridine Ligands: Charge Transfer and Dual Emission by Fine-Tuning of Excited States. Organometallics, v. 27, n. 7, p. 1427-1435, 4 mar. 2008.

<https://doi.org/10.1021/om701175z>

YUE, Y. et al. Full-Electron Ligand-to-Ligand Charge Transfer in a Compact Re(I) Complex. The Journal of Physical Chemistry A, v. 118, n. 45, p. 10407-10415, 2 jul. 2014.

<https://doi.org/10.1021/jp5039877>

GONÇALVES, M. R.; FRIN, K. P. M. Synthesis, characterization, photophysical and properties of fac-tricarbonyl(4,7-dichloro-1,10 phenanthroline)rhenium(I) complexes. Polyhedron, v. 97, p. 112-117, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.05.007>

BUICA, G. O. et al. Modified Electrodes Based on Poly[(2E)-2-(Azulen-1ylmethylidene)hydrazinecarbothioamide] for Heavy Metal Ions Complexation. Electroanalysis, v.29, n.1, p.93-102, 2017.

<https://doi.org/10.1002/elan.201600503>

SAMPSON, M. D. et al. Direct observation of the reduction of carbon dioxide by rhenium bipyridine catalysts. Energy & Environmental Science, v. 6, n. 12, p. 3748, 2013.

<https://doi.org/10.1039/c3ee42186d>

CI, C. et al. Photoreduction Mechanism of CO₂ to CO Catalyzed by a Rhenium(I)-Polyoxometalate Hybrid Compound. ACS Catalysis, v. 6, n. 10, p. 6422-6428, 30 ago.

2016.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01638>

KURAMOCHI, Y.; ISHITANI, O.; ISHIDA, H. Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO₂ reduction using Re(I) and Ru(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 373, p. 333-356, out. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.023>

KEITH, J. A. et al. Elucidation of the Selectivity of Proton-Dependent Electrocatalytic CO₂ Reduction by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 42, p. 15823-15829, 9 out. 2013.

<https://doi.org/10.1021/ja406456g>