



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**MONILSON PINHEIRO DOS REIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOQUÍMICO DE FORMAÇÃO DO  
COMPLEXO DE COBRE [Cu<sup>III</sup>(mbpy-pyr)<sub>2</sub>]**

**FORTALEZA-CE**

**2019**

MONILSON PINHEIRO DOS REIS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOQUÍMICO DE FORMAÇÃO DO  
COMPLEXO DE COBRE [Cu<sup>III</sup>(mbpy-pyr)<sub>2</sub>]

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Graduação em Química bacharelado da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química. Área de concentração.

Orientador: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.

Coorientador: Mrs. Lucas Fonseca Bezerra

FORTALEZA-CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- R311s Reis, Monilson Pinheiro dos.  
Síntese, caracterização e estudo fotoquímico de formação do complexo de cobre [CuI/II(mbpy-pyr)<sub>2</sub>] /  
Monilson Pinheiro dos Reis. – 2019.  
38 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Idalina Maria Moreira de Carvalho.
1. Química. I. Título.

CDD 540

---

MONILSON PINHEIRO DOS REIS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOQUÍMICO DE FORMAÇÃO DO  
COMPLEXO DE COBRE [Cu<sup>III</sup>(mbpy-pyr)<sub>2</sub>]

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Graduação em Química bacharelado da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química. Área de concentração.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

MSc. Lucas Fonseca Bezerra  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

MSc. Adolfo Ignacio Barros Romo  
Universidade Estadual do Ceará (UFC)

## RESUMO

O desenvolvimento de sondas capazes de se ligar a metais de transição tem atraído muita atenção devido a sua importante aplicação biológica e ambiental. O fluoróforo pireno tem sido investigado com este objetivo. O composto 4'-metil-4-(iminopirenil)-2,2'-bipiridina (mbpy-pyr) foi sintetizado tendo em vista a obtenção de um ligante fluorescente e coordenante. Este composto foi caracterizado por técnicas espectroscópicas como UV-Vis, IV, RMN e fluorescência. Após coordenação ao Cu(II), surgem duas bandas no espectro de UV-Vis, uma intensa em 453 nm atribuída a transição de transferência de carga ligante-metal e outra banda fraca em 764 nm, referente a banda d-d do metal. A estequiometria de formação do complexo é de 2:1 (ligante:metal), com constante de complexação da ordem de  $10^9$ . O voltamograma cíclico do complexo  $[Cu^{II}(mbpy-pyr)_2]$  apresenta dois potenciais de oxidação (219 e 358 mV) e apenas um de redução (97 mV). A razão entre as cargas, porém, é unitária, indicando que os dois processos de redução estão sobrepostos. Todos estes resultados sugerem que o ligante mbpy-pyr é eficiente para detecção de íons de Cu(II).

## ABSTRACT

The development of probes capable of binding to transition metals has attracted widely attention due to its important application of biological and environment. The pyrene fluorophore has been investigated for this purpose. The compound mbpy-pyr (4'-methyl-4-(iminepyrenyl)-2,2'-bipyridine) was synthesized in view of obtaining a fluorescent coordinating ligand. This compound was characterized by spectrophotrochemical techniques as UV-Vis, IR, NMR and fluorescence. After coordination to the Cu(II) metal ion, two absorption bands appear in the UV-Vis spectra, one strong absorption band at 453 nm assigned to the ligand-metal charge transfer transition and another weak band at 764 nm due to d-d transition. The stoichiometry of complex formation is 2:1 (ligand:metal) with binding constant of about  $10^9$ . The cyclic voltammogram of  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  complex shows two oxidation waves (219 e 358 mV) and one reduction wave (97 mV), indicating that the two reduction processes are overlapped. All the results suggest that the mbpy-pyr ligand is eficiente for detection of Cu(II) ions.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do pireno .....	11
Figura 2: Compostos derivados de pireno conectados por base de Schiff.....	12
Figura 3: Níveis de energia em orbitais moleculares e possíveis transições eletrônicas em moléculas orgânicas. ....	12
Figura 4: Principais transições eletrônicas para complexos de metais de transição .....	13
Figura 5: diagrama de Jablonski.....	14
Figura 6: Análise da distorção de Jahn-Teller para complexos de cobre em diferentes estados de oxidação.....	15
Figura 7: esquema da reação de oxidação assimétrica da metila do composto 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina para formação do composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído .....	19
Figura 8: Esquema de síntese do composto mbpy-pyr a partir do composto mbpy-CHO.....	20
Figura 9: Esquema de síntese do complexo $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$ a partir do composto mbpy-pyr e do sal $Cu(NO_3)_2$ .....	21
Figura 10: Espectro de RMN de $^1H$ do precursor 4,4'-metil-2,2'-bipiridina (b) em comparação ao precursor 4,4'-metil-2,2'-bipiridina (a).....	22
Figura 11: Espectro vibracional na região do infravermelho 400 a $4000\text{ cm}^{-1}$ do composto mbpy-pyr e mbpy-CHO disperso em pastilha de KBr. ....	24
Figura 12: Estrutura e espectro de RMN $^1H$ do ligante mbpy-pyr em $CDCl_3$ com as devidas correlações entre os sinais e os hidrogênios referentes. ....	25
Figura 13: Espectros de absorção dos compostos 1-aminopireno (em preto) e mbpy-pyr (em vermelho) em etanol e com concentração de $10\text{ mmol L}^{-1}$ . ....	26
Figura 14: Espectros de emissão comparativos dos compostos 1-aminopireno e mbpy-pyr no qual os comprimentos de onda de excitação foram de 359 nm e 384 nm respectivamente em solução etanólica. ....	27
<i>Figura 15: a) Espectro eletrônico de absorção do ligante mbpy-pyr em vermelho e do complexo <math>[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]</math> em preto. Em cinza são observados os espectros em diferentes frações molares das duas espécies b) Inset de absorbância em 500 nm por fração molar de nitrato de cobre. ....</i>	<i>28</i>
Figura 16: (a) Espectro eletrônico de absorção do complexo $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$ em termos de absortividade molar. (b) Espectro eletrônico de absorção do complexo $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$ em faixa de comprimento de onda reduzida (300-1000nm). ....	30

Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mbpy-pyr})_2]$ e seus respectivos valores de absorvidade molar nos solventes: metanol a) acetonitrila b) e diclorometano c) as concentrações iniciais são na ordem de $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ .....	32
Figura 18: Espectros eletrônicos de absorção normalizados do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mbpy-pyr})_2]$ em diferente solventes sendo os solventes: metanol (preto), acetonitrila (vermelho) e diclorometano (azul). .....	33
Figura 20: Gráfico que mostra a correlação entra as razões das emissões e a concentração do agente supressor de fluorescência $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .....	35
Figura 21: Voltamograma do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mbpy-pyr})_2]$ em acetonitrila utilizando como eletrólito PTBA 0,1 M e como eletrodo padrão $\text{Ag}/\text{AgCl}$ imerso no eletrólito da análise e velocidade de varredura $100\text{mV/s}$ :.....	37

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	9
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. Pireno.....	11
1.2. Transições Eletrônicas.....	12
1.3. Cobre.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1. Espectros eletrônicos de absorção.....	18
3.2. Espectros vibracionais na região do infravermelho.....	18
3.3. Espectros de emissão.....	18
3.4. Ressonância magnética nuclear.....	18
3.5. Síntese do composto 4'-metil -4-(carbaldeído)-2,2'-bipiridina (mbpy-CHO).....	18
3.6. Síntese do composto 4'-metil -4-(metanimina-1-pirenil)-2,2'-bipiridina (mbpy-pyr). 19	
3.7. Síntese do complexo [Cu(mbpy-pyr) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Caracterização do precursor 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído.....	22
4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	22
Fonte: O autor.....	23
4.2. Caracterização do ligante 4'-metil-4-(pirenil)-2,2'-bipiridina.....	23
4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	23
4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H).....	24
4.2.3. Espectroscopia de absorção e emissão do ligante mbpy-pyr.....	25
4.3. Caracterização do complexo Cu(mbpy-pyr) <sub>2</sub> .....	28
4.3.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	28
4.3.2. Estudo do espectro de UV-Vis do complexo em solventes de diferentes polaridades.....	31
4.3.3. Caracterização por espectroscopia de emissão.....	34

4.3.3.1. Determinação da constante de Stern-Volmer ( $K_{sv}$ ) .....	35
4.4. Voltametria cíclica.....	36
5. CONCLUSÃO.....	38
6. REFERÊNCIAS .....	39

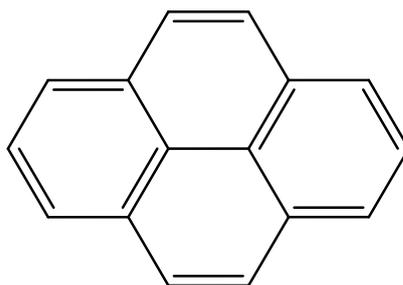
## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sensores químicos seletivos para íons de metais pesados e de transição têm atraído muito atenção principalmente devido sua aplicação biológica e ambiental. Entre os íons de metais de transição encontra-se o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), que está relacionado com importantes funções metabólicas tanto em humanos como em animais<sup>1</sup>. Traços de cobre podem fornecer energia necessária para os processos bioquímicos que ajudam a formar o heme no sangue. Assim, é desejável se desenvolver métodos analíticos para o reconhecimento e detecção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Muitos sensores baseados em base de Schiff têm sido propostos para detecção de íons metálicos, entretanto, devido ao caráter paramagnético do  $\text{Cu}^{2+}$ , que suprime a fluorescência, isto ainda é um desafio.

### 1.1. Pireno

O pireno (Figura 1) é um hidrocarboneto policíclico aromático e tem sido amplamente estudado por suas propriedades eletrônicas e fotofísicas<sup>2</sup>. O uso deste corante como sonda fluorescente deve-se ao fato de que sua emissão ser sensível a polaridade do solvente, havendo assim mudança em seu perfil espectral. O fluoróforo pireno e seus derivados têm sido investigados em muitos trabalhos como sensores de íons metálicos<sup>3</sup>, de  $\text{pH}^4$ , de ânions inorgânicos simples e de pequenas moléculas orgânicas.<sup>5</sup>

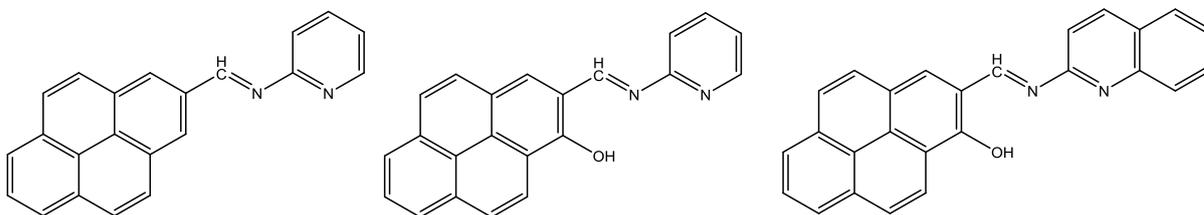
*Figura 1: Estrutura molecular do pireno*



As bases de Schiff são iminas contendo uma ligação dupla carbono-nitrogênio, as quais são frequentemente utilizadas no campo da química de coordenação pois são capazes de formar complexos com diversos metais de transição. A adição de um grupo amino ao pireno altera suas propriedades fotofísicas, devido ao caráter de transferência de carga (TC) da primeira transição eletrônica introduzida pelo grupo doador de elétrons. Três sensores

químicos constituídos por pireno conectados a piridina por uma ligação C=N foram testados<sup>6 7 8</sup>, os quais se mostraram sensíveis a detecção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ .

Figura 2: Compostos derivados de pireno conectados por base de Schiff.

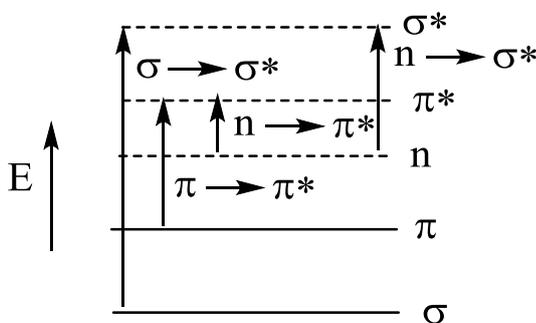


A junção do cromóforo 1-aminopireno com um derivado do ligante 2,2'-bipiridina (bpy), um dos mais usados na química de compostos de coordenação, é particularmente interessante tanto para a formação de um composto para estudo de detecção de metais, como para posterior uso na química de coordenação de complexos tais como o  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

## 1.2. Transições Eletrônicas

As transições eletrônicas nos compostos orgânicos são resultantes da absorção de radiação no ultravioleta-visível (UV-Vis) pela molécula que contém elétrons nos orbitais  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $n$  (não ligantes). Tais transições dependem das energias do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO - *highest occupied molecular orbital*) para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*). As possíveis transições eletrônicas  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  estão ilustradas na figura abaixo:

Figura 3: Níveis de energia em orbitais moleculares e possíveis transições eletrônicas em moléculas orgânicas.

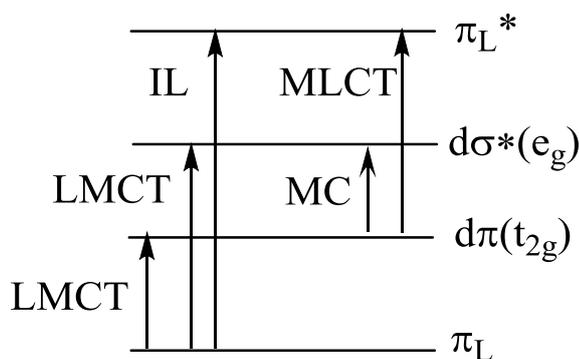


As principais transições nos compostos orgânicos são as  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ . As transições  $n \rightarrow \pi^*$  ocorrem quando se tem um par de elétrons não ligante que é excitado para o orbital  $\pi^*$

antiligante. Usualmente é observada em compostos com heteroátomo presente em sistema insaturado, desde que o par de elétrons não se sobreponha ao sistema  $\pi$ . As transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  são observadas geralmente nos compostos com insaturações e anéis aromáticos e apresentam altos coeficientes de absorção molar ( $10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

As transições eletrônicas envolvendo os complexos de metais de transição (Figura 4), por sua vez, podem apresentar configurações centradas totalmente no metal (MC), envolvendo os orbitais d ou somente centradas no ligante (transições intraligantes ,IL); ou envolvem tanto o metal como o ligante em estados de transferência de carga: transferência de carga metal-ligante (MLCT) ou transferência de carga ligante-metal (LMCT).

Figura 4: Principais transições eletrônicas para complexos de metais de transição

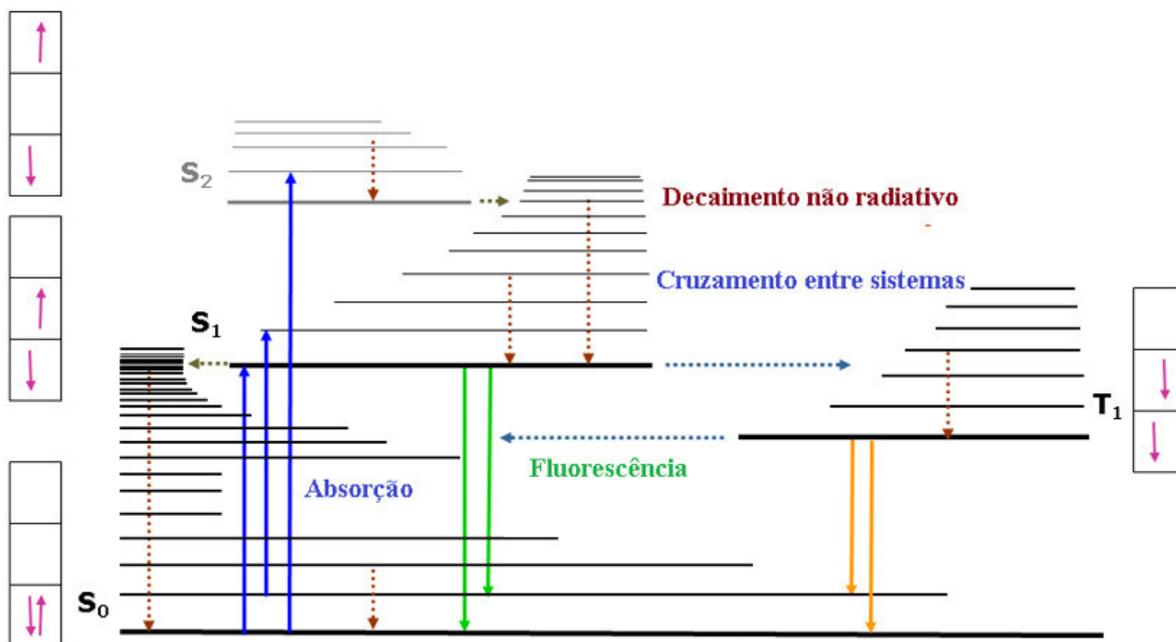


Os estados fundamentais e excitados são descritos também por sua multiplicidade de spin. Quando um dos dois elétrons de spins opostos (pertencentes ao orbital molecular no estado fundamental) é transferido para um orbital molecular de maior energia, seu spin, em princípio, não é alterado; então o número quântico de spin total ( $S = \sum s_i$ , com  $s_i = +1/2 + -1/2$ ) permanece igual a zero e portanto, a multiplicidade ( $M = 2S + 1$ ) é igual a 1. Ambos são chamados de estados singletos (normalmente denominado  $S_0$  para o estado fundamental, e  $S_1$ ,  $S_2$ , ... para os estados excitados) (Figura 5). Caso haja conversão para outro estado excitado em que o elétron tenha seu spin modificado, dois elétrons com spins paralelos, o número quântico total de spin é 1 e a multiplicidade é 3. Tal estado é chamado de estado tripleto e de acordo com a regra de Hund, o estado tripleto tem uma energia menor que a do estado singlete de mesma configuração.

A Figura 5 ilustra os principais processos fotofísicos radiativos e não radiativos (Diagrama de Jablonski). Os símbolos  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_2$ , etc., referem-se ao estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ), primeiro estado singlete excitado ( $S_1$ ), primeiro estado tripleto excitado ( $T_1$ )

e assim por diante. As linhas horizontais representam os níveis vibracionais de cada estado eletrônico. Setas cheias indicam transições radiativas e setas pontilhadas indicam transições não radiativas. As caixas detalham os spins eletrônicos em cada orbital. As duas formas de desativação radiativa, que envolvem emissão de fótons, são chamados fluorescência (entre estados de mesma multiplicidade) e fosforescência (entre estados de diferentes multiplicidades). Como a emissão ocorre a partir do mais baixo estado de vibração do estado excitado, os processos radiativos encontram-se em menores energias.

Figura 5: diagrama de Jablonski

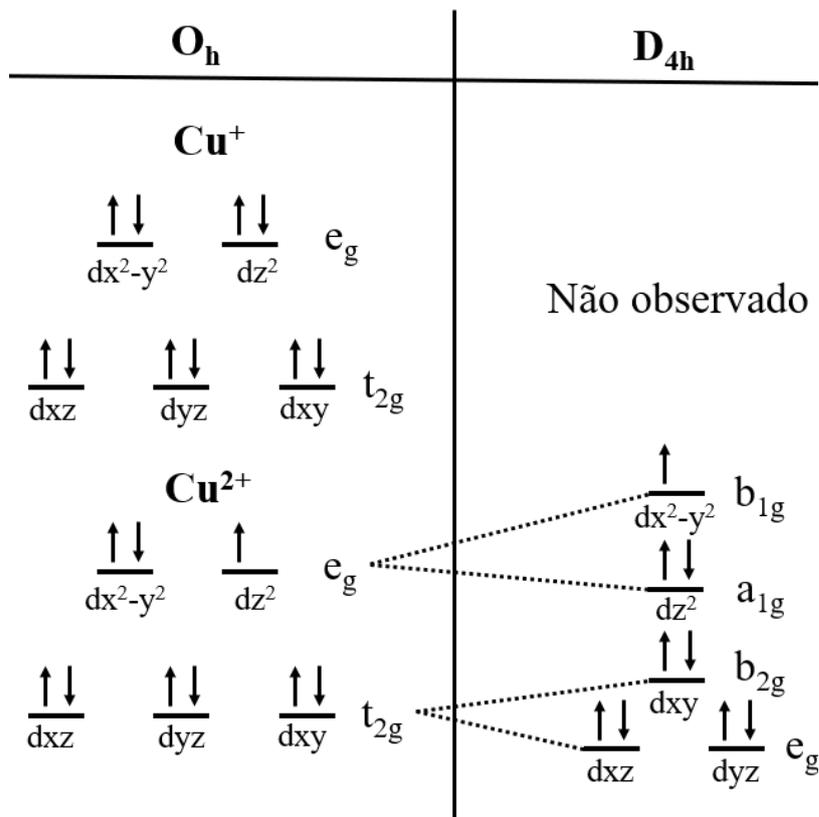


### 1.3. Cobre

A configuração eletrônica do Cu é  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ . Este fato pode ser explicado pela proximidade em energia dos níveis 3d e 4s, permitindo assim que um dos elétrons presentes no orbital 4s possa ocupar um orbital 3d a fim de formar um conjunto de orbitais degenerados completamente preenchidos trazendo uma estabilidade maior para o metal. Tal comportamento faz com que o cobre em seu estado de oxidação +1 ou 0 não tenha assimetria de configuração eletrônica, por possuir todos os orbitais 3d preenchidos, não podendo assim sofrer distorção de Jahn-Teller (Figura 6). Porém, ao tratarmos de complexos de cobre (II), a ionização é gerada a partir do desprendimento de um dos elétrons destes orbitais 3d degenerados, gerando assim um complexo cuja configuração eletrônica do centro metálico é  $[\text{Ar}]3d^9$ . Esta por sua vez apresenta assimetria de configuração eletrônica nos orbitais e<sub>g</sub>,

inicialmente degenerados, e como consequência apresenta uma segunda quebra de degenerescência, sendo a primeira associada a aproximação dos ligantes sobre os eixos, indo para um estado menor tanto em energia quanto em simetria. Os complexos formados, desta forma, apresentam geometria quadrado planar, grupo pontual  $D_{4h}$  e não de geometria octaédrica, grupo pontual  $O_h$ , como seria esperado.

Figura 6: Análise da distorção de Jahn-Teller para complexos de cobre em diferentes estados de oxidação.



Fonte: o autor.

Outros fatores podem ser utilizados como modo de diferenciação entre complexos de cobre(I) e complexos de cobre(II). Como consequência do orbital  $e_g$  semipreenchido observado para o cobre(II), podem ser observadas transições eletrônicas entre estes orbitais de energia não mais degeneradas. Estas transições por sua vez são denominadas transições d-d por se tratarem de transições cujos orbitais que a envolvem tem ambos uma contribuição maior do centro metálico. Tal efeito não pode ser observado para os complexos contendo cobre(I) pois por seus orbitais 3d estarem completamente preenchidos não há transições possíveis que estejam centradas no centro metálico. As transições d-d para os complexos de cobre(II) são observadas em regiões de baixa energia, se estendendo do visível até regiões do infravermelho próximo. A intensidade de transições eletrônicas é prevista a partir de regras

que definem se esta transição é possível ou não de acontecer, tais regras são definidas como regras de seleção, particularmente as regras que definem transições do tipo d-d são:

1. Regra de seleção de Laporte: Transições eletrônicas entre níveis de energia de mesma paridade serão proibidas.
2. Regra de seleção por spin: As transições eletrônicas devem sempre se dar entre níveis de energia com a mesma multiplicidade de spin.

A primeira regra trata de um parâmetro de simetria, já que o termo de paridade (g ou u) está associado ao comportamento da função de onda inerente ao orbital ao redor do centro de inversão, sendo assim necessária a mudança do termo de paridade para uma possível transição. Como todos os orbitais do centro metálico tem como parâmetro de paridade g, todas as transições eletrônicas centradas em orbitais do metal são proibidas. Estes complexos, porém, podem sofrer vibrações, momentaneamente perder o centro de simetria, e tornar assim esta transição permitida. Tais vibrações são chamadas de acoplamentos vibrônicos, e embora sejam elas as responsáveis pela observação de transições d-d, a intensidade destas transições ainda assim é muito reduzida apresentando coeficiente de absorvidade molar com valores entre 5 e 50  $M^{-1}cm^{-1}$ .

## 2. OBJETIVOS

### Objetivo Geral:

Sintetizar e caracterizar por técnicas espectroscópicas o ligante 4'-metil-4-(metanimina-1-pirenil)-2,2'-bipiridina (mbpy-pyr) e o complexo  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$ .

### Objetivos específicos:

Sintetizar o ligante mbpy-pyr, partindo do composto 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

Caracterizar o produto da síntese por meio de técnicas espectroscópicas como Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e infravermelho.

Sintetizar o complexo  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  a partir do ligante previamente obtido.

Analisar por meio de técnicas espectroscópicas de absorção e emissão a gradual formação do complexo desejado.

Realizar a caracterização espectroscópica e eletroquímica do complexo.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Espectros eletrônicos de absorção**

Os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos utilizando o equipamento UV-Vis-NIR Cary 5000 Varian, as soluções foram analisadas em uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

#### **3.2. Espectros vibracionais na região do infravermelho**

Para obtenção dos espectros vibracionais obtidos no trabalho foi utilizado um ABB Bomem FTLA 2000-102 utilizando transformada de Fourier para conversão dos espectros. as amostras foram dispersas em pastilhas de KBr e analisadas em uma janela espectral que foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.3. Espectros de emissão**

Os espectros de emissão na região do ultravioleta e visível foram obtidos utilizando o equipamento Fluorímetro Estacionário QM-40 (PTI), as medidas foram realizadas em solução utilizando como suporte uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

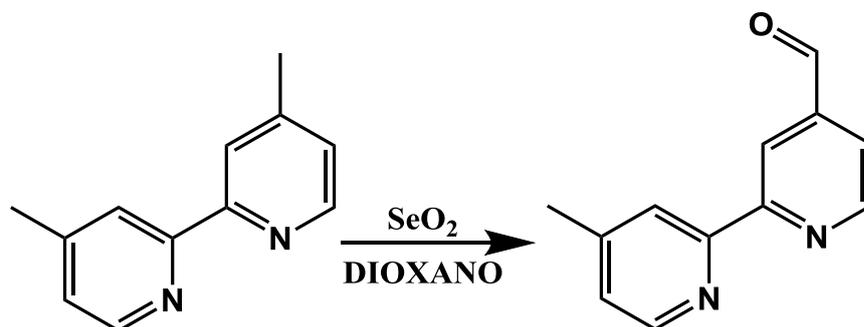
#### **3.4. Ressonância magnética nuclear**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos a partir do equipamento AVANCE DPX 300 Bruker, disponível no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) com o auxílio de solventes deuterados e sob a frequência de 300MHz.

#### **3.5. Síntese do composto 4'-metil -4-(carbaldeído)-2,2'-bipiridina (mbpy-CHO)**

A síntese do composto mbpy-CHO foi realizada a partir do composto 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina comercial e de origem Sigma Aldrich. O procedimento de oxidação de apenas uma das metilas do composto para a formação do grupo aldeído (4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído) está descrito na literatura e pode ser visualizada na Figura 7.<sup>9</sup>

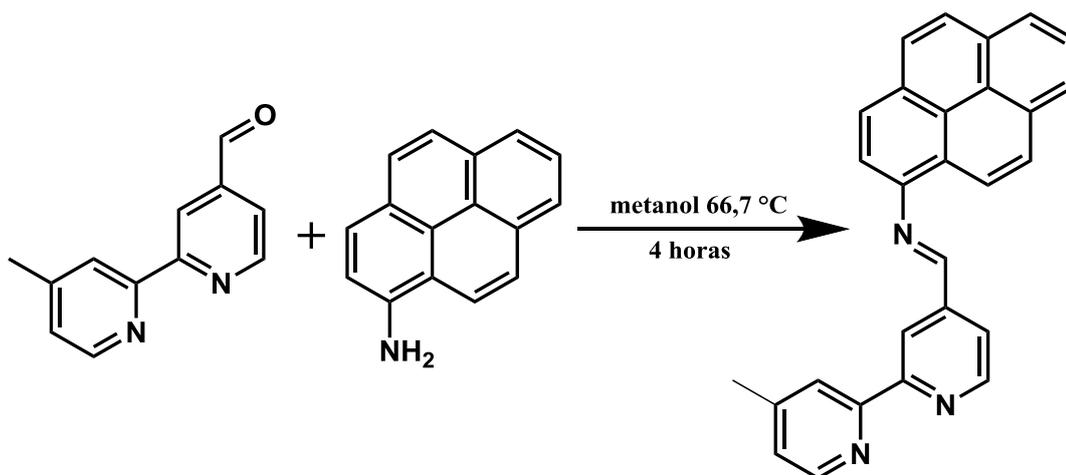
Figura 7: esquema da reação de oxidação assimétrica da metila do composto 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina para formação do composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído



### 3.6. Síntese do composto 4'-metil -4-(metanimina-1-pirenil)-2,2'-bipiridina (mbpy-pyr)

A síntese do composto 4'-metil-4-(metanimina-1-pirenil)-2,2'-bipiridina (mbpy-pyr) foi realizada a partir da reação de formação da base de Schiff entre os compostos mbpy-CHO (200mg, 1,0 mmol) e a amina aromática 1-aminopireno (219 mg, 1,0 mmol) em 50 mL de metanol. A mistura reacional foi deixada sob refluxo durante 4 horas na presença de peneira molecular. A utilização do agente secante se fez necessária pois a reação de condensação para formação da base de Schiff tem como um dos produtos água, portanto, para desfavorecer a reação de hidrólise e aumentar o rendimento reacional foi utilizada a peneira molecular. O composto obtido foi rotaevaporado até a secura para obtenção do sólido, e em seguida purificado em coluna de sílica utilizando como eluente a mistura diclorometano: metanol. As alíquotas coletadas foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e as que apresentaram espectros semelhantes foram reunidas e em seguida rotaevaporadas até a secura para obtenção do sólido puro.

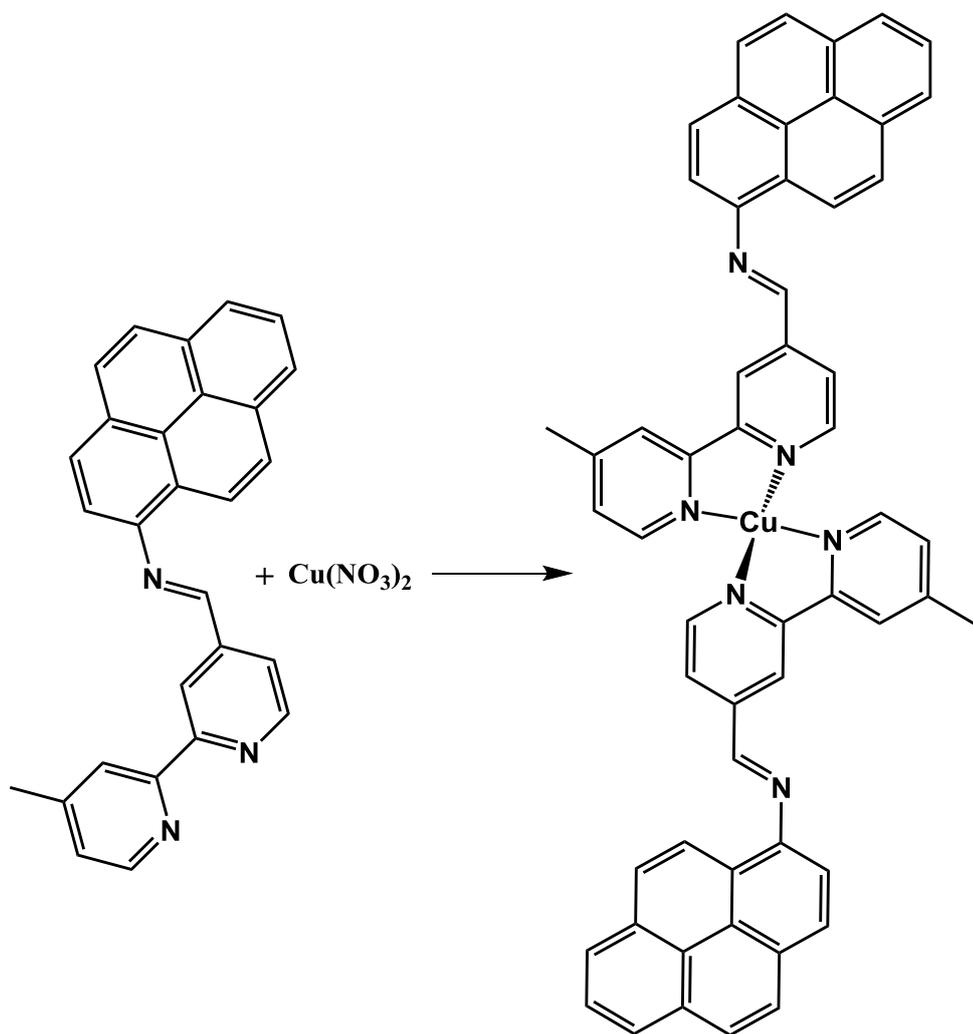
Figura 8: Esquema de síntese do composto mbpy-pyr a partir do composto mbpy-CHO.



### 3.7. Síntese do complexo $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2](\text{NO}_3)_n$

O complexo  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  foi sintetizado sob agitação intensa à temperatura ambiente em um solução de acetonitrila previamente seca com pentóxido de fósforo contendo 2 mmoles (794 mg) do ligante mbpy-pyr para cada mmol (240,94 mg) do sal  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tri hidratado durante uma hora. O primeiro indício de reação observado entre os compostos foi a mudança de coloração da solução de um amarelo pálido (coloração do mbpy-pyr) para vermelho que posteriormente pode ser analisada por espectroscopia de absorção. Após a síntese a solução foi rotaevaporada obtendo-se assim um sólido vermelho.

Figura 9: Esquema de síntese do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$  a partir do composto *mbpy-pyr* e do sal  $Cu(NO_3)_2$ .



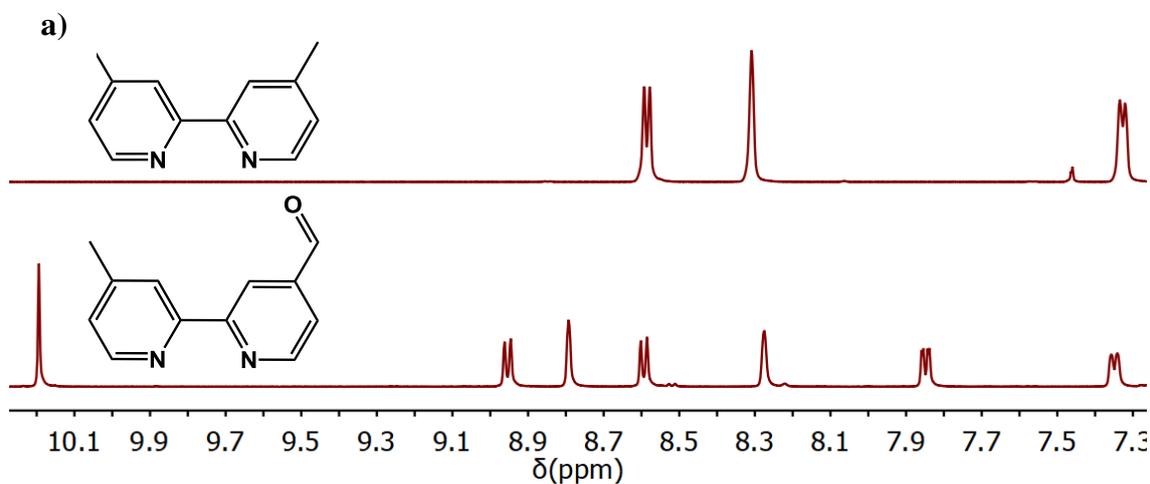
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do precursor 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído

#### 4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A estrutura do composto mbpy-CHO foi determinada a partir do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em que são evidenciados oito sinais, o dobro quando comparado ao precursor, isso porque a inserção do grupo carbonila alterou não só o hidrogênio referente ao grupo metila, mas alterou também a simetria da molécula, fazendo assim com que sejam observados o dobro de sinais quando comparados ao que era observado anteriormente. Dentre os sinais citados o de maior relevância para a caracterização da molécula é o sinal evidenciado em 10,2 ppm (Figura 10) que corrobora com a oxidação de uma das metilas para a formação do grupo aldeído no substrato.

Figura 10: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do precursor 4,4'-metil-2,2'-bipiridina (b) em comparação ao precursor 4,4'-metil-2,2'-bipiridina (a).



**b)**

Fonte: O autor

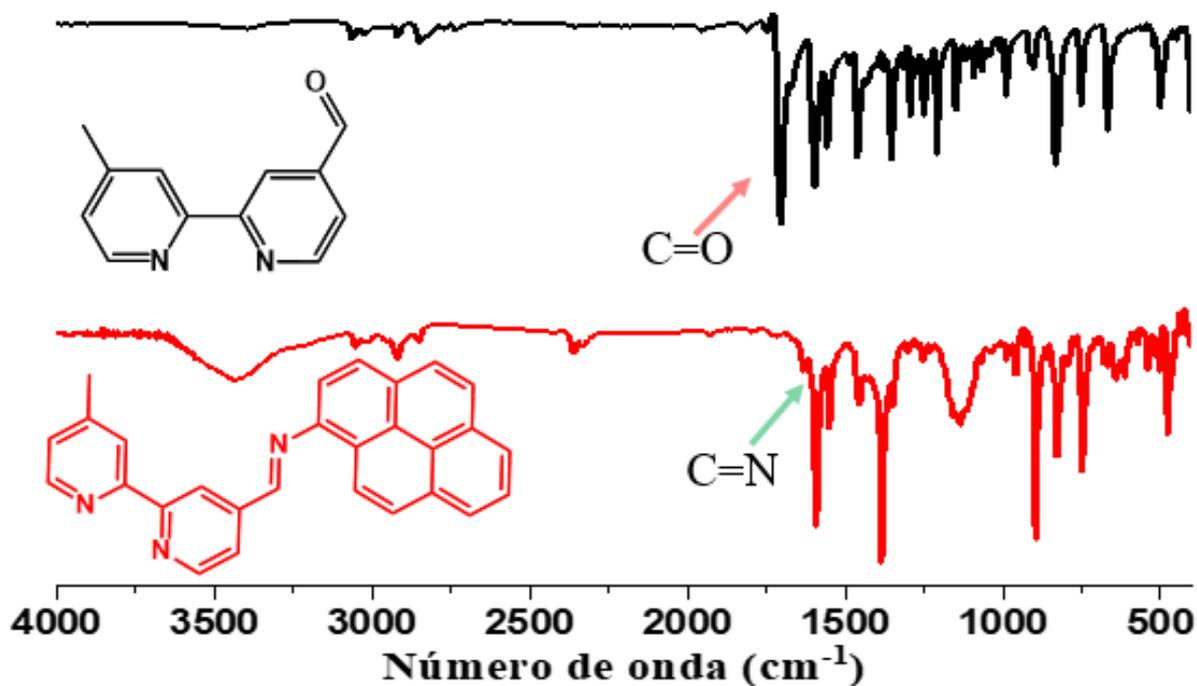
## **4.2. Caracterização do ligante 4'-metil-4-(pirenil)-2,2'-bipiridina**

### **4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Em sequência foi realizada a caracterização do produto referente a síntese do ligante mbpy-pyr, para isso, primeiramente obtivemos o espectro vibracional do ligante na região do infravermelho<sup>1</sup>. O resultado exposto na Figura 11, indica que após a reação de formação da base de Schiff o sinal observado de maior intensidade para o precursor(Figura 11a), que está associado ao estiramento C=O, facilmente distinguível de outros sinais presentes em 1700  $\text{cm}^{-1}$  devido sua intensidade, não é mais observado, dando assim um forte indício de que este grupo está envolvido na reação.

O sinal do grupo imina (C=N) por sua vez também pode ser evidenciado na Figura 11b porém em menor energia (1630  $\text{cm}^{-1}$ ), e de intensidade baixa sendo assim completamente distinguível do sinal referente a carbonila, o sinal observado em 1600  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao estiramento C=C de grupos aromáticos, oque é observado para as duas moléculas, e o sinal intenso em 800  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao dobramento C-H fora do plano dos anéis aromáticos<sup>10</sup>.

Figura 11: Espectro vibracional na região do infravermelho 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  do composto *mbpy-pyr* e *mbpy-CHO* disperso em pastilha de KBr.

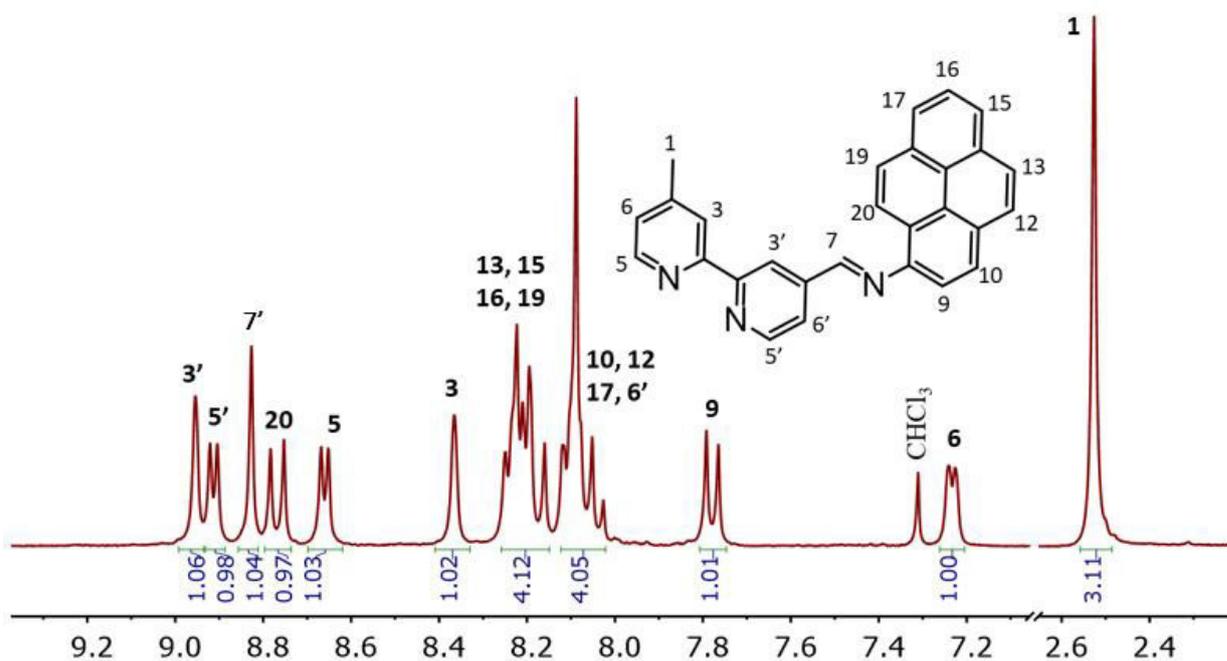


Fonte: O Autor

#### 4.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )

A síntese do ligante se baseia na reação de condensação para formação de uma base de Schiff que por sua vez parte da reação de um grupo aldeído com um grupamento amina. Dessa forma, ao obter o espectro de RMN  $^1\text{H}$  realizado em clorofórmio deuterado, a primeira alteração observada no espectro foi o desaparecimento do sinal associado ao hidrogênio do grupo aldeído, anteriormente observado em 10,2 ppm (Figura 12). A integração dos sinais observados também é condizente com a quantidade esperada de sinais para a molécula (19 hidrogênios). É possível observar que o sinal referente ao hidrogênio 3' foi deslocado para regiões mais desprotegidas enquanto há o surgimento de um novo sinal referente ao hidrogênio 7 ligado ao carbono imínico. Os picos em 8,2, 8,1 e 7,5 ppm foram atribuídos aos hidrogênios do fragmento pirenil. As correlações entre os sinais foram feitas a partir de técnicas bidimensionais e comparadas com a literatura <sup>11</sup>.

Figura 12: Estrutura e espectro de RMN 1H do ligante mbpy-pyr em CDCl<sub>3</sub> com as devidas correlações entre os sinais e os hidrogênios referentes.

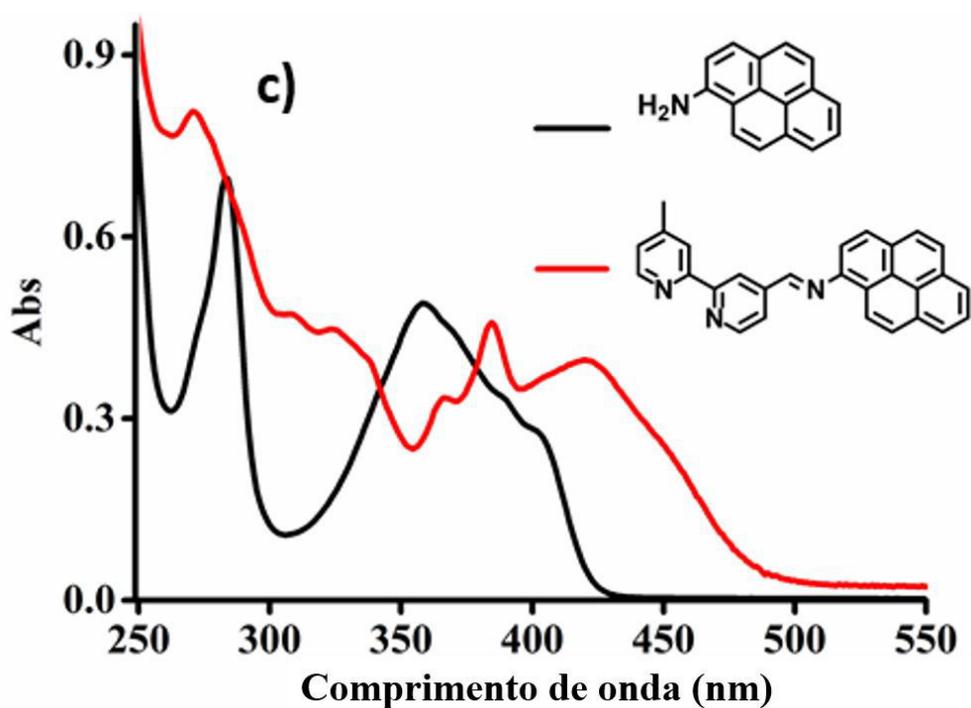


Fonte:(o autor)

#### 4.2.3. Espectroscopia de absorção e emissão do ligante mbpy-pyr

Os espectros de absorção e emissão do composto mbpy-pyr também foram obtidos e analisados por meio de comparação com o espectro da amina aromática precursora. O espectro de absorção (Figura 13) do ligante mbpy-pyr apresenta bandas em 290, 370 e 380 nm que foram atribuídas a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do fragmento pirenil. As bandas com máximos em 310 e 320 nm são referentes as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  oriundas da bipiridina e a transição de menor energia com máximo em 420 nm está relacionada com as bandas vibrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  do pireno. O deslocamento batocrômico (20 nm) observado para esta banda deve-se a interação eletrônica entre a bipiridina e o pireno através da conjugação  $\pi$ .

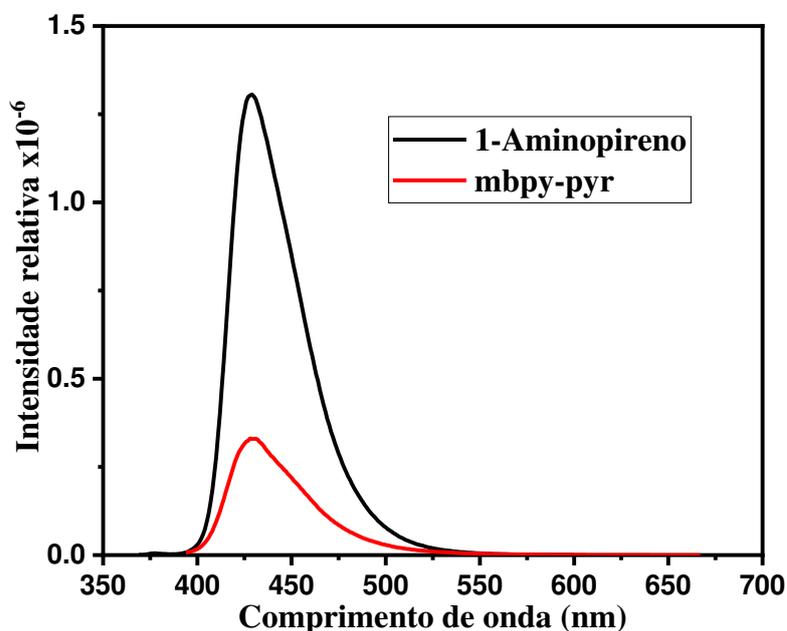
Figura 13: Espectros de absorção dos compostos 1-aminopireno (em preto) e mbpy-pyr (em vermelho) em etanol e com concentração de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ .



Fonte: (o autor)

Os espectros de fluorescência por sua vez foram obtidos também utilizando etanol como solvente. Os compostos apresentam emissões similares, porém o ligante mbpy-pyr possui uma menor intensidade de emissão. A banda emissiva para o composto de partida 1-aminopireno é caracterizada como uma banda de transferência de carga, ou seja, ocorre uma significativa mudança de dipolo entre os estados fundamental e excitado. O pequeno deslocamento de Stokes para o mbpy-pyr sugere que a emissão deste tem alto caráter  $\pi\pi^*$ , localmente excitado.

Figura 14: Espectros de emissão comparativos dos compostos 1-aminopireno e mbpy-pyr no qual os comprimentos de onda de excitação foram de 359 nm e 384 nm respectivamente em solução etanólica.



Fonte: O autor.

Após a obtenção dos espectros de absorção e de emissão foi possível então a obtenção dos valores de rendimento quântico de emissão, para isso foi utilizado como padrão para a determinação o composto antraceno, cuja estrutura aromática apresenta certa semelhança a estrutura do composto utilizado e o valor de rendimento quântico de emissão de 0,27. Para obtenção dos valores foi utilizada então a seguinte equação<sup>12</sup>:

$$\phi_a = \phi_r \frac{A_r \cdot I_a}{A_a \cdot I_r}$$

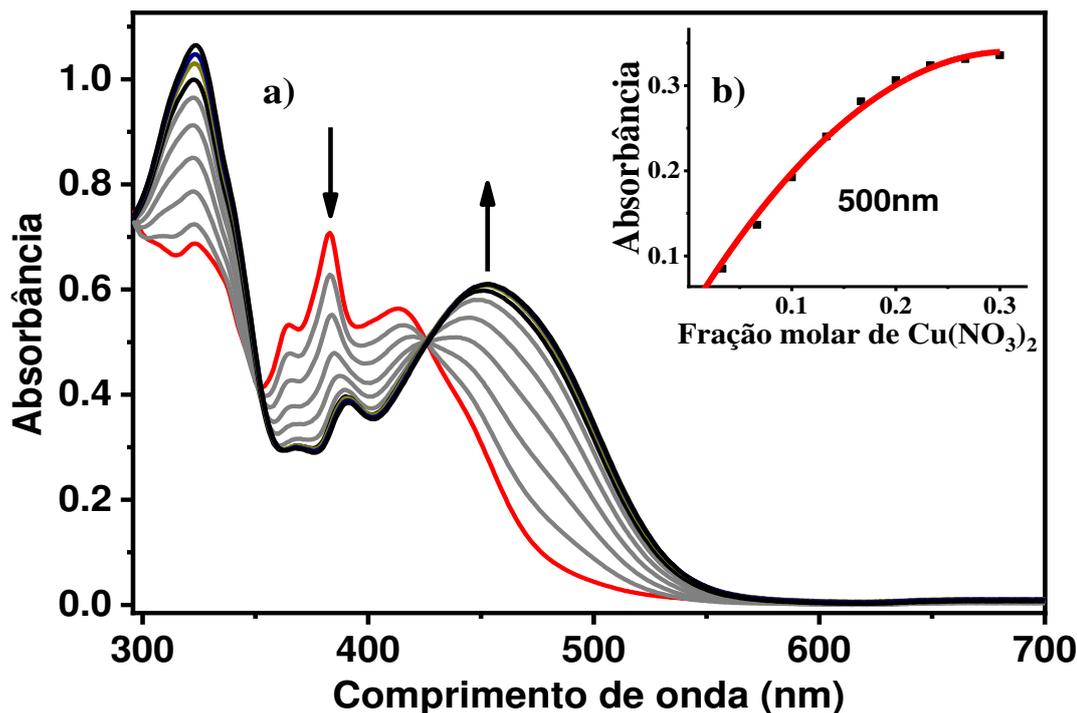
Onde  $\phi$  é o rendimento quântico de emissão e A e I são, respectivamente, a absorbância e a área dos espectros de emissão nas mesmas condições experimentais. Os termos subscritos “r” e “a” referem-se a parâmetros do padrão e da amostra respectivamente. Os valores obtidos para os rendimentos quânticos de emissão foram de 0,210 para o 1aminopireno e 0,089 para o mbpy-pyr.

### 4.3. Caracterização do complexo $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$ .

#### 4.3.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A síntese do complexo  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  foi analisada por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível. Na figura 15 é possível observar que com o aumento da concentração do sal de cobre em solução, há o surgimento de uma banda na região de 453 nm, observado na figura como em vermelho. A evidência de um ponto isobéstico em 426 nm indica a presença de pelo menos duas espécies em equilíbrio. Além disso, ao analisarmos o gráfico de absorbância por fração molar dos componentes é possível definir que as mudanças nos valores de absorbância cessam gradativamente de maneira que, ao ser atingida a proporção molar de dois moles de mbpy-pyr para um mol de nitrato de cobre a variação de absorbância tende a zero, confirmando assim o número de sítios coordenação do centro metálico (quatro) e fornecendo assim um forte indício de que a estrutura proposta na Figura 9, seja mesmo condizente com a estrutura do complexo.

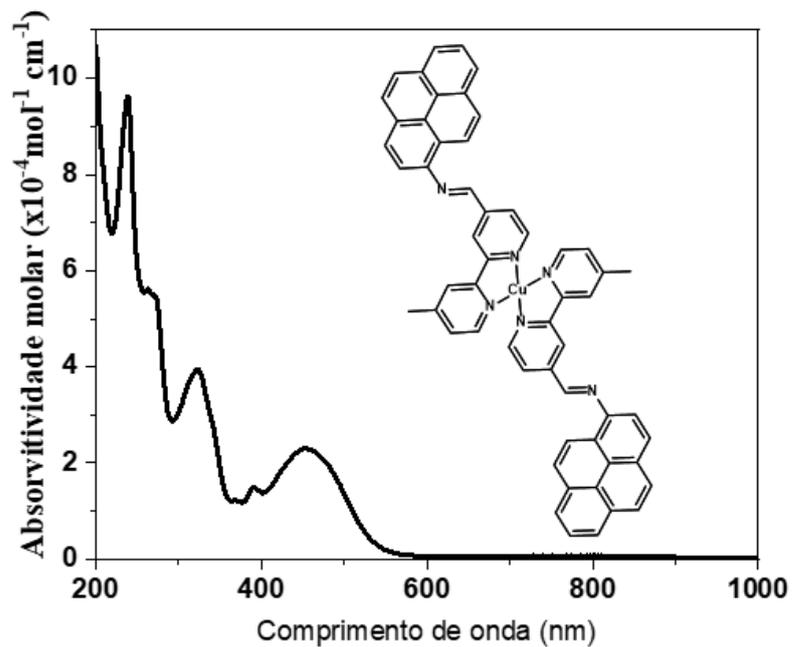
*Figura 15: a) Espectro eletrônico de absorção do ligante mbpy-pyr em vermelho e do complexo  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  em preto. Em cinza são observados os espectros em diferentes frações molares das duas espécies b) Inset de absorbância em 500 nm por fração molar de nitrato de cobre.*



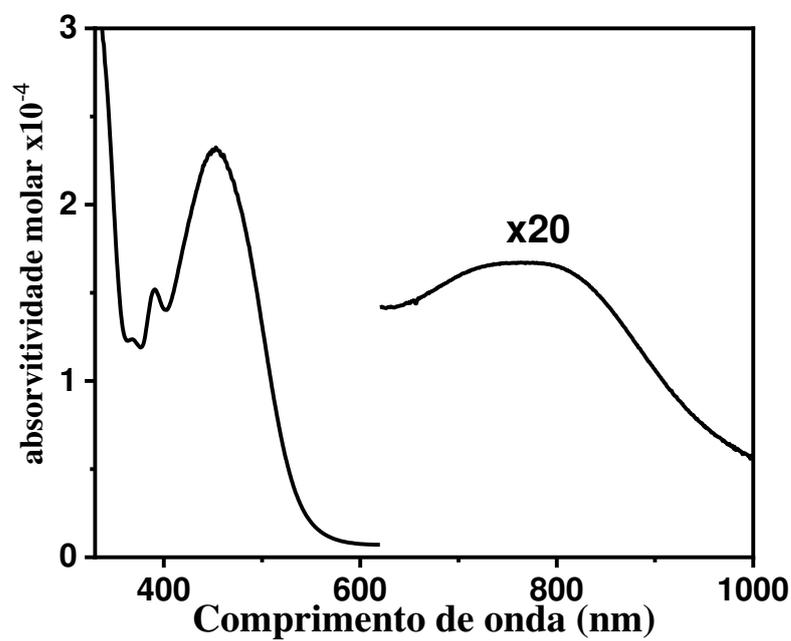
Fonte: O autor

O espectro eletrônico do composto  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  sintetizado está representado na Figura 15a. Três regiões do espectro eletrônico foram analisadas: as bandas em maior energia, localizadas todas em comprimentos de onda menores que 400 nm, que são transições associadas as transições internas do ligante, não sendo observada assim uma grande mudança quando comparada ao espectro do complexo e as bandas de maior relevância para o trabalho na região do visível, a banda em 453 nm (formação acompanhada na Figura 15) e uma banda de intensidade muito fraca observada na região do infravermelho próximo em aproximadamente 764 nm (Figura 16b) e que está correlacionada com transições internas do metal.

Figura 166: (a) Espectro eletrônico de absorção do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$  em termos de absorvidade molar. (b) Espectro eletrônico de absorção do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$  em faixa de comprimento de onda reduzida (300-1000nm).



(a)



(b)

Fonte: O autor

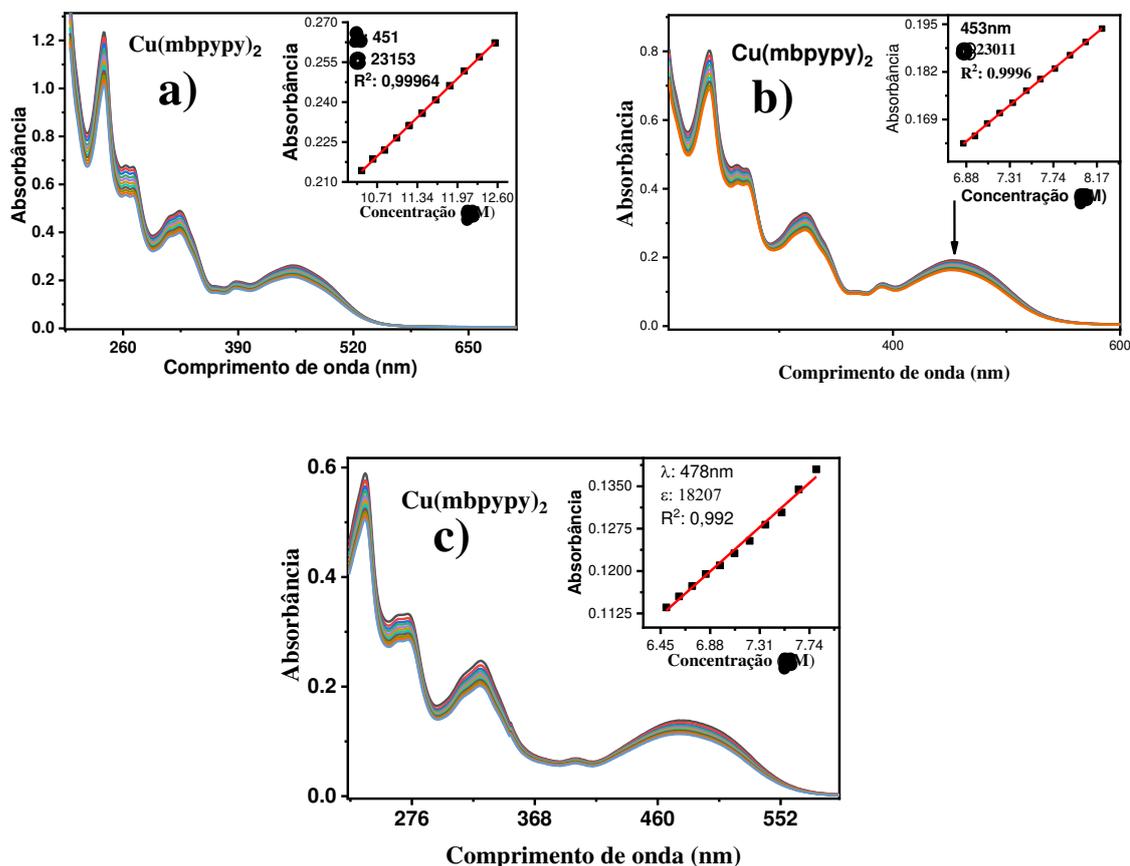
Sabe-se da literatura que complexos de cobre do tipo  $\text{Cu}(\text{NN})_2$ , sendo NN ligantes de estrutura semelhante a fenantrolina, e o estado de oxidação do metal sendo +1, apresentam bandas de transferência de carga do metal para o ligante, denominadas MLCT<sup>1314</sup>. Estas bandas se encontram em regiões semelhantes a banda intensa observada nos espectros da Figura 17 (região do visível). Segundo <sup>1</sup> os valores de absorvidade molar são aproximadamente 10 vezes menores que os das bandas referentes as transições  $\pi-\pi^*$  do ligante, o que também é condizente com o que é observado no espectro. Ao analisarmos estes mesmos complexos, porém, mudando somente o estado de oxidação do metal para cobre(II), podemos observar em alguns casos duas transições, como citado em (Kumar, et al. 2019) <sup>16</sup>, que podem ser distintas tanto pelo seu coeficiente de absorvidade molar quando pela sua energia. Isto porque uma das transições é caracterizada como uma transição LMCT em que os elétrons partem de um orbital predominantemente do ligante para um orbital predominantemente do metal, enquanto as transições em menor energia, acima de 700 nm são associadas as bandas de transições eletrônicas centrada no metal e denominadas d-d. A explicação deste fato está na assimetria de distribuição eletrônica dos orbitais  $e_g$  do cobre, devido a sua configuração  $d^9$ , os orbitais podem sofrer desdobramentos (efeito Jahn-Teller) <sup>17</sup> gerando assim orbitais não mais degenerados, favorecendo transições centradas entre estes orbitais e gerando uma assimetria espacial na molécula. O valor extremamente reduzido de absorvidade molar quando comparada as outras transições <sup>18</sup> é explicado pelo fato destas transições d-d serem entre orbitais de mesma paridade, o que caracteriza tais transições como proibidas por Laport e como consequência possuem valores de  $\epsilon$  em geral menores que  $1000\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$  (Figura 17 b).

#### **4.3.2. Estudo do espectro de UV-Vis do complexo em solventes de diferentes polaridades**

Os estudos referentes a caracterização do complexo por meio de seu espectro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram realizadas em **a)** metanol, **b)** acetonitrila e **c)** diclorometano (Figura 17). Inicialmente foi realizada a diluição da solução contendo o complexo com o solvente em questão e em seguida foi obtido o espectro onde foram obtidos os valores de absorvidade molar( $\epsilon$ ) para os três solventes. Ao analisar os valores de  $\epsilon$  para os três solventes foi observado que em solventes polares como acetonitrila (aprótico) e metanol (prótico) que possuem constantes dielétricas com valores muito próximos, um comportamento semelhante quanto ao valor de  $\epsilon$ , acima de  $23000\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Figura 17 espectros **a)** e **b)**). Por outro lado, em solventes mais apolares como no caso do

diclorometano (aprótico) foram observados valores em torno de 18000 (Figura 15 espectro c)).

Figura 177: Espectros eletrônicos de absorção do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$  e seus respectivos valores de absortividade molar nos solventes: metanol a) acetonitrila b) e diclorometano c) as concentrações iniciais são na ordem de  $9 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: O autor

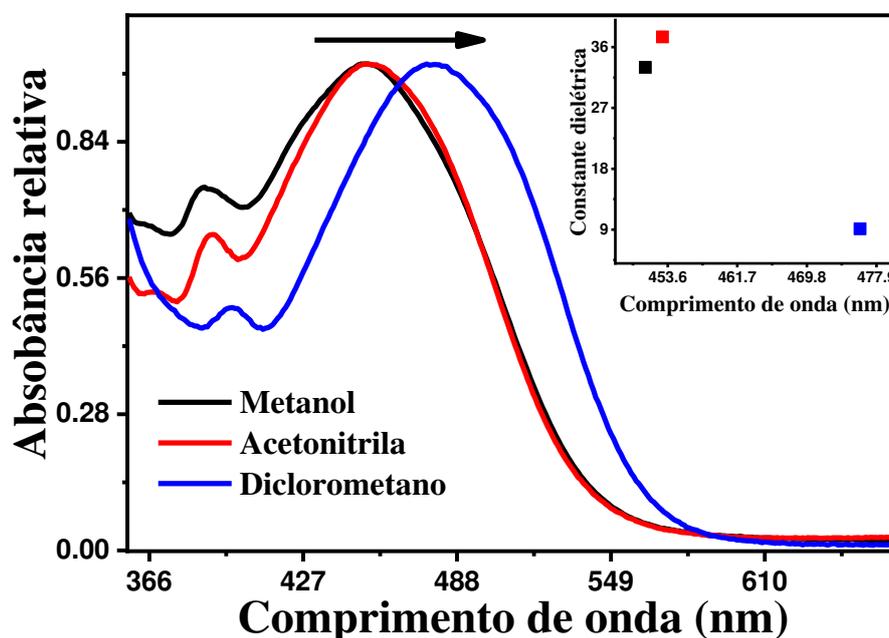
Tabela 1: Valores de comprimento de onda, absortividade molar e R2 em diferentes solventes obtidos a partir dos resultados expressos na Figura 17.

	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon (mol^{-1} cm^{-1})$	$R^2$
<b>Metanol</b>	451	23153	0,99964
<b>Acetonitrila</b>	453	23011	0,9996
<b>Diclorometano</b>	478	18207	0,992

Fonte: O autor

A variação do comprimento de onda da banda em 451 nm, que surge após a inserção do centro metálico na molécula, foi observada (Figura 18). As bandas intraligantes do ligante, em região de maior energia, não foram deslocadas. Na Figura, os espectros em metanol (preto), acetonitrila (vermelho) e diclorometano (azul) estão sendo diretamente comparados na mesma região do espectro. É possível observar que ao utilizarmos solventes mais apolares, como no caso do diclorometano, o máximo de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) foi deslocado para regiões de menor energia, deslocamento hipsocrômico e em solventes polares ocorre um deslocamento batocrômico, para regiões de menor energia. Isto é um forte indício de que esta transição se trata na verdade de uma transferência de carga intramolecular, onde usualmente observa-se mudanças com a polaridade do solvente.

Figura 188: Espectros eletrônicos de absorção normalizados do complexo  $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  em diferente solventes sendo os solventes: metanol (preto), acetonitrila (vermelho) e diclorometano (azul).

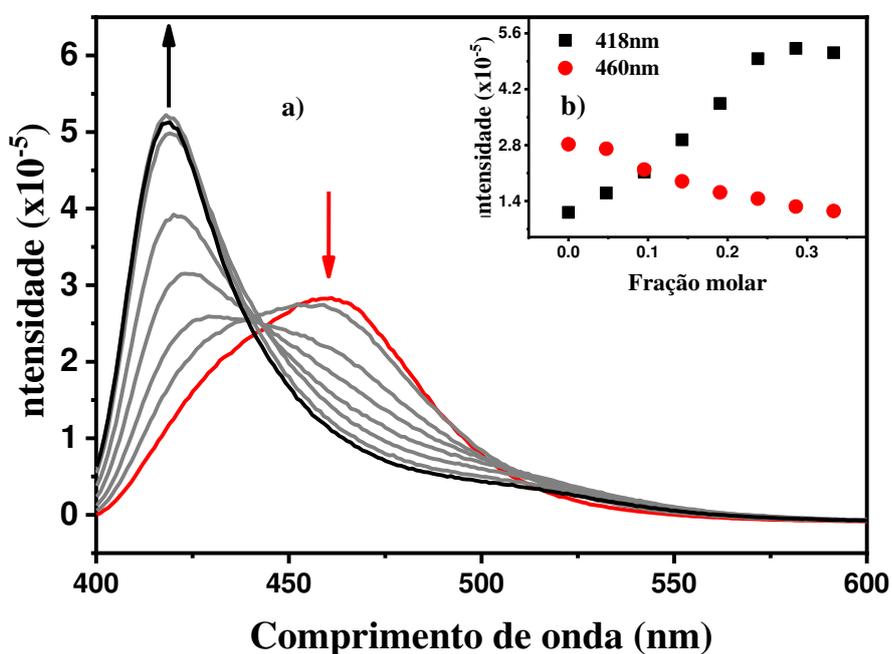


Fonte: O autor

### 4.3.3. Caracterização por espectroscopia de emissão

Experimento semelhante ao de absorção foi realizado para analisar o processo de formação do complexo via espectroscopia de emissão. Os espectros de emissão com excitação no comprimento de onda em 383 nm do composto mbpy-pyr em diferentes concentrações de nitrato de cobre(II) são apresentados na Figura 19.

Figura 19: a) Fluorescência dos compostos mbpy-pyr (vermelho) e do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$  em preto, os espectros em cinza dão pontos de fração molar intermediários entre as duas espécies b) inset com os valores de intensidade de emissão por fração molar de  $Cu(NO_3)_2$ .



Fonte: O autor

Na Figura 19 é possível observar que o espectro do ligante mbpy-pyr, em vermelho, sofre uma diminuição de intensidade a medida que se aumenta a quantidade de  $Cu(NO_3)_2$ . O comprimento de onda máximo da banda de emissão do mbpy-pyr (460 nm) foi deslocado para 415 nm, a qual aumenta de intensidade com a adição do composto de cobre. Ao analisar o comportamento desta nova banda, mais intensa e mais energética que a banda de emissão apresentada pelo ligante livre, observamos que o aumento de intensidade cessa ao ser alcançada a proporção molar de dois moles de ligante para um mol de cobre, indicando a formação do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$ .

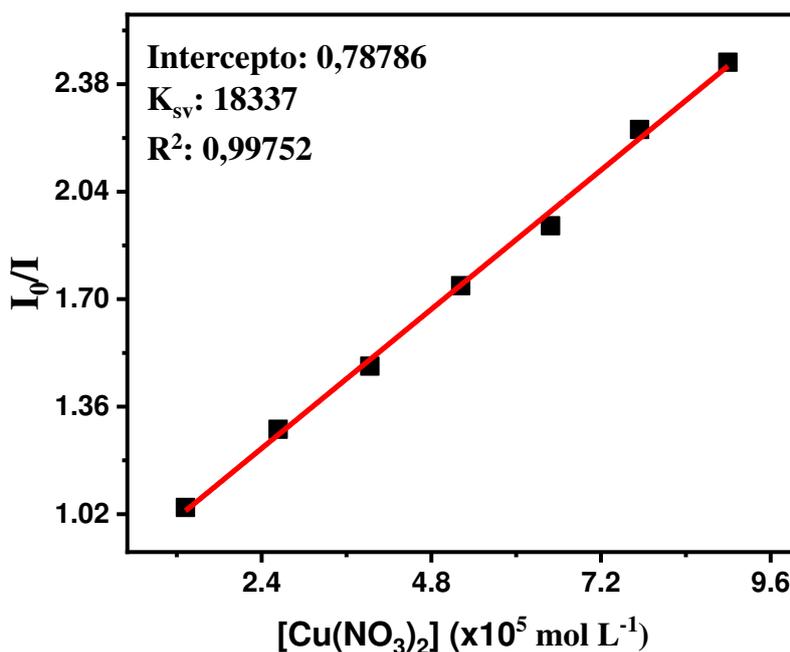
#### 4.3.3.1. Determinação da constante de Stern-Volmer ( $K_{sv}$ )

No espectro anterior (Figura 19) é possível observar a supressão da fluorescência do ligante livre mbpy-pyr pelo sal de cobre devido a formação do complexo que emite em uma região diferente. É possível, então calcular a constante de Stern-Volmer ( $K_{sv}$ ), que é definida pela equação<sup>19</sup>:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{sv}[Q]$$

Sendo  $I_0$  a intensidade inicial do espectro,  $I$  e  $[Q]$  a intensidade e concentração, respectivamente, da solução de sal de cobre após cada adição. Através do gráfico da concentração de nitrato de cobre(II) pela razão de emissão (Figura 20) foi possível determinar a  $K_{sv}$ , que foi de  $18337 \text{ M}^{-1}$ .

Figura 190: Gráfico que mostra a correlação entre as razões das emissões e a concentração do agente supressor de fluorescência  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .



Fonte: O autor

Com a constante de Stern-Volmer, pode-se determinar a constante de velocidade de supressão ( $k_q$ ), que é dada seguinte relação:

$$K_{sv} = k_q * \tau_0$$

Em que  $\tau_0$  é o tempo de meia vida do estado excitado da espécie fluorescente, que foi determinado experimentalmente ( $4,09 \times 10^{-9}$ s). Assim, o valor de  $k_q$  foi  $4,48 \times 10^{12} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , que se encontra no limite difusional.

#### 4.4. Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica tem como base o estudo da geração de corrente em um sistema a partir de uma dada variação de potencial entre dois eletrodos. Isso é válido tendo em vista que as reações transferências de elétrons que ocorrem no sistema, diminuindo assim a resistência associada ao mesmo, que por sua vez gera uma resposta em termos de aumento de corrente. Desta forma é possível analisar parâmetros potenciométricos para determinação de termos como potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ), reversibilidade e até a quantidade de elétrons envolvidos nesta reação. Desta forma é possível realizar uma varredura em regiões de potenciais distintos e analisar o comportamento da corrente nestas regiões e a partir destes resultados definir os parâmetros citados anteriormente, se caracterizando assim como um estudo essencial em trabalhos que tratam de estudos envolvendo um centro metálico, como é o caso.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em acetonitrila, utilizando como eletrólito o composto perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ferroceno como padrão interno. Observa-se no voltamograma cíclico a incidência de dois processos de oxidação ( $E_{ox1} = 219 \text{ mV}$  e  $E_{ox2} = 358 \text{ mV}$ ), enquanto há apenas um processo de redução ( $E_{red} = 97 \text{ mV}$ ). Esse resultado pode ser oriundo de dois processos de reversibilidade diferenciada, como citado por exemplo em<sup>20</sup> e<sup>21</sup> da possível formação de um dímero de cobre. Neste caso, poderia favorecer a oxidação seletiva de cada cobre resultando assim em dois processos de oxidação e um de redução *quasi* reversíveis. O equilíbrio redox seria:

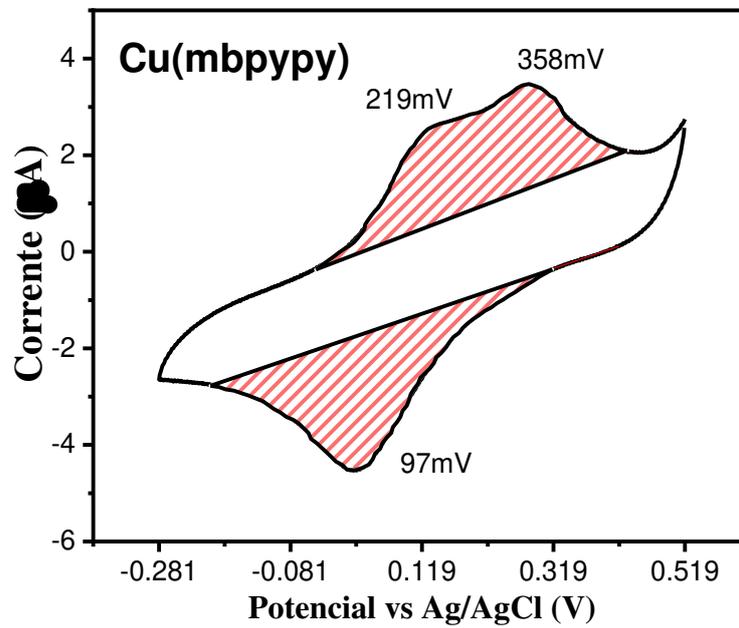


Por se tratarem de processos *quase* reversíveis é possível então fazer o cálculo da carga associada a cada processo a partir de sua área. Os valores obtidos foram de  $5,87 \cdot 10^{-6} \text{ C}$  para os processos de oxidação e  $5,83 \cdot 10^{-6} \text{ C}$  para os processos de redução. A razão entre as duas cargas foi de:

$$\frac{5,87 \cdot 10^{-6} C}{5,83 \cdot 10^{-6} C} = 1,007$$

O valor obtido para a razão entre as cargas indica que tanto nos processos de oxidação quanto no processo de redução são envolvidos o mesmo número de elétrons, o que é um indicativo de que na verdade há dois processos de redução que estão sobrepostos e que não podem ser distinguidos.

*Figura 201: Voltamograma do complexo  $[Cu^{III}(mbpy-pyr)_2]$  em acetonitrila utilizando como eletrólito PTBA 0,1 M e como eletrodo padrão Ag/AgCl imerso no eletrólito da análise e velocidade de varredura 100mV/s.:*



Fonte: O autor.

## 5. CONCLUSÃO

O ligante mbpy-pyr sintetizado formou complexo com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  na proporção estequiométrica de 2:1, conforme os estudos de espectroscopias de absorção na região do visível e de emissão. O surgimento da banda de caráter LMCT em 453nm no espectro de UV-vis e banda em 415nm no espectro de emissão indicam a formação de um novo composto.

O comportamento eletroquímico do complexo  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mbpy-pyr})_2]$  mostrou que pode ser a possível formação de um dímero cujos processos de oxidação dos dois cobres podem ser distinguidos embora os processos de redução estejam sobrepostos, demonstrando um caráter *quasi* reversível.

A geometria do complexo pode ser analisada a partir de parâmetros da configuração eletrônica do metal, complexos de cobre(II) sofrem distorção de Jahn-Teller devido a assimetria de configuração eletrônica nos orbitais  $e_g$ , este por sua vez causa a perda de simetria da molécula octaédrica permitindo que o complexo perca dois ligantes em posição trans e por sua vez assuma geometria quadrado planar.

A alta constante de complexação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  com o ligante mbpy-pyr, associada a elevada constante de velocidade de supressão demonstram que o mbpy-pyr é um bom sensor para detectar íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 6. REFERÊNCIAS

1. Ward, R. by M. “Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds” Parts I & II. *Platin. Met. Rev.* **53**, 45–47 (2009).
2. Figueira-Duarte, T. M. & Müllen, K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **111**, 7260–7314 (2011).
3. Shellaiah, M., Rajan, Y. C., Balu, P. & Murugan, A. A pyrene based Schiff base probe for selective fluorescence turn-on detection of Hg 2+ ions with live cell application. *New J. Chem.* **39**, 2523–2531 (2015).
4. Faggi, E. *et al.* Pseudopeptidic fluorescent on-off pH sensor based on pyrene excimer emission: Imaging of acidic cellular organelles. *Sensors Actuators, B Chem.* **234**, 633–640 (2016).
5. Zheng, F., Guo, S., Zeng, F., Li, J. & Wu, S. Ratiometric fluorescent probe for alkaline phosphatase based on betaine-modified polyethylenimine via excimer/monomer conversion. *Anal. Chem.* **86**, 9873–9879 (2014).
6. Guo, Y. *et al.* A pyrene-based dual chemosensor for colorimetric detection of Cu<sup>2+</sup> and fluorescent detection of Fe<sup>3+</sup>. *Tetrahedron Lett.* **58**, 3951–3956 (2017).
7. Bhorge, Y. R. *et al.* A new pyrene-based Schiff-base: A selective colorimetric and fluorescent chemosensor for detection of Cu(II) and Fe(III). *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **130**, 7–12 (2014).
8. Ayadi, A. *et al.* Coordination entities of a pyrene-based iminopyridine ligand: Structural and photophysical properties. *Polyhedron* **135**, 86–95 (2017).
9. Khan, S. I., Beilstein, A. E., Smith, G. D., Sykora, M. & Grinstaff, M. W. Synthesis and Excited-State Properties of a Novel Ruthenium Nucleoside: 5-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(4-m-4'-pa-bpy)]<sup>2+</sup>-2'-deoxyuridine. *Inorg. Chem.* **38**, 2411–2415 (2002).
10. Lopes, W. A. & Fascio, M. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO Wilson Araújo Lopes\* e Miguel Fascio. *Quim. Nova* **27**, 670–673 (2004).
11. Fonseca, L. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE NOVOS

LIGANTES BIPYRIDÍNICOS ARIL SUBSTITUÍDOS. (2019).

12. Williams, A. T. R., Winfield, S. A. & Miller, J. N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst* **108**, 1067 (2004).
13. Zgierski, M. Z. Cu(I)-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline: Density functional study of the structure, vibrational force-field, and excited electronic states. *J. Chem. Phys.* **118**, 4045–4051 (2003).
14. Cuttell, D. G., Kuang, S. M., Fanwick, P. E., McMillin, D. R. & Walton, R. A. Simple Cu(I) complexes with unprecedented excited-state lifetimes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6–7 (2002).
15. Kumar, M., Mogha, N. K., Kumar, G., Hussain, F. & Masram, D. T. Biological evaluation of copper(II) complex with nalidixic acid and 2,2'-bipyridine (bpy). *Inorganica Chim. Acta* **490**, 144–154 (2019).
16. Xia, Y. *et al.* A lipid droplet-targeted fluorescence probe for visualizing exogenous copper (II) based on LLCT and LMCT. *Talanta* **188**, 178–182 (2018).
17. Miessler, G. L., Fischer, P. J. & Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*. (2012).
18. Segoviano-Garfias, J. J. N. *et al.* Spectrophotometric determination of formation constants of copper(II) complexes with 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline and their halides in methanol. *J. Mol. Struct.* **1147**, 217–225 (2017).
19. BOAZ, H. & ROLLEFS, G. K. The Quenching of Fluorescence. Deviations from the Stern-Volmer Law. **72**, 3435–3443 (1950).
20. Tandon, S. S., Thompson, L. K. & Bridson, J. N. Dinuclear Copper (II) and Mixed-Valence Copper(II)-Copper(I) Complexes. 32–39 (1993).
21. Chandra, S., Gupta, N. & Gupta, R. Novel copper(II) homobinuclear macrocyclic complexes: Cyclic voltammetry, biological properties and spectral studies. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **63**, 587–593 (2006).