



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese e caracterização de complexos polipiridínicos de Ru(II) com diferentes ligantes carboxilatos e avaliação da reatividade frente ao oxigênio molecular

SINVAL FERNANDES DE SOUSA

Uberlândia – MG

2019

SINVAL FERNANDES DE SOUSA

**Síntese e caracterização de complexos polipiridínicos de
Ru(II) com diferentes ligantes carboxilatos e avaliação da
reatividade frente ao oxigênio molecular**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, na área de Química Inorgânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia – MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S725s

2019

Sousa, Sinval Fernandes de, 1986

Síntese e caracterização de complexos polipiridínicos de Ru(II) com diferentes ligantes carboxilatos e avaliação da reatividade frente ao oxigênio molecular [recurso eletrônico] Sinval Fernandes de Sousa. - 2019.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.1227>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Oxidação. 3. Oxigênio. 4. Complexos metálicos de transição. I. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo, 1983, (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Angela Aparecida Vicentini Tzi Tziboy – CRB-6/947



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do
Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 90/PPQUI.

DATA: 30/01/2019

DISCENTE: Sinval Fernandes de Sousa

MATRÍCULA: 11423QM1005

TÍTULO DO TRABALHO: Caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexos polipiridínicos de Ru(II) com diferentes ligantes carboxilatos..

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de compostos polipiridínicos de Re(I) e Ru(II).

Às treze horas do dia trinta de janeiro do ano de dois mil e dezenove, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Wellington de Oliveira Cruz, da(o) do Instituto de Química da UFU, Fernando Rodrigues Goulart Bergamini, do Instituto de Química da UFU, André Sarto Polo, da Universidade Federal do ABC, Pedro Ivo Silva Maia, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro e Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, c(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Síntese e caracterização de complexos polipiridínicos de Ru(II) com diferentes ligantes carboxilatos e avaliação da reatividade frente ao oxigênio molecular.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 40 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 47 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Wellington de Oliveira Cruz

Prof. Dr. André Sarto Polo

Fernando R. G. Bergamini

Pedro Ivo da Silva Maia

Prof. Dr. Fernando Rodrigues Goulart Bergamini

Prof. Dr. Pedro Ivo Silva Maia

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Dedico esse trabalho aos meus pais, Leonor
e José, pelo incentivo e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antonio Otavio, pela excelente orientação e confiança depositada;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, ao Prof. Dr. Pedro Ivo S. Maia, ao Dr. Javier J. Concepcion e ao Dr. Mehmed Zahid Ertem pelos ensinamentos, dados e análises realizadas;

Aos meus amigos e companheiros de laboratório, Breno, Bruno, Bárbara, Cristiane, Fernando, Leandro, Leonardo, Lucas, Verônica e Werick pelo companheirismo e paciência durante todo esse percurso;

À Luciene, minha esposa, pelo apoio e carinho;

À Ivonete que sempre me incentivou;

Ao Svetlano (*in memoriam*) que foi meu melhor amigo;

Aos técnicos do Instituto de Química;

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de doutorado.

Ao GMIT (Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo).

À FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo amparo financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	8
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVO GERAL	39
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. Preparação e purificação dos compostos e materiais.....	40
3.2. Aparelhagem e técnicas experimentais.....	42
3.2.1. Determinação dos espectros de absorção teóricos e cálculos da energia de reação na oxidação do complexo [Ru(bpy) ₂ (acpy)]PF ₆	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. Propriedades espectrais dos complexos [Ru(bpy) ₂ (pirc)] ⁺ , [Ru(bpy) ₂ (acpy)] ⁺ e [Ru(bpy) ₂ (qui)] ⁺	45
4.2. Avaliação da reatividade do complexo [Ru(bpy) ₂ (acpy)] ⁺ com oxigênio molecular	86
4.3. Avaliação da cinética de reação do complexo [Ru(bpy) ₂ (acpy)] ⁺ com oxigênio molecular por UV-Vis e RMN ¹ H	101
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	115
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
7. APÊNDICE	129
8. PRODUÇÕES REALIZADAS NO PERÍODO DO DOUTORADO.....	160
8.1. Participação em congresso e publicações:	160

RESUMO

Este trabalho avaliou a influência dos ligantes carboxilatos nas propriedades espectrais de complexos bis-heterolépticos de Ru(II) e na reatividade desses frente ao oxigênio molecular. Para tanto, foram realizadas sínteses dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$, onde bpy = 2,2'-bipiridina, pirc = 2-piridilcarboxilato, acpy = 2-piridilacetato e qui = 2-quinolilcarboxilato. Os espectros de absorção dos complexos foram obtidos em solução e são caracterizados por bandas largas na região do visível atribuídas a transições $\text{MLCT}_{\text{dRu}, \pi^*\text{bpy}}$, com alguma influência dos ligantes carboxilatos, o que foi reforçado pelos cálculos TD-DFT. Os voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ em acetonitrila apresentam processos reversíveis com $E_{1/2}$ relativos ao par Ru(II/III) iguais a +0,88 V e +0,90 V vs Ag/AgCl, respectivamente. Já o voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em CH_2Cl_2 apresentou dois picos com $E_{1/2} = +0,55$ V e +0,92 V vs Ag/AgCl, atribuídos aos pares Ru(II/III) e Ru(III/IV), respectivamente. Além disso, um terceiro pico anódico em 1,18 V vs Ag/AgCl foi observado e relacionado à oxidação do ligante acpy. O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ quando exposto à atmosfera ambiente e/ou em solução aerada reage com O_2 dando origem ao complexo inédito $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$, cuja a estrutura foi confirmada por difração de raios X e técnicas espectroscópicas. As propriedades espectrais e eletroquímicas deste composto, bem como a reatividade do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ frente ao O_2 foram estudadas com o intuito de propor um mecanismo de oxidação do ligante acpy coordenado ao Ru(II). A partir de estudos cinéticos da reação de oxidação por UV-Vis e RMN ^1H , dados termodinâmicos obtidos por DFT e identificação de intermediários por espectrometria de massas, foi possível concluir que o acréscimo de um átomo de oxigênio ao carbono α no ligante acpy ocorre por três etapas principais: ataque nucleofílico do O_2 molecular ao centro Ru(II) para formação de espécies $\text{Ru}(\text{IV})=\text{O}$; ativação da ligação C-H para gerar um intermediário α -hidroxi-carboxilato relativamente estável, sendo esta última a etapa limitante. Sugere-se que um novo ataque pelo O_2 molecular ao centro Ru(II) no intermediário seguido de um rearranjo intermolecular para oxidação do $\text{C}\alpha$ e liberação de H_2O gere o produto final.

Palavras-chave: Complexos de Ru(II), ligantes carboxilatos, oxidação por oxigênio molecular.

ABSTRACT

In this work, the influence carboxylate ligands on the spectral properties of bis-heteroleptic Ru(II) complexes and their reactivity with molecular oxygen was evaluated. For that, the complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$, in which bpy = 2,2'-bipyridine, pirc = 2-pyridilcarboxylate, acpy = 2-pyridilacetate and qui = 2-quinolilcarboxylate were synthesized. The absorption spectra of the complexes were obtained in solution and featuring wide bands in the visible region attributed to $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ transitions, with some influence from the carboxylate ligands, as verified by TD-DFT calculations. The cyclic voltamograms of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ complexes in acetonitrile are characterized by reversible processes attributed to the Ru(II/III) pair with $E_{1/2}$ equal to +0.88 V and +0.90 V vs Ag/AgCl, respectively. Differently, the cyclic voltamogram of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ complex in CH_2Cl_2 presented two peaks with $E_{1/2}$ equal to +0.55 V and +0.92 V vs Ag/AgCl, attributed to the Ru(II/III) and Ru(III/IV) pairs, respectively and a third anodic peak at 1.18 V vs Ag/AgCl associated with the oxidation of the acpy ligand. The complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ when exposed to the ambient atmosphere or in aerated solution reacts with O_2 yielding the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxy})]\text{PF}_6$ complex, whose structure was confirmed by X-ray crystallography. The spectral and electrochemical properties of this complex and the reactivity of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ complex with O_2 were studied aiming a better understanding of the oxidation mechanism of the acpy ligand coordinated to the Ru (II). Through kinetic studies of the oxidation reaction by UV-Vis and ^1H NMR, thermodynamic data obtained by DFT and identification of intermediates by mass spectrometry, it was possible to conclude that the addition of an oxygen atom to the α carbon in the acpy ligand occurs through three steps: nucleophilic attack of the molecular O_2 at the Ru(II) center for formation of $\text{Ru}(\text{IV})=\text{O}$; activation of the C-H bond and formation of a relatively stable α -hydroxy-carboxylate intermediate, the latter being the kinetic limiting step. A new attack by the molecular O_2 at the Ru(II) center in the intermediate followed by an internal rearrangement leads to the second oxidation of the $\text{C}\alpha$ and yields the final product with release of a water molecule.

Keywords: Ru(II) complexes, ligand carboxylate, oxidation molecular oxygen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de energia potencial (A) para uma reação de transferência eletrônica de auto-troca; (B) para uma reação exergônica de transferência eletrônica entre espécies distintas. A transferência eletrônica ocorre na intersecção entre as retas pontilhadas, onde a energia dos orbitais envolvidos é igual	21
Figura 2. Dependência entre a velocidade de reação, k , e a variação da energia livre em uma reação de transferência de elétrons	23
Figura 3. Complexo “blue dimer” – $[(bpy)_2(H_2O)Ru^{III}ORu^{III}(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$	25
Figura 4. Ligante 4’-metilisoindolina	33
Figura 5. Esquema de oxidação eletrocatalítica de álcoois.....	34
Figura 6. Representação estrutural dos complexos $[Ru(bpy)_2(pirc)]^+$, $[Ru(bpy)_2(acpy)]^+$ e $[Ru(bpy)_2(qui)]^+$	39
Figura 7. Espectro de RMN 1H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(pirc)]^+$; 400 MHz... 47	47
Figura 8. Espectro de RMN 1H cosy H-H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(pirc)]^+$; 400 MHz.....	48
Figura 9. Espectro de RMN 1H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(acpy)]^+$; 400 MHz... 49	49
Figura 10. Espectro de RMN 1H cosy H-H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(acpy)]^+$ na região do CH_2 ; 400 MHz.....	50
Figura 10a. Espectro de RMN 1H cosy H-H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(acpy)]^+$; 400 MHz.....	51
Figura 11. Espectro de RMN 1H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(qui)]^+$; 400 MHz... 52	52
Figura 12. Espectro de RMN 1H cosy H-H em $(CD_3)_2CO$ do complexo $[Ru(bpy)_2(qui)]^+$; 400 MHz.....	53
Figura 13. Espectros no IV (ATR) do complexo precursor <i>cis</i> - $[RuCl_2(bpy)_2].2H_2O$ (—) e do ligante bpy (—).....	56
Figura 13a. Espectros no IV (ATR) do complexo precursor <i>cis</i> - $[RuCl_2(bpy)_2].2H_2O$ (—) e do ligante bpy (—).....	57
Figura 14. Espectros no IV (ATR) do complexo $[Ru(bpy)_2(pirc)]PF_6$ (—) e dos ligantes Hpirc (—) e bpy (—)	58
Figura 14a. Espectros no IV (ATR) do complexo $[Ru(bpy)_2(pirc)]PF_6$ (—) e dos ligantes Hpirc (—) e bpy (—).....	58

Figura 15. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (—) e dos ligantes Hacpy (—) e bpy (—)	59
Figura 16. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ (—) e dos ligantes Hqui (—) e bpy (—).....	60
Figura 17. Espectros de absorção na região do UV-Visível do <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—) em CH_3CN e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ (—), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ (—) em CH_2Cl_2 . Inset: Zoom dos espectros de absorção na região MLCT.....	61
Figura 18. Representação ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ com elipsóides termais em 50% de probabilidade.....	63
Figura 19. Representação ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ com elipsóides termais em 50% de probabilidade.....	65
Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ (—) experimental e (---) teórico em CH_2Cl_2	67
Figura 21. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ (—) experimental e (---) teórico em CH_2Cl_2	70
Figura 22. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ (—) experimental e (---) teórico em CH_2Cl_2	73
Figura 23. Voltamograma cíclico do ferroceno (—) com concentração de $3,4 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} a 150 mV s^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol L^{-1} de TBAPF ₆ em acetonitrila anidra saturada de argônio.....	76
Figura 24. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ com concentração de $2,89 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol L^{-1} de TBAPF ₆ em acetonitrila anidra, saturada de argônio.....	77
Figura 25. Curvas da corrente anódica I_{pa} (•—•) e catódica I_{pc} (—•—) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$	78
Figura 26. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ com concentração de $3,28 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em solução eletrolítica 0,1 mol L^{-1} de TBAPF ₆ em acetonitrila anidra, saturada de argônio.....	79
Figura 27. Curvas da corrente anódica I_{pa} (•—•) e catódica I_{pc} (—•—) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$	80
Figura 28. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L^{-1} de TBAPF ₆ , saturada de argônio.....	81

Figura 29. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ a 10 mV s^{-1} em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ , saturada de argônio.....	82
Figura 30. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ a 100 mV s^{-1} em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ , saturada de argônio.....	83
Figura 31. Voltamograma cíclico do ligante Hacpy com concentração de $3,3 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ a 200 mV s^{-1} em acetonitrila em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ , saturada de argônio.....	84
Figura 32. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ , saturada de argônio. (A) no sentido de oxidação e (B) de redução.....	85
Figura 33. Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ com elipsóides termais em 50% de probabilidade (A) e estrutura otimizada por DFT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (B).....	87
Figura 34. Espectro de RMN ¹ H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$; 400 MHz.....	89
Figura 35. Espectro de RMN ¹ H cosy H-H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$; 400 MHz.....	90
Figura 36. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apyoxi})]\text{PF}_6$ (—)	92
Figura 36a. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{apyoxi})]\text{PF}_6$ (—)	93
Figura 37. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ (—) em CH_2Cl_2	94
Figura 38. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ (—) experimental e (---) teórico em CH_2Cl_2	95
Figura 39. Gráfico das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ teórico em CH_2Cl_2	98
Figura 40. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ com concentração de $3,15 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ em solução eletrolítica 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em diclorometano anidro, saturada de argônio.....	99

- Figura 41.** Voltamogramas de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ com concentração de $3,15 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆, saturada de argônio. (A) no sentido de oxidação e (B) de redução..... 100
- Figura 42.** Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ (—) e $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ (—) com concentrações de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $3,15 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente. Voltamogramas em diclorometano e solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆, saturada de argônio. $v = 200$ mV s⁻¹ 101
- Figura 43.** Espectros de absorção do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em função do tempo de reação com O₂. Concentração inicial igual $1,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diclorometano e atmosfera de O₂; T = 298 K..... 102
- Figura 44.** Espectros de absorção na região MLCT na cinética de reação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ no intervalo de 1,25 a 22,25 horas. Concentração inicial igual $1,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diclorometano e atmosfera de O₂; T = 298 K..... 103
- Figura 45.** Curva da velocidade de reação no consumo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em relação ao tempo; T = 298 K..... 104
- Figura 46.** Espectros de RMN ¹H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ na região do CH₂ em função do tempo; 400 MHz. A é no sentido crescente e B é no sentido decrescente em relação ao tempo; T = 298 K..... 105
- Figura 47.** Espectros de RMN ¹H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ na região do CH₂ em função do tempo; 400 MHz no sentido decrescente em relação ao tempo; T = 298 K..... 106
- Figura 48.** Variação dos espectros de RMN ¹H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em função do tempo; 400 MHz; T = 298 K..... 107
- Figura 49.** Espectro de RMN ¹H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em 15 horas de reação; 400 MHz; T = 298 K..... 108
- Figura 50.** Concentração dos picos de CH₂ (—●—), 8,54 ppm (—●—●—), 8,63 ppm (—●—●—), 9,14 ppm (—●—●—) e 10,56 ppm (—●—●—) em mol/L nos espectros de ¹H RMN da cinética de reação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em relação ao tempo; T = 298 K. Inset: Curva da velocidade de reação no consumo de CH₂ em relação ao tempo..... 109
- Figura 51.** Variação dos espectros de massas em modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em função do tempo; T = 295 K..... 110
- Figura 52.** Curva da velocidade de reação no consumo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em relação ao tempo; T = 298 K..... 111

Figura 53. Possível mecanismo de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ pelo oxigênio molecular em acetona a 298 K.....	112
Figura 54. Diagrama de energia do mecanismo de reação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, com o metal rutênio (—) ligado ao N e (—) ligado ao O, com o oxigênio molecular em diclorometano a $T = 298\text{ K}$	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atividade catalítica de alguns compostos de Ru(II) frente à oxidação da água.....	31
Tabela 2. Números de turnover e a eficiência de reações de oxidação de álcoois por complexo de rutênio como catalisador.....	37
Tabela 3. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	54
Tabela 4. Parâmetros espectrais dos complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2].2\text{H}_2\text{O}$ e os ligantes Hpirc, Hacpy e Hqui em CH_3CN e dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ e o ligante bpy em CH_2Cl_2	62
Tabela 5. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais e teóricos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$	64
Tabela 6. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$	66
Tabela 7. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$	68
Tabela 8. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$	71
Tabela 9. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$	74
Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$	77
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$	79
Tabela 12. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$	81
Tabela 13. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais e teóricos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ e teóricos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$	87
Tabela 14. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	91

Tabela 15. Parâmetros espectrais dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ em CH_2Cl_2	94
Tabela 16. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$	95
Tabela 17. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

acpy	2-piridilacetato
acpyoxi	α -oxo-2-piridilacetato
bpy	2,2' - bipiridina
COSY	“Homonuclear Correlation Spectroscopy” - Espectroscopia de relação Homonuclear
δ	Deslocamento químico (RMN)
$E_{1/2}$	Potencial de pico de meia onda (V)
E_{pa}	Potencial de pico anôdico (V)
E_{pc}	Potencial de pico catódico (V)
ΔE_p	Variação de energia potencial de pico (V)
ϵ	Absortividade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
Hacpy	ácido 2-piridilacetíco
Hpirc	ácido 2-picolínico
Hqui	ácido 2-quináldico
IL	Transferência de carga intraligante
i_{pa}	Corrente de pico anôdico (μA)
i_{pc}	Corrente de pico catódico (μA)
λ	Comprimento de onda (nm)
λ_{in}	Esfera de reorganização interna
λ_{out}	Esfera de solvatação
LLCT	Transferência de carga do ligante para o ligante
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante
NN	Ligantes polipiridínicos
pirc	2-piridilcarboxilato
qui	2-quinolilcarboxilato
RMN ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
TLC	“Thin-Layer Chromatography” - Cromatografia de camada delgada
v	Velocidade de varredura (mV s^{-1})
γ	Vibração molecular de deformação angular assimétrica fora do plano
δ	Vibração molecular de deformação angular simétrica no plano

v

Vibração de deformação axial (v_{as} - deformação axial assimétrico; v_s - deformação axial simétrico)

1. INTRODUÇÃO

Desde a identificação dos compostos de coordenação no século XIX, com os íons metálicos de Cr(III), Pt(II) ou Pt(IV), Co(III), entre outros, o estudo dessa classe de compostos têm se intensificado devido a larga aplicabilidade dos mesmos. Cita-se, por exemplo, em aplicações como fotossíntese artificial (SOUZA e PATROCINIO, 2014; WHANG e APAYDIN, 2018), corantes sensibilizadores em células solares (GRÄTZEL, 2003; 2005; GONG *et al.*, 2012; CARVALHO *et al.*, 2014), OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*, Diodos Emissores de Luz Orgânicos) (FANTACCI e DE ANGELIS, 2011; WONG *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2015; SUZUKI *et al.*, 2015), catalisadores em reações de compostos orgânicos (ZENG *et al.*, 2008; PRIER *et al.*, 2013; BEATTY e STEPHENSON, 2015; SHAW *et al.*, 2016), interruptores moleculares (GÜTLICH *et al.*, 2001; LIN *et al.*, 2011; MERINO e RIBAGORDA, 2012; PATROCINIO *et al.*, 2013), polímeros (JANIAK, 2003; ROBIN e FROMM, 2006), marcadores celulares (STOEFFLER *et al.*, 1995; FERNANDEZ-MOREIRA *et al.*, 2010; YE *et al.*, 2016), entre outros. Dentre as propriedades dos compostos de coordenação destaca-se a (foto)reatividade frente a reações de transferência eletrônica. Sabe-se que a transferência de elétrons é uma etapa chave em muitos processos industriais e biológicos (WASIELEWSKI, 1992; GRAY e WINKLER, 1996; GUST *et al.*, 2001; LIEVEN *et al.*, 2018). Na fotossíntese natural, por exemplo, a ocorrência de transferência de elétrons (TE) sequenciais permite a geração de O₂ molecular a partir da água e a redução de CO₂, o que torna o entendimento do mecanismo desses processos fundamental para a proposição de sistemas capazes de utilizar a energia solar como fonte primária de energia (SOUZA e PATROCINIO, 2014; SHEN, 2015).

Há diversos mecanismos para o processo de transferência de elétrons. Henry Taube, laureado com prêmio Nobel em 1983 (TAUBE, 1984) por seu trabalho no mecanismo de reações envolvendo transferência de elétrons, especialmente em complexos metálicos, definiu duas grandes classes de reações (TAUBE *et al.*, 1953; CREUTZ *et al.*, 2006): mecanismos de esfera interna e mecanismos de esfera externa. As reações de transferência eletrônica que ocorrem com base em um mecanismo de esfera externa ocorrem sem a quebra ou formação de uma ligação química entre o doador e o acceptor de elétrons. Já as reações que seguem pelo mecanismo de esfera interna procedem a partir da ligação dos grupos doador e acceptor por meio de um ligante-ponte, com a formação de um complexo binuclear durante a transferência eletrônica (ROCHA e TOMA, 2002). As reações de esfera interna envolvem três etapas individuais:

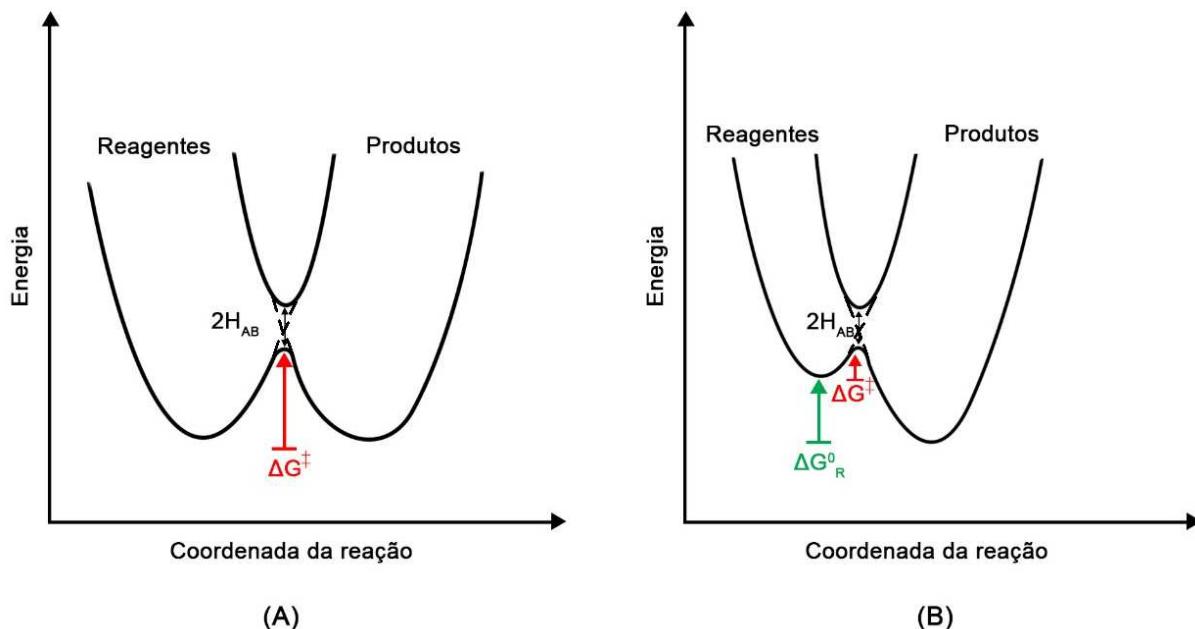
- 1º - A substituição de um dos ligantes do reagente (geralmente o redutor) pelo ligante ponte, para formação do complexo precursor binuclear;
- 2º - Transferência eletrônica entre os centros metálicos mediada pelo ligante ponte;
- 3º - O complexo binuclear se quebra para a formação dos produtos.

A reação de esfera interna geralmente apresenta um comportamento cinético de segunda ordem. Qualquer uma das etapas supracitadas pode ser determinante da velocidade. A dinâmica de reações de transferência eletrônica via esfera externa foi amplamente estudada por Marcus (MARCUS, 1956; MARCUS, 1957a; b; MARCUS, 1965) que posteriormente, em 1992, recebeu o prêmio Nobel em Química pelos avanços na área. A teoria de Marcus estabelece relações que conectam parâmetros termodinâmicos e cinéticos em reações de transferência eletrônica de esfera externa e que se aplicam também a mecanismos de esfera interna. Marcus propôs que as reações de esfera externa ocorrem em cinco etapas:

- 1º - Os reagentes se aproximam, formando um complexo de esfera externa, onde as esferas de coordenação de ambos os metais não se modificam;
- 2º - Distâncias e ângulos de ligação ao redor dos núcleos metálicos se reorganizam, de maneira a ficarem mais semelhantes aos produtos;
- 3º - A camada de solvente ao redor do complexo de esfera externa se reorganiza;
- 4º - O elétron é transferido;
- 5º - Os produtos se afastam.

Podemos entender os princípios básicos da teoria de Marcus considerando inicialmente reações de auto-troca, Figura 1A.

Figura 1. Diagrama de energia potencial (A) para uma reação de transferência eletrônica de auto-troca; (B) para uma reação exergônica de transferência eletrônica entre espécies distintas. A transferência eletrônica ocorre na intersecção entre as retas pontilhadas, onde a energia dos orbitais envolvidos é igual.



FONTE: Adaptado de Rocha e Toma (ROCHA e TOMA, 2002).

Nesse tipo de reação, os reagentes e produtos são os mesmos e portanto não há variação de energia livre ao final da reação. A curva de energia potencial da reação de auto-troca é simétrica, pois os reagentes e produtos são idênticos. A transferência eletrônica ocorre quando a curva de energia dos produtos e reagentes se cruzam, o que ocorre em um ponto onde a energia não é mínima. Assim que a coordenada de reação se aproxima do estado de transição, ocorre acoplamento dos estados vibracionais e eletrônicos e a transferência de elétrons ocorre (ROCHA e TOMA, 2002).

Para que ocorra um mecanismo de esfera externa é necessário que a velocidade da reação redox seja muito maior que a velocidade de substituição de ligantes no centro metálico (MARCUS, 2000). A transferência em si envolve as mudanças na esfera de solvatação (λ_{out}) ao redor das espécies reagentes e, como os comprimentos de ligação nos reagentes e produtos são diferentes, deve haver também uma reorganização interna (λ_{in}) nos reagentes que se soma à reorganização do solvente para compor a chamada energia de reorganização para reação de TE, Equação 1 (ROCHA e TOMA, 2002; DE PAULA *et al.*, 2013). De acordo com Marcus, em reações de auto-troca, a energia de reorganização (ΔG^{\ddagger}) e λ se relacionam de acordo com a Equação 2.

$$\lambda = \lambda_{\text{in}} + \lambda_{\text{out}} \quad \text{Equação 1}$$

$$\Delta G^\ddagger = \lambda / 4$$

Equação 2

Essas considerações também são válidas para reações de TE cujo $\Delta G_R^0 \neq 0$, Figura 1B. É possível notar que o valor de ΔG^\ddagger é dependente de ΔG_R^0 , Equação 3. A velocidade da reação, por sua vez, pode ser relacionada com estes parâmetros de acordo com a equação 4.

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G_R^0)^2 / 4\lambda \quad \text{Equação 3}$$

$$k_{TE} = v_N k_e \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

k_{TE} é constante de velocidade para a transferência de elétrons;

v_N é o fator de frequência nuclear;

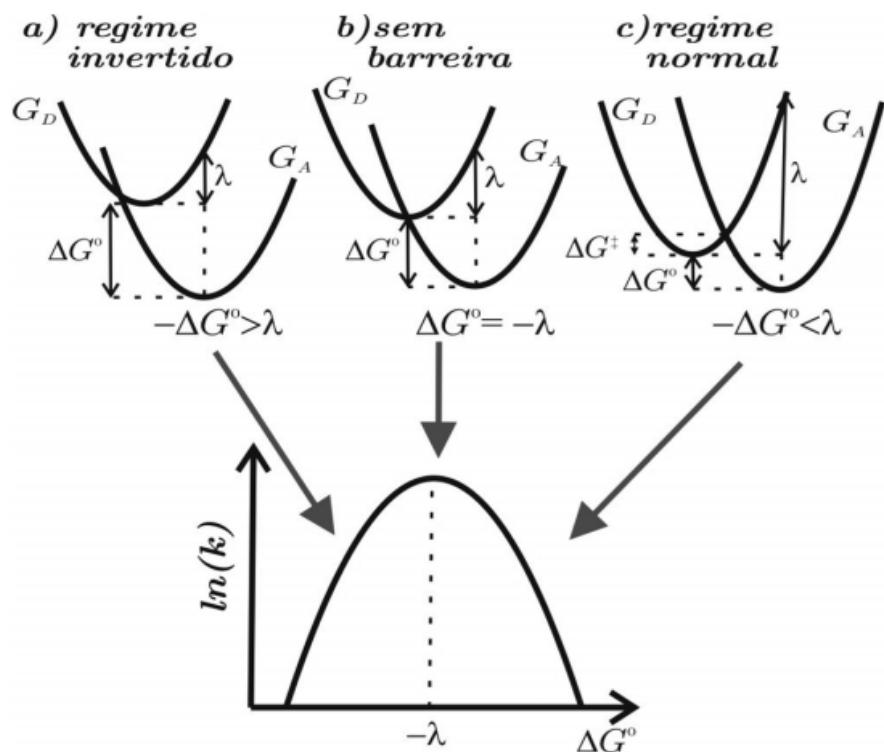
k_e é o fator eletrônico;

R é constante;

e T é a temperatura em Kelvin.

Um dos principais aspectos da teoria de Marcus é o estabelecimento da relação entre a velocidade de transferência de elétrons e a sua exergonicidade. A velocidade da reação é máxima quando a energia de ativação é mínima. O mínimo de energia de ativação ocorre quando a diferença entre os dois estados é exatamente o valor da energia reorganizacional, ou seja, quando $\Delta G_R^0 = -\lambda$. A partir da variação da energia livre da reação, têm-se três regimes distintos. O primeiro, chamado regime normal, ocorre quando $-\Delta G^0 < \lambda$. Neste regime, a velocidade da reação aumenta quando a desigualdade se acentua. Quando $\Delta G^0 = -\lambda$ o sistema não possui uma barreira de ativação e a velocidade de reação é máxima. O regime invertido acontece quando $-\Delta G^0 > \lambda$, e, conforme a desigualdade aumenta, a reação se torna mais lenta. A Figura 2 apresenta, esquematicamente, os três regimes termodinâmicos e as respectivas correlações com a velocidade de reação 1 (ROCHA e TOMA, 2002; DE PAULA *et al.*, 2013).

Figura 2. Dependência entre a velocidade de reação, k , e a variação da energia livre em uma reação de transferência de elétrons.

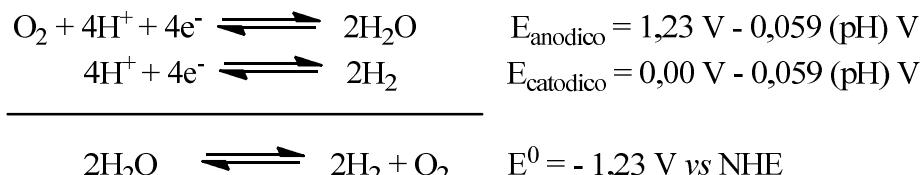


FONTE: Adaptado de Paula et. al (DE PAULA *et al.*, 2013).

A teoria de Marcus e os desenvolvimentos subsequentes têm contribuído para o maior entendimento de processos em que as reações de transferência eletrônica são fundamentais. Um exemplo de grande interesse atual é o mecanismo da fotossíntese natural. Nas plantas e algas, a fotossíntese ocorre em dois sistemas conhecidos como fotossistemas I e II (PSI e PSII). No PS II, ocorre o chamado Ciclo de Kok (KOK *et al.*, 1970), em que a energia solar é utilizada para oxidar a água a O_2 e produzir prótons, que são transferidos por meio de cofatores ao PS I, responsável pela redução do CO_2 (Ciclo de Calvin).

A etapa crítica do processo é a foto-oxidação da água em oxigênio molecular, em que a energia dos fótons absorvidos pela clorofila e outros pigmentos é efetivamente convertida em equivalentes redox. A princípio, tal reação pode ser obtida a partir da luz na região do visível ou do infravermelho próximo, uma vez que a diferença entre os potenciais das semirreações de redução de H_2 e oxidação da água é 1,23 V vs NHE (Normal Hydrogen Electrode), Esquema 1 (YOUNGBLOOD *et al.*, 2009).

Esquema 1. Semirreações e respectivos potenciais eletroquímicos para clivagem da água em H₂ e O₂.



FONTE: O autor, 2019.

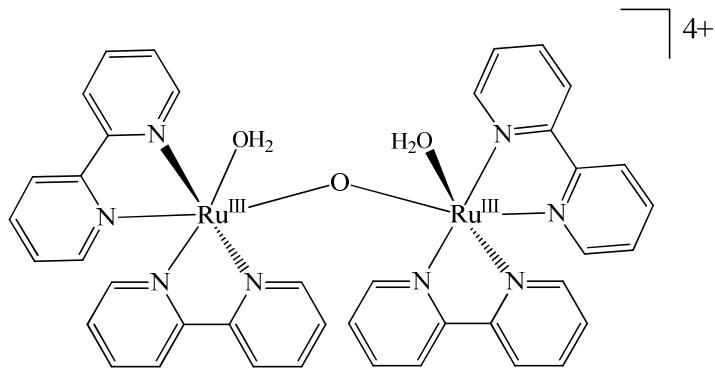
Termodinamicamente, a oxidação da água é um processo endergônico ($\Delta G^\circ = 4,92\text{ eV}$), envolvendo a transferência de quatro elétrons e quatro prótons, sendo que a reação deve ocorrer o mais próximo possível do potencial termodinâmico para maximizar a eficiência do processo. Dessa forma, a formação de intermediários radicalares, como o $\cdot OH$, deve ser evitada, já que a oxidação subsequente exige agentes oxidantes fortes ou sobrepotenciais altos ($E^\circ(\cdot OH/H_2O) = 2,31\text{ V}$) (MEYER, 1989; ALSTRUM-ACEVEDO *et al.*, 2005). Para evitar a formação de intermediários radicalares, é necessário um mecanismo no qual equivalentes redox sejam acumulados em um catalisador capaz de promover a formação da ligação O-O, liberar O₂ e ser regenerado ao final do ciclo catalítico. Nos organismos fotossintéticos, tal etapa ocorre no chamado Oxygen Evolving System (OEC), localizado no PS II. Um grande avanço no entendimento desse sistema foi dado com a determinação da estrutura cristalina do PS II por difratometria de raios-X de alta resolução (FERREIRA *et al.*, 2004; YANO *et al.*, 2006). Tal estudo revelou a composição e a organização em nível atômico do OEC, bem como do ambiente proteico ao seu redor. Com base nesses dados, diversos grupos têm proposto mecanismos para a foto-oxidação da água e a formação da ligação O=O (FERREIRA *et al.*, 2004; SHEVELA *et al.*, 2011; GAGLIARDI *et al.*, 2012; COX e MESSINGER, 2013; KREWALD *et al.*, 2013).

Quimicamente, o OEC é um cluster contendo quatro íons manganês(III) e um íon cálcio(II) ligados por pontes oxo. Na estrutura proposta por Ferreira et al., (FERREIRA *et al.*, 2004) três íons manganês e o íon cálcio formam um “cubo” de fórmula molecular Mn₃CaO₄, sendo que o quarto íon manganês está ligado ao oxigênio adjacente ao íon Ca²⁺. O cluster metálico é rodeado por uma série de resíduos de aminoácidos que atuam como ligantes para os centros metálicos e promovem ligações de hidrogênio, que atuam na desprotonação das moléculas de água. O mecanismo de oxidação envolve a acumulação de equivalentes redox por meio da oxidação sucessiva do cluster Mn₄Ca e etapas em que a transferência de elétrons está acoplada com a transferência de prótons. Esse processo evita a formação de intermediários instáveis e permite o acesso a espécies com estados de oxidação altos, que são

efetivamente os catalisadores da oxidação da água, fixação de nitrogênio e outras reações biológicas importantes (TOMMOS e BABCOCK, 1998; HUYNH e MEYER, 2007).

Com intuito em reproduzir a fotossíntese no meio artificial o primeiro catalisador homogêneo para oxidação da água foi descrito por Meyer e colaboradores em 1982. Trata-se do complexo *cis,cis*-[(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺, bpy = 2,2'-bipiridina, conhecido como “blue dimer” (GERSTEN *et al.*, 1982), Figura 3.

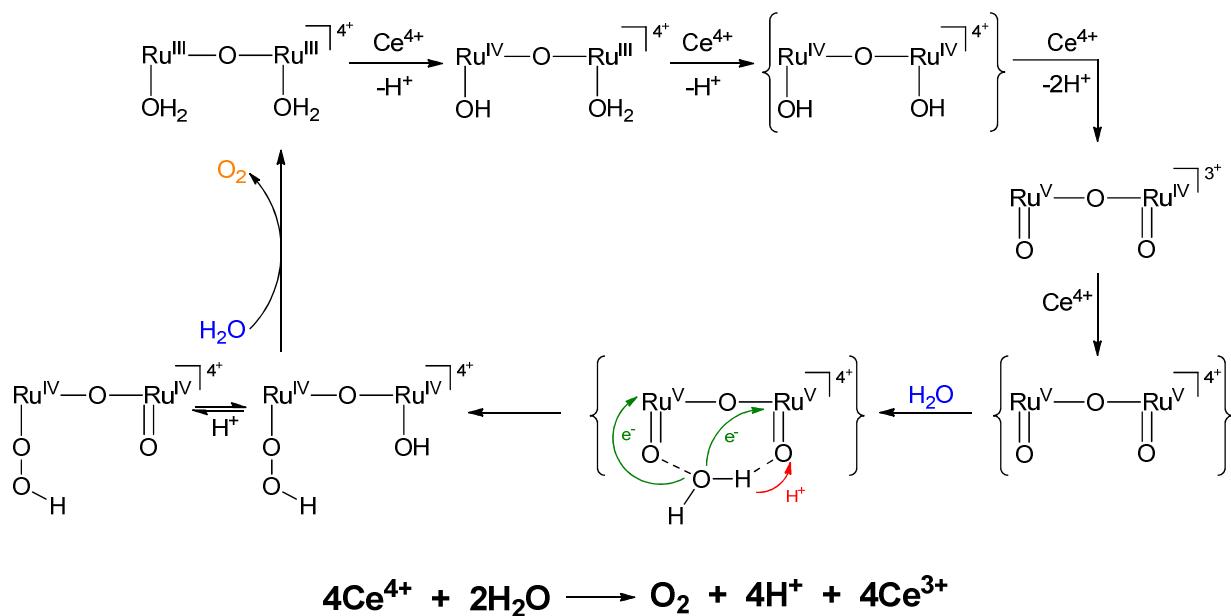
Figura 3. Complexo “blue dimer” – [(bpy)₂(H₂O)Ru^{III}ORu^{III}(OH₂)(bpy)₂]⁴⁺.



FONTE: O autor, 2019.

O mecanismo de reação do *blue dimer* foi amplamente estudado (CONCEPCION *et al.*, 2008a; LIU *et al.*, 2008; CAPE *et al.*, 2009) por meio de técnicas eletroquímicas ou pela adição de agentes oxidantes fortes, como o Ce(IV), $E^0(\text{Ce}^{\text{IV}/\text{III}}) = 1,7 \text{ V}$ a pH = 1,0. Da mesma forma que no OEC, os múltiplos equivalentes redox são formados a partir de transferências de elétrons acopladas com prótons, o que evita a formação de intermediários de alta energia. A oxidação dos centros metálicos de Ru(III)/Ru(IV) no *blue dimer* leva a um aumento da acidez dos prótons dos ligantes aquo, assim, as espécies com alto estado de oxidação, como $[(\text{bpy})_2(\text{O})\text{Ru}^{\text{V}}\text{ORu}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bpy})_2]^{3+}$ e $[(\text{bpy})_2(\text{O})\text{Ru}^{\text{V}}\text{ORu}^{\text{V}}(\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ existem como dioxo complexos e são termodinamicamente capazes de oxidar a água em uma ampla faixa de pH. Em um trabalho de revisão, Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2008) resumiram estudos sobre cinética, detecção espectroscópica dos intermediários, bem como dados sobre estudos de marcação isotópica que embasaram um mecanismo de oxidação da água pelo *blue dimer* apresentado no Esquema 2.

Esquema 2. Proposta de mecanismo para oxidação da água catalisada pelo “blue dimer”.



FONTE: Adaptado de Liu et al. (LIU *et al.*, 2008) e Yang et al. (YANG e BAIK, 2006).

Neste esquema, pode-se observar que $[(\text{bpy})_2(\text{O})\text{Ru}^{\text{V}}\text{ORu}^{\text{V}}(\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ é a espécie cataliticamente ativa e interage com a água por meio de ligações de hidrogênio com subsequente transferência de 2e^- e 1H^+ por meio do mecanismo MS-EPT (transferência de elétrons e prótons para múltiplos sítios), formando a ligação O-O. O ataque nucleofílico de uma segunda molécula de água ao centro metálico ligado ao grupo hidroperóxido leva à liberação de O_2 e à regeneração do catalisador. Nesse ponto observa-se a contribuição dos estudos realizados por Taube e Marcus para estabelecerem as bases para o entendimento dos mecanismos de transferência de elétrons no OEC no catalisador artificial *blue dimer*.

Inicialmente, se assumiu que nos catalisadores para oxidação da água era essencial a presença de pelo menos dois centros metálicos, de modo a possibilitar a acumulação de equivalentes redox necessários e também prover uma orientação geométrica mais favorável para a formação da ligação O-O. Ainda assim, em alguns estudos propôs-se que a oxidação da água catalisada pelo “blue dimer” ocorre em um único íon rutênio dentro do complexo binuclear (CONCEPCION *et al.*, 2009). Passou-se, então, a investigar a utilização de complexos mononucleares para catalisar a oxidação da água.

Nas últimas décadas, diversas espécies mononucleares foram relatadas como catalisadores para a oxidação de água, o que representa um dos maiores avanços recentes no campo, tanto do ponto de vista sintético quanto mecanicista. Em comparação com os complexos de rutênio multinucleares, os complexos mononucleares têm estruturas mais

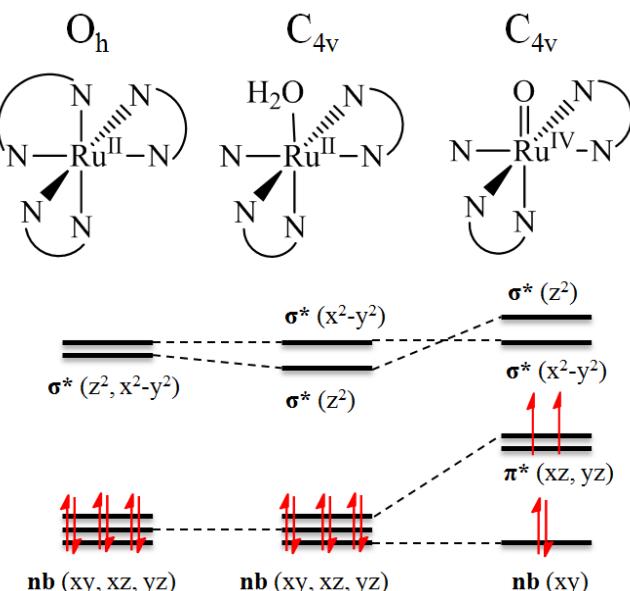
simples, propriedades espectroscópicas melhor definidas e maior facilidade de modulação dos ligantes. As características estruturais ou eletrônicas influenciam os múltiplos caminhos na via catalítica, assim, é preciso observar as propriedades dos metais e ligantes a serem escolhidos para formar o catalisador. Dessa forma, uma nova geração de catalisadores envolvendo complexos mononucleares de Ru(II) (CONCEPCION *et al.*, 2008a; b; RADARAM *et al.*, 2011; ROESER *et al.*, 2011; YAGI *et al.*, 2011; MAJI *et al.*, 2013), Mn(II) (BRUDVIG *et al.*, 1989; SPROVIERO *et al.*, 2008; BRIMBLECOMBE *et al.*, 2009), ou Ir(III) (FLAMIGNI *et al.*, 2008; MCDANIEL *et al.*, 2008; GUST *et al.*, 2009; YAGI *et al.*, 2009) foram descritos.

Concepcion e colaboradores descreveram uma série de aquo complexos de fórmula geral $[Ru^{II}(LLL)(LL)(OH_2)]^{2+}$, (LLL = ligante tridentado; LL = ligante bidentado) que apresentaram atividade catalítica frente à oxidação da água em diferentes condições de pH (CONCEPCION *et al.*, 2008b). O mecanismo de reação envolve uma série de transferências de prótons e elétrons para a geração de espécies como $[Ru^{IV}(LLL)(LL)(O_2)]^{2+}$ ou $[Ru^{V}(LLL)(LL)(O_2)]^{3+}$, termodinamicamente capazes de oxidar a água. Como esperado, os potenciais eletroquímicos e a estabilidade das espécies com alto estado de oxidação são fortemente influenciados pela capacidade π doadora do metal e π receptora dos ligantes.

Dentre os potenciais catalisadores de oxidação da água envolvendo íons metálicos, destaca-se os complexos de rutênio envolvem ligantes (poli)piridínicos, sendo que os de maior destaque contém também grupos carboxilatos (TONG, L. *et al.*, 2011; AN, J. *et al.*, 2012; DUAN, L. *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2014; SHAFFER, DAVID W, XIE, YAN e CONCEPCION, JAVIER J, 2017; SHAFFER, DAVID W, XIE, YAN, SZALDA, DAVID J, *et al.*, 2017). Os ligantes são escolhidos de acordo com alguns critérios como, a densidade eletrônica nos pontos de coordenação, rigidez estrutural e conjugações; como também o posicionamento dos grupos substituintes com diferentes efeitos estéricos e eletrônicos. O uso de ligantes polipiridínicos dá-se devido ao fato de o anel piridínico ser capaz de tolerar condições de oxidação severas. A coordenação de ligantes polipiridínicos ao íon metálico de rutênio(II) é bastante eficaz e conduz a uma grande energia de estabilização do campo de ligante. Assim, os complexos de centro metálico rutênio(II) ligado a piridinas possuem uma configuração eletrônica de baixo spin. Os ligantes polipiridínicos se ligam com rutênio por meio de sítios multidentados, resultando na formação de anéis quelatos. Estas multi-ligações juntam os ligantes fortemente ao metal e evitam processos de solvólise pela água sob condições ácidas ou alcalinas.

Tong e Thummel (TONG e THUMMEL, 2016) em seu trabalho compararam as propriedades observadas em complexos polipiridínicos de Ru(II) como catalisadores mononucleares para oxidação da água. Dentre essas características temos que o diagrama orbital molecular simplificado da fronteira de um complexo octaédrico de Ru(II) com seis ligantes piridínicos idênticos é mostrado no Esquema 3. A remoção de um elétron d do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) de tais complexos exige energia considerável. A oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, por exemplo, ocorre em $E_{1/2} (\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}) = 1,26 \text{ V}$ vs NHE (pH = 7) em água (JURIS *et al.*, 1988). Quando um dos ligantes piridínicos é trocado por uma molécula de água o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) é estabilizado, pois o ligante aquo é um doador σ mais fraco que a piridina. Entretanto, a mudança do ligante piridínico por água não influencia significativamente no orbital HOMO dos complexos de Ru(II). Assim o potencial redox dos complexos aquo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{2+}$ para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]^{3+}$ é de 1,04V vs NHE (pH = 7) e inferior ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (MOYER e MEYER, 1981; BINSTEAD e MEYER, 1987).

Esquema 3. Diagramas orbitais moleculares de fronteira esquemática para complexos de rutênio com um campo de ligante tetragonal.



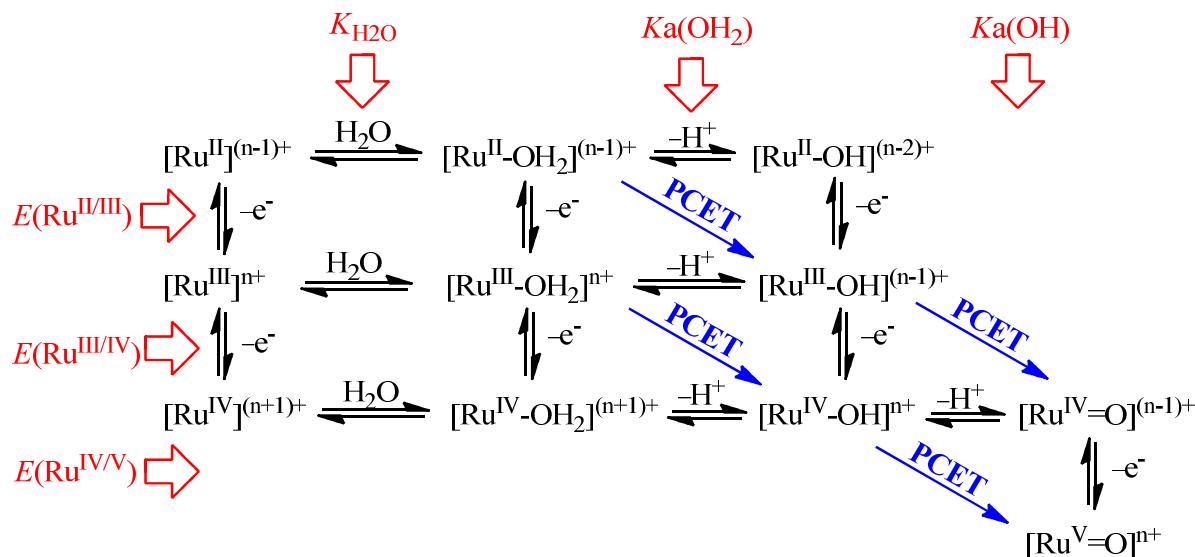
FONTE: Adaptado de (TONG e THUMMEL, 2016).

Além disso, Tong e Thummel relataram que o complexo com Ru^{III} é termodinamicamente mais acessível em pH mais alto, pois o estado trivalente é um ácido de Brønsted muito mais forte do que no estado divalente. As reações redox Ru^{II}-OH₂/Ru^{III}-OH e Ru^{III}-OH/Ru^{IV}=O ocorrem com via transferência de elétrons acoplada com prótons (PCET),

ou seja, seus potenciais redox mudam em função do pH. A ocorrência de PCETs evita o acúmulo de carga e permite a interação dos orbitais do metal rutênio (d_{xz} , d_{yz}) e os orbitais do ligante oxo p (p_x , p_y) que desestabilizam o HOMO combinando-se para formar a orbitais $d\pi$ - π e orbitais moleculares antiligantes (BETLEY *et al.*, 2008). Os orbitais π ligante do complexo $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{bpy})_2(\text{py})(\text{O})]^{2+}$ (não mostrados no Esquema 3) estão centrados no ligante oxo e têm energia mais baixa que o orbital não-ligante (xy), enquanto os orbitais π^* (HOMO, Esquema 3) estão centrados no metal e são mais elevados em energia. Com a espécie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ com configuração d^4 , os dois pares p_x e p_y do oxigênio são parcialmente deslocalizados no centro de rutênio. Enquanto isso, os orbitais d_{xz} e d_{yz} , que não se ligam antes da interação, deslocam-se parcialmente para o ligante oxo, levando a uma transferência de elétrons do rutênio para o oxigênio. A transferência eletrônica pode ocorrer tanto para o ligante polipiridínico ou para o ligante oxo.

A fase inicial em qualquer mecanismo de oxidação da água requer que a primeira molécula de água seja ativada por oxidação, resultando em um metal-oxo ou metal-hidroxi. Isso normalmente envolve várias etapas oxidativas (SHAFFER, DAVID W, XIE, YAN e CONCEPCION, JAVIER J, 2017). As oxidações de transferência de elétrons acoplada com prótons (PCET), envolvendo prótons da água ou da própria molécula do catalisador, servem para diminuir os potenciais de oxidação exigidos para formar a espécie metal-oxo. Uma visão genérica das vias de ativação da água oxidativa é mostrada no Esquema 4.

Esquema 4. Caminhos para a ativação oxidativa da água por catalisadores à base de rutênio.

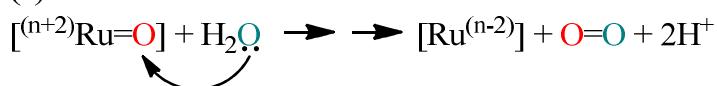


FONTE: Adaptado de (SHAFFER, DAVID W, XIE, YAN e CONCEPCION, JAVIER J, 2017).

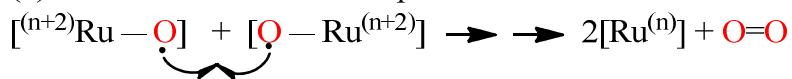
As espécies oxo de rutênio de alta valência (Ru^{IV} ou Ru^{V}) são postuladas como intermediários críticos que desencadeiam a formação da ligação $\text{O} = \text{O}$ e são estabilizadas pelos grupos carboxilatos presentes nos ligantes (poli)piridínicos. Com isso, existem dois mecanismos gerais para a formação da ligação $\text{O}=\text{O}$ mediada pelas espécies Ru-oxo, de acordo com a origem dos átomos de oxigênio. No mecanismo ácido-base (Esquema 5a), água ou hidróxido como uma base de Lewis atacam o grupo oxo terminal. No mecanismo de radical acoplado (Esquema 5b), duas espécies de Ru-oxo semelhantes a radicais se aproximam e se ligam (TONG e THUMMEL, 2016).

Esquema 5. Caminhos gerais de formação de ligações O-O mediadas por intermediários Ru-oxo.

(a) Mecanismo ácido-base



(b) Mecanismo de radical acoplado



FONTE: Adaptado de (TONG e THUMMEL, 2016).

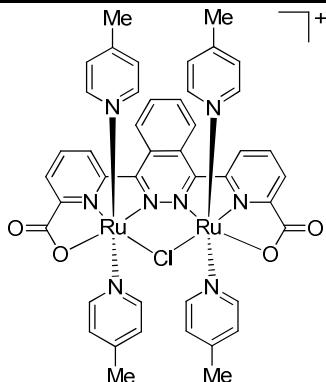
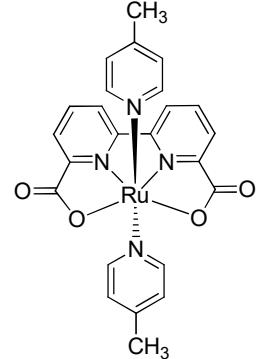
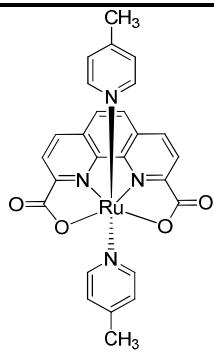
As duas vias de formação da ligação $\text{O}=\text{O}$ mostram diferentes ordens cinéticas e podem competir entre si. Esses intermediários Ru-oxo são essenciais na reação de catálise da água, no entanto, possuem tempo de vida muito curto na reação, o que os torna difíceis de serem observados experimentalmente.

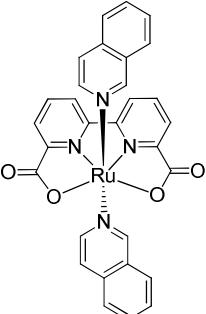
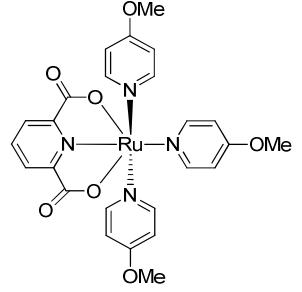
A maioria dos catalisadores de oxidação de água baseados em rutênio são complexos Ru(II) hexacoordenado com uma geometria pseudo-octaédrica, devido à alta estabilidade da configuração eletrônica d^6 para esses complexos. Vários grupos de pesquisa já descreveram uma série de catalisadores baseados em complexos de Ru(II) para a oxidação da água. Os catalisadores tem sua eficiência geralmente avaliada por três parâmetros, a saber: sobrepotencial para oxidação da água, Turn Over Number (TON), que expressa o número de mols de O_2 produzido por mol de catalisador e o Turn Over Frequency (TOF), que expressa o número de ciclos catalíticos por unidade de tempo. Um bom catalisador apresenta baixo sobrepotencial, é estável (alto TON) e tem alta atividade catalítica (alto TOF). Esses parâmetros são comparados aos valores na fotossíntese natural.

Dentre esses parâmetros os complexos com ligantes carboxilatos, doadores aniônicos, apresentam resultados de TOF e TON interessantes. Na tabela 1 são listados alguns resultados

sobre a atividade catalítica de compostos de Ru(II) com ligante ancilar carboxilato frente a oxidação da água.

Tabela 1. Atividade catalítica de alguns compostos de Ru(II) frente à oxidação da água.

Catalisador	TON	TOF ($\times 10^3 \text{ s}^{-1}$)	Oxidante	pH	Ref.
	10400	1200	Ce ^{IV}	1,0	(XU <i>et al.</i> , 2010)
	1200	4500	Ce ^{IV}	1,0	(TONG, LIANP <i>et al.</i> , 2011)
	336	92	Ce ^{IV}	1,0	(TONG, LIANP <i>et al.</i> , 2011)

 [Ru(bda)(isoq)₂]	8360	300000	Ce^{IV}	1,0	(DUAN, LELE <i>et al.</i> , 2012b)
 [Ru(pdc)(4-OMePy)₃]	560	290	Ce^{IV}	1,0	(AN, J. X. <i>et al.</i> , 2012)

4-OMePy = 4-metoxipiridina; bcppthz = 1,4-bis(6'-carboxi-pirid-2'-il)ftalazazina; pdc = ácido 2,6-piridildicarboxílico; bda = ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico; pda = ácido 1,10-fenantrolina-2,9-dicarboxílico; pic = 4-metilpiridina; isoq = isoquinolina.

Dentre os complexos listados na Tabela 1, destacam-se os trabalhos de Tong e Duan com complexos de Ru(II) contendo ligantes polipiridínicos carboxilatos e a pic como ligante ancilar (DUAN *et al.*, 2009; DUAN, LELE *et al.*, 2012b). Esses ligantes carboxilatos apresentaram maior estabilização dos estados de oxidação mais elevados dos complexos em comparação aos ligantes não carboxilatos. Os autores observaram que pequenas alterações no ligante polipiridínico ligado, por exemplo, a substituição do ligante bda por pda, altera o mecanismo de oxidação da água. Essa mudança no processo de oxidação da água conduzida por Ce^{IV} é influenciada pela rigidez do ligante polipiridínico. Na presença do complexo $[\text{Ru}(\text{bda})(\text{pic})_2]$ a evolução de O_2 a partir da água apresenta um mecanismo bimolecular enquanto que para o complexo $[\text{Ru}(\text{pda})(\text{pic})_2]$ o mecanismo é unimolecular (TONG, LIANPENG *et al.*, 2011).

A diferença no mecanismo de oxidação dos dois complexos é atribuída à maior rigidez do ligante pda. O complexo com o ligante bda apresentou melhor TON, mas perdeu sua atividade catalítica em cerca de cinco minutos. Já o complexo com o ligante pda foi estável por até seis horas nas mesmas condições experimentais. Esse estudo também indicou que os ligantes dicarboxilatos podem auxiliar o ataque nucleofílico da água em direção ao centro

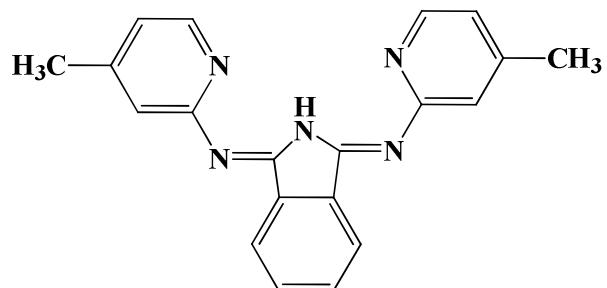
Ru^V=O, orientando a molécula de água e talvez até promovendo a clivagem heterolítica de uma ligação O-H.

Posteriormente, o mesmo grupo de pesquisa propôs o aumento do ligante ancilar, isto é, a substituição da 4-metilpiridina pela isoquinolina (isoq) (DUAN, LELE *et al.*, 2012b). A mudança na estrutura do ligante ancilar levou à uma atividade catalítica com TOF maior que 300 s⁻¹ e uma estabilidade alta nas condições reacionais (TON = 8360). O aumento da atividade catalítica devido à introdução do ligante isoquinolina é atribuído à formação de interações atrativas não covalentes entre anéis aromáticos de isoquinolinas ligadas a diferentes centros metálicos. Essas interações diminuem a energia de ativação para o acoplamento entre duas espécies, favorecendo o mecanismo binuclear para evolução de O₂.

Além da oxidação da água, avanços na ciência têm contribuído para o desenvolvimento de catalisadores para oxidação de compostos orgânicos. Como a energia de dissociação da ligação O-H da água é maior que todas as energias de dissociação da ligação C-H, assim é tipicamente mais fácil oxidar um composto orgânico do que a água.

A oxidação de álcoois é uma reação de considerável importância. O uso de complexos de rutênio com o ligante 4'-metilisoindolina (4'-MeLH), Figura 4, como (foto)catalisadores nesse tipo de reação foi realizado por Gagne e Marks (GAGNE e MARKS, 1984).

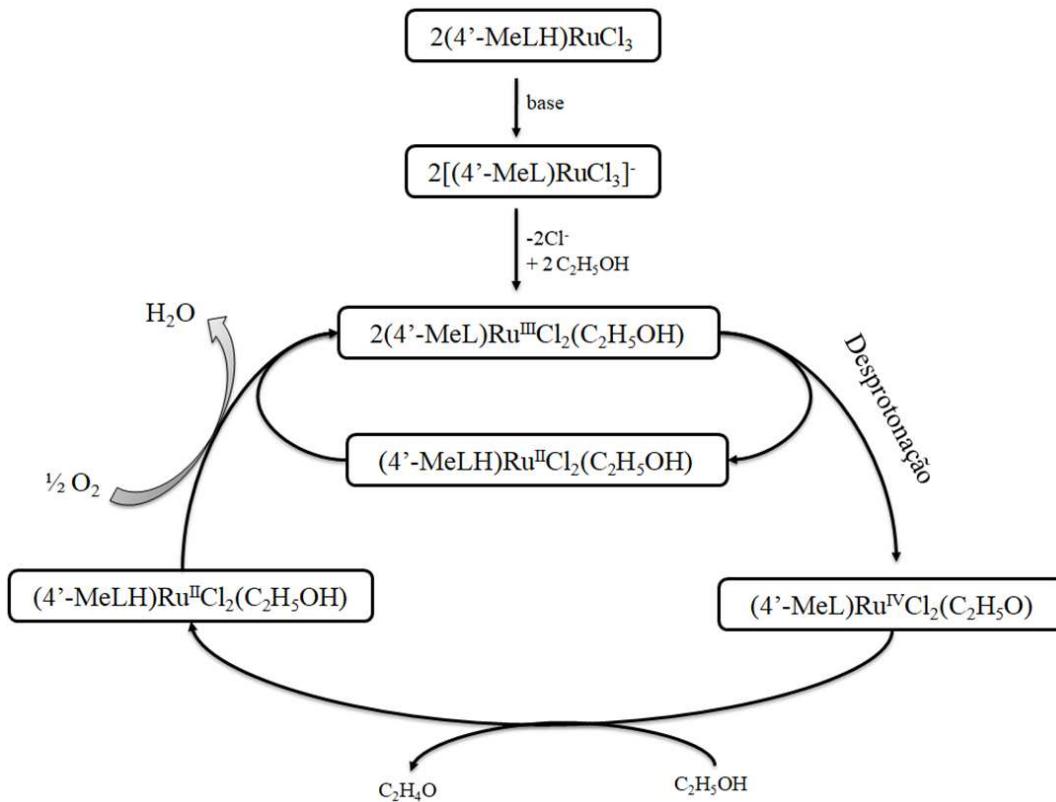
Figura 4. Ligante 4'-metilisoindolina.



FONTE: Adaptado (GAGNE e MARKS, 1984).

Os pesquisadores estudaram a oxidação eletrocatalítica de álcoois. Nessa reação foi observado a oxidação do ligante álcool coordenado ao centro metálico de Ru(III) de forma suave. O estudo do mecanismo indica a formação de um intermediário envolvendo o centro Ru(IV), Figura 5.

Figura 5. Esquema de oxidação eletrocatalítica de álcoois.

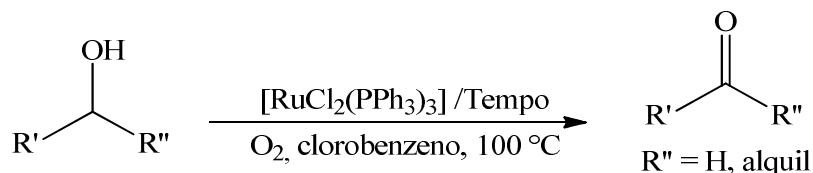


FONTE: Adaptado (GAGNE e MARKS, 1984).

A oxidação de álcoois a aldeídos ou cetonas constitui uma das transformações importantes em sínteses orgânicas (HUDLICKY *et al.*, 1990; MA e BOBBITT, 1991; LEY *et al.*, 1994). As reações de álcoois em sua maioria envolvem o uso de oxidantes fortes e, portanto, geram grande quantidade de subprodutos (TOJO e FERNÁNDEZ, 2006). Como uma alternativa a tais procedimentos reacionais, o uso de O_2 como oxidante é de suma importância e desejável em sínteses orgânicas a partir da perspectiva ecológica e econômica. Essas reações de oxidação de álcoois que empregam O_2 são escassas em catálise homogênea e a eficácia de tais sistemas tem sido baixa de acordo com o composto a ser oxidado. Dentre as soluções para a oxidação de compostos orgânicos está o uso de catalisadores baseados em complexos de rutênio(IV) os quais permitem a oxidação suave de uma ampla variedade de álcoois com oxigênio molecular como o oxidante primário e geração de água como único subproduto (SHELDON *et al.*, 2000; SHELDON *et al.*, 2002; SCHULTZ e SIGMAN, 2006; PARMEGGIANI e CARDONA, 2012). O estudo de tais reações podem ainda contribuir para o entendimento dos caminhos de desativação de (foto)catalisadores para oxidação da água, já que a oxidação parcial de ligantes é observada nos ensaios experimentais.

Precedentes para a oxidação de álcoois em meio aeróbio e catalisada por complexos de rutênio existem, mas são extremamente específicos (BÄCKVALL *et al.*, 1991; DIJKSMAN *et al.*, 2001; CSJERNYIK *et al.*, 2002; JI *et al.*, 2007; MIZOGUCHI *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2011). Um exemplo foi relatado por Sheldon e colaboradores (SHELDON *et al.*, 2000) com o complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, (PPh_3 = trifenilfosfina) que se apresentou eficiente na oxidação de vários álcoois em condições e solventes adequados, Esquema 6.

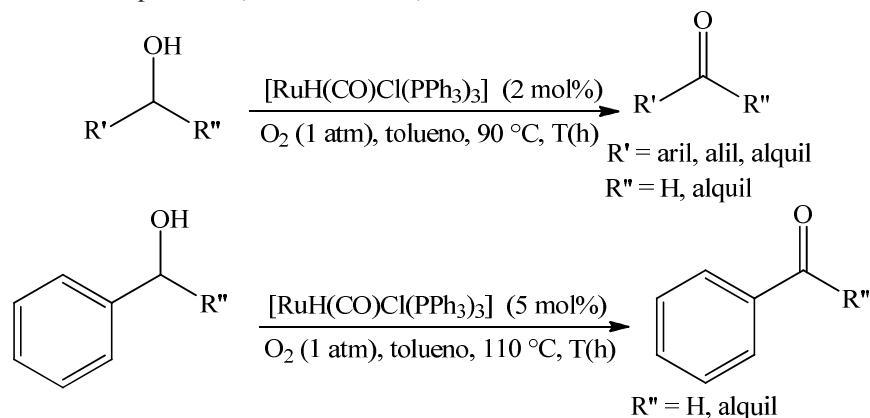
Esquema 6. Atividade catalítica do complexo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ frente à oxidação de álcoois.



FONTE: Adaptado de Sheldon *et al.* (SHELDON *et al.*, 2000).

Posteriormente Ray e colaboradores (RAY *et al.*, 2016) relataram o complexo de rutênio $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ para a oxidação de álcoois variando algumas propriedades, como solvente, reagente gasoso e temperatura. Mais importante, um alto grau de seletividade durante a oxidação do álcool foi previsto para configurações complexas. Os parâmetros gerais de reação nos quais foi observado maior rendimento nas condições estudadas estão representados no Esquema 7.

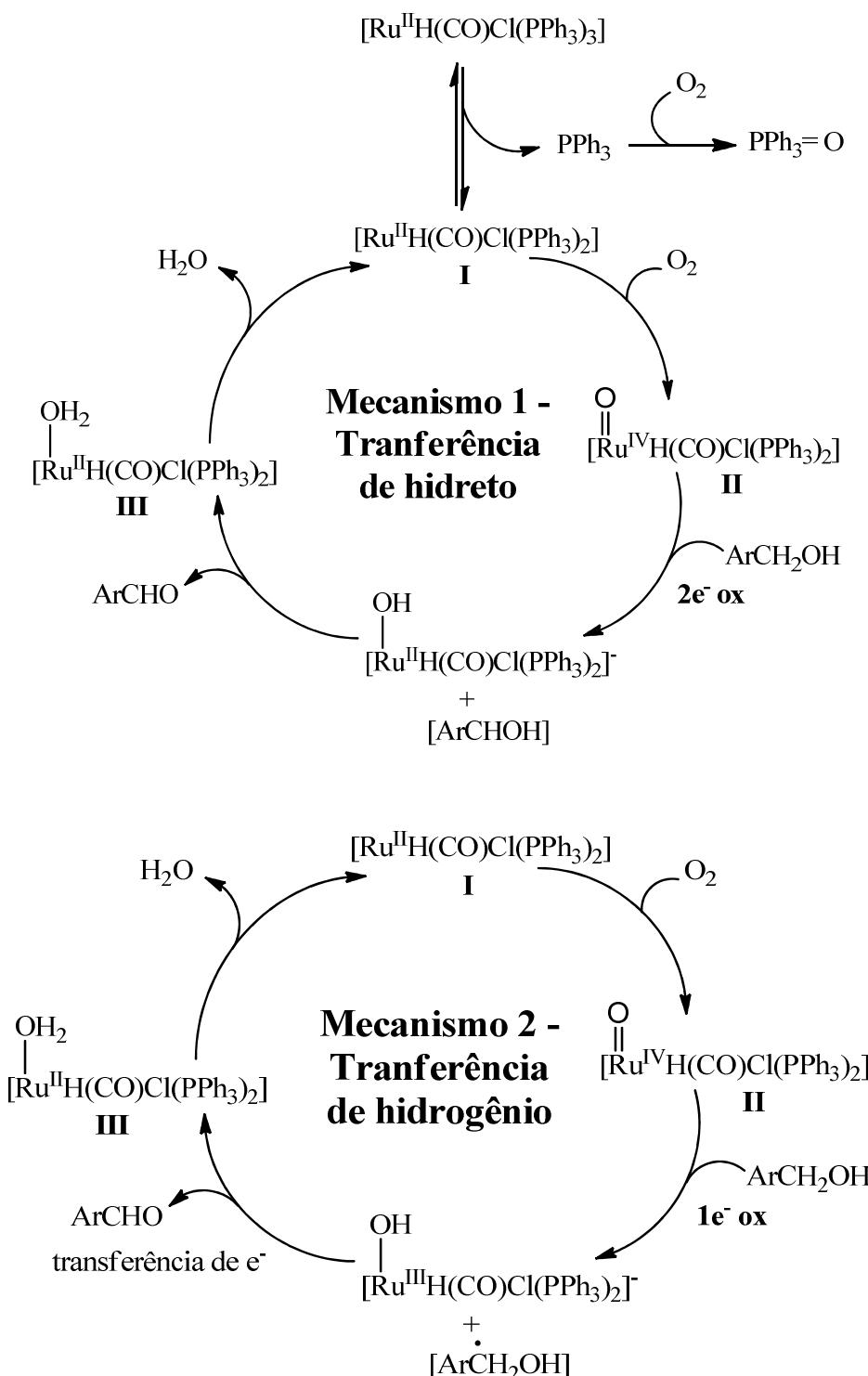
Esquema 7. Oxidação aeróbica catalisada por complexo de rutênio de álcoois “primários” e “secundários” usando O_2 como o oxidante primário (livre de aditivos).



FONTE: Adaptado de Ray *et al.* (RAY *et al.*, 2016).

Com base em observações experimentais, incluindo estudos cinéticos, os autores propuseram duas vias mecanísticas para a oxidação de álcoois catalisados pelo complexo $[\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ e oxigênio molecular, Esquema 8.

Esquema 8. Caminhos mecanísticos propostos para a oxidação do álcool catalisado por rutênio.



Fonte: Adaptado de Ray et al. (RAY *et al.*, 2016).

Os dois mecanismos envolvem a dissociação inicial de um ligante PPh_3 formando um complexo pentacoordenado, **I**. Isso ocorre antes de qualquer produção significativa de aldeído

ou cetona. O complexo **I** reage com oxigênio para gerar um complexo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, **II**. Posteriormente, um dos caminhos possíveis é a transferência de hidreto do álcool na etapa lenta, resultando em uma redução de 2e^- do centro metálico ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$) para formar um intermediário, seguido por uma transferência rápida de prótons na etapa subsequente. Outro caminho é uma transferência de átomos de hidrogênio na etapa lenta, levando ao intermediário $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$, e uma rápida transferência sequencial de elétrons e prótons de esfera externa. Entre os dois mecanismos, o estudo concluiu que o caminho em que há formação de radical livre, mecanismo **2**, é o menos provável. No entanto, o papel do hidreto no metal não pode ser completamente descartado sob as condições estudadas.

A oxidação de álcoois utilizando como catalisador complexos de rutênio é uma ferramenta promissora pela versatilidade sintética desses compostos e a oxidação seletiva em processos homogêneos. No trabalho de Ohzu *et al.* (OHZU *et al.*, 2012) foram sintetizados aquo complexos de rutênio para a oxidação de álcoois usando $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$ como oxidante. Na tabela 2 é apresentado os valores de TON e eficiência de na oxidação de alguns álcoois por um complexo de rutênio aquo com ligante carboxilato.

Tabela 2. Números de turnover e a eficiência de reações de oxidação de álcoois por complexo de rutênio como catalisador^a.

	Substrato	Produto	Catalisador	TON (eficiência %)
1				100 (100)
2				98 (98)

3			96 (96)
4			91 (91)
5			88 (88)
6			47 (94)
7			98 (98)
8	<chem>CH3OH</chem>	<chem>HCHO</chem>	23 (23)

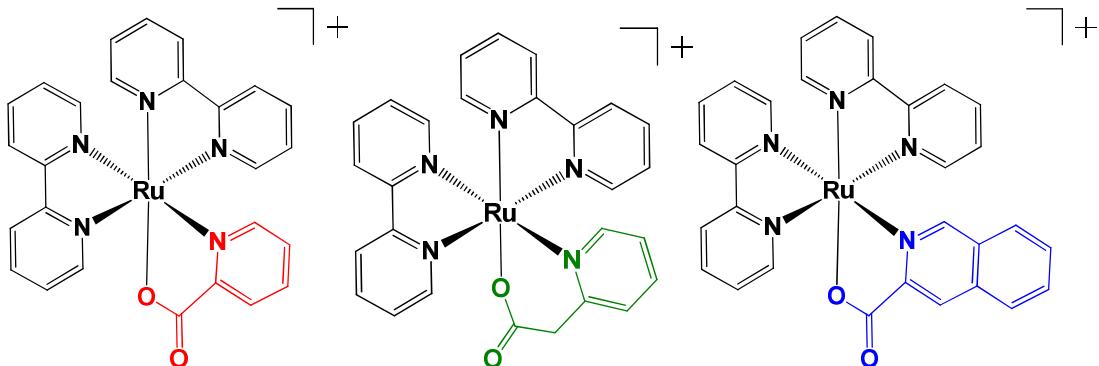
^a[Substrato] = 0,1 mol.L⁻¹, (NH₄)₂[Ce^{IV}(NO₃)₆] = 0,2 mol.L⁻¹, [catalisador] = 1 µmol.L⁻¹. Eficiência (%) = [produto] x n[(NH₄)₂[Ce^{IV}(NO₃)₆]] (n: número de elétrons relatados na oxidação).

No caso da oxidação de derivados de álcool benzílico, ocorreu a oxidação de dois elétrons para dar os correspondentes aldeídos para álcoois primários (1-4) e cetona para um álcool secundário (5). No caso do 1-propanol (6), o substrato foi submetido à oxidação de quatro elétrons para produzir ácido propanóico e o 2-propanol (7) foi convertido em acetona via oxidação de dois elétrons. O metanol (8) com uma energia de dissociação de ligação C-H de 96,0 kcal/mol (401,7 kJ/mol) (LUO, 2002) pode ser oxidado para formar formaldeído por meio da oxidação de dois elétrons.

Tem-se, portanto que o papel de complexos de Ru(II) como catalisadores em reações de transferência eletrônica desperta grande interesse científico e tecnológico. A possibilidade de modulação da reatividade a partir da escolha de ligantes torna o estudo da reatividade desses complexos bastante interessantes para o desenvolvimento de novos catalisadores para a redução de CO₂, oxidação de compostos orgânicos e na evolução de O₂ pela reação de oxidação da água. Nesse trabalho foram realizadas sínteses dos complexos de Ru(II),

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$, Figura 6, em que $\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina, $\text{pirc} = 2\text{-piridilcarboxilato}$, $\text{acpy} = 2\text{-piridilacetato}$ e $\text{qui} = 2\text{-quinolilcarboxilato}$. Esses complexos de Ru(II) foram investigados quanto à influência no aumento da cadeia nos ligantes carboxilatos na reatividade dos complexos frente ao oxigênio molecular.

Figura 6. Representação estrutural dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$.



FONTE: O autor, 2019.

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar complexos de Ru(II) e caracterizá-los quanto suas propriedades espectroscópicas e espectrométricas. Além disso, estudar a reatividade dos complexos com oxigênio molecular.

Neste contexto, buscou-se também a avaliação da influência dos ligantes carboxilatos ligados ao íon Ru(II) nas propriedades eletroquímicas bem como a elucidação de uma proposta de mecanismo da oxidação por meio de experimentos e cálculos teóricos. Para isso, fez-se uso das técnicas de UV-Vis, espectrometria de massas e espectroscopia de RMN ^1H para monitorar os caminhos da reação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação e purificação dos compostos e materiais

3.1.1. Preparação do complexo *cis*-diclorobis(2,2'-bipiridina)rutênio(II)dihidratado - *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O

O composto foi sintetizado conforme o procedimento descrito anteriormente (SULLIVAN *et al.*, 1978). Em um balão foram misturados 0,602 g (2,3 mmol) do [RuCl₃].3H₂O (Aldrich), 0,775 g (4,6 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina (Aldrich) e 1,083 g (25,5 mmol) de LiCl e dissolvido em 15 mL de dimetilformamida (Vetec). A mistura foi mantida sob refluxo por 9 horas em atmosfera de argônio e monitorada por TLC. Observou-se a formação de uma solução esverdeada que, após o resfriamento, foi adicionado 20 mL de acetona:água deionizada(1:1) e deixada na geladeira em repouso por uma noite. O sólido verde foi separado por filtração, lavado com água gelada e éter etílico (Vetec) e seco sob pressão reduzida. O sólido foi recristalizado por meio da dissolução em acetona:água(1:1) e lavou o precipitado com acetona e água gelada. Obtiveram-se 0,843 g (1,74 mmol) do produto, o que corresponde a um rendimento de 68%.

Os resultados da análise elementar para C₂₀H₁₆Cl₂N₄Ru•LiCl •2H₂O foram: *calculado* C, 42,66%; N, 9,95%; H, 3,55%; *obtido* C, 42,93%; N, 10,00%; H, 3,50%.

3.1.1. Preparação do complexo hexafluorofosfato de (2-piridilcarboxilato)bis(2,2'-bipiridina)rutênio(II) - [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆

O complexo foi preparado utilizando procedimento similar ao descrito anteriormente (NORRBY *et al.*, 1997). Em um balão, foram suspensos 0,100 g (0,17 mmol) do complexo *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O com 0,035 g (0,29 mmol) do ligante Hpirc e 0,03mL de trietilamina em 15 mL de metanol(Vetec):água(1:1). A mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por 2 horas. Depois, evaporou-se a solução até metade do seu volume inicial e adicionou-se NH₄PF₆ até turvar. A solução foi então deixada em repouso na geladeira por uma noite e o produto foi recolhido por filtração e lavado com éter e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,108 g (0,16 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 93%.

Os resultados da análise elementar para C₂₆H₂₀O₂N₅PF₆Ru foram: *calculado* C, 45,89%; N, 10,29%; H, 2,96%; *obtido* C, 45,70%; N, 10,37%; H, 2,81%. *m*⁺/*z* calculado para

$C_{26}H_{20}O_2N_5Ru$ igual a 536,0660 (100%); encontrado igual a 536,0655 (100%). RMN 1H ((CD₃)₂CO δ / ppm): 8,92 (d, 1H); 8,75 (d, 2H); 8,68 (t, 2H); 8,14 (m, 5H); 8,00 (m, 3H); 7,82 (m, 2H); 7,72 (d, 1H); 7,62 (t, 1H); 7,47 (t, 1H); 7,42 (dd, 2H).

3.1.2. Preparação do complexo hexafluorofosfato de (2-piridilacetato)bis(2,2'-bipiridina)rutênio(II) - [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆

O complexo foi preparado por meio de adaptações do procedimento descrito anteriormente (NORRBY *et al.*, 1997). Em um balão foram suspensos 0,163 g (0,34 mmol) do complexo *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] \cdot 2H₂O com 0,087 g (0,50 mmol) do ligante Hacpy e 0,07 mL de trietilamina em 20 mL de metanol(Vetec):água(1:1) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por quatro horas. Depois, evaporou-se a solução até metade do seu volume inicial e adicionou solução diluída de ácido nítrico e NH₄PF₆ até turvar. A solução foi deixada em repouso na geladeira por uma noite e o produto recolhido por filtração e lavado com éter e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,223 g (0,32 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 94%.

Os resultados da análise elementar para $C_{27}H_{22}O_2N_5PF_6Ru\cdot4H_2O$ foram: *calculado* C, 41,54%; N, 8,97%; H, 3,62%; *obtido* C, 41,98%; N, 8,94%; H, 2,75%. m^+/z calculado para $C_{27}H_{22}O_2N_5Ru$ igual a 550,0817 (100%); encontrado igual a 550,0812 (100%). RMN 1H ((CD₃)₂CO δ / ppm): 8,99 (t, 2H); 8,87 (d, 1H); 8,77 (t, 2H); 8,64 (d, 1H); 8,28 (t, 2H); 8,00 (m, 2H); 7,92 (d, 1H); 7,88 (t, 1H); 7,80 (m, 2H); 7,67 (d, 1H); 7,60 (d, 1H); 7,36 (m, 3H); 7,12 (t, 1H); 4,20 (d, 1H); 4,04 (d, 1H).

3.1.3. Preparação do complexo hexafluorofosfato de (2-quinolilcarboxilato)bis(2,2'-bipiridina)rutênio(II) - [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆

O procedimento para síntese do complexo foi realizado com adaptações do descrito anteriormente (NORRBY *et al.*, 1997). Em um balão foram suspensos 0,100 g (0,20 mmol) do complexo *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] \cdot 2H₂O com 0,058 g (0,34 mmol) do ligante Hqui e 0,04 mL de trietilamina em 15 mL de metanol(Vetec):água (1:1) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera inerte por quatro horas. Depois, evaporou-se a solução até metade do seu volume inicial e adicionou solução diluída de ácido nítrico e NH₄PF₆ até turvar. Depois a solução foi deixada na geladeira por uma noite e o produto foi recolhido por filtração e lavado com éter e

seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,115 g (0,16 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 78%.

Os resultados da análise elementar para $C_{30}H_{22}O_2N_5PF_6Ru$ foram: *calculado* C, 49,32%; N, 9,59%; H, 3,04%; *obtido* C, 49,42%; N, 9,52%; H, 3,14%. m^+/z calculado para $C_{30}H_{22}O_2N_5Ru$ igual a 586,0817 (100%); encontrado igual a 586,0812 (100%). RMN ^1H ((CD₃)₂CO δ / ppm): 8,83 (d, 1H); 8,78 (d, 1H); 8,69 (dd, 2H); 8,65 (d, 1H); 8,59 (d, 1H); 8,34 (d, 1H); 8,28 (m, 2H); 8,16 (t, 1H); 8,09 (m, 3H); 8,03 (m, 1H); 7,76 (t, 1H); 7,69 (d, 1H); 7,64 (t, 1H); 7,51 (m, 2H); 7,37 (t, 2H); 7,19 (d, 1H).

3.1.4. Isolamento do produto hexafluorofosfato de (α -oxo-2-piridilacetato)bis(2,2'-bipiridina)rutênio(II) - [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆ da reação do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]²⁺ com oxigênio molecular

Foram pesados 0,300 g (0,43 mmol) do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆ anteriormente preparado foram dissolvidos em 20 mL de acetona(Aldrich):água (1:1) e a mistura foi mantida sob agitação e atmosfera de oxigênio por 50 horas. Depois, evaporou-se a acetona da solução. A solução foi deixada em repouso por 20 minutos e o produto foi recolhido por filtração e lavado com água e éter e seco sob pressão reduzida. Obtiveram-se 0,276 g (0,39 mmol) de produto, correspondendo a um rendimento de 90%.

O resultado da análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear foi: RMN ^1H ((CD₃)₂CO δ / ppm): 8,92 (d, 1H); 8,76 (d, 2H); 8,69 (t, 2H); 8,14 (m, 5H); 8,00 (m, 3H); 7,83 (m, 2H); 7,72 (d, 1H); 7,63 (t, 1H); 7,47(t, 1H); 7,40 (dd, 2H).

3.2.Aparelhagem e técnicas experimentais

3.2.1. Determinação dos espectros de absorção teóricos e cálculos da energia de reação na oxidação do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆

Em todos os cálculos feitos pelo prof. Dr. Antonio Eduardo foram usados o funcional Minnesota 2006 (M06) (ZHAO e TRUHLAR, 2008) da Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os espectros de absorção eletrônica foram simulados a partir das estruturas otimizadas, empregando a abordagem dependente do tempo (TD-DFT) da mesma teoria, usando para tal os sessenta primeiros estados excitados singuleto. Em todos os casos, os

elementos foram descritos usando a base atômica relativística TZP-DKH (MARTINS *et al.*, 2015). A partir dos cálculos referentes às frequências vibracionais desses complexos foi possível acessar dados relativos a parâmetros termodinâmicos dos complexos. Cálculos de caminho de reação visando descrever o estado de transição relativo à transformação observada foram feitos empregando um conjunto de bases atômicas mais simples (CEP-31G) (STEVENS *et al.*, 1992) em combinação com o funcional empregado anteriormente. Para todos os cálculos empregou-se o pacote computacional Gaussian09. Todos os cálculos foram efetuados considerando um contínuo dielétrico gerado pelo modelo IEFPCM (TOMASI *et al.*, 2005), com características inerentes ao diclorometano.

Os cálculos da reação de oxidação foram realizados pelo Dr. Mehmed Zahid Ertem utilizando o def2-TZVPP para o rutênio e def2-TZVP para C, H, N e O. Os valores de ΔG foram obtidos em kcal/mol e kJ/mol e a estrutura do complexo foi obtido pelo software Gaussian16, Revision A03.

3.2.2. Cromatografia de camada delgada – TLC

O acompanhamento das sínteses dos complexos de Ru(II) foi realizado por meio de cromatografia de camada delgada, TLC. As amostras foram aplicadas sobre placas cromatográficas de sílica gel (Aldrich) que contêm um indicador luminescente frente à luz UV. Como fase móvel, utilizou-se etanol saturado com NaCl. A visualização dos pontos cromatográficos foi feita em uma câmara escura (Spectroline modelo CM-10A) com iluminação UV a 254 ou 365 nm.

3.2.3. Análise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas no laboratório Multiusuário do IQ-UFU em um analisador elementar CHNS/O modelo 2400 (Perkin-Elmer).

3.2.4. Espectrometria de massas

Os espectros de massas foram realizados em um espectrômetro de massas de alta resolução QTOF, marca Agilent®, modelo 6520 B, com fonte de ionização por electrospray no Laboratório de Nanobiotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia (IBTC-UFU).

As amostras foram solubilizadas em metanol/água (4:1) e introduzidas utilizando seringa (100,0 μL), adaptada a uma bomba de infusão direta com fluxo de 200,0 $\mu\text{L h}^{-1}$. A ionização foi realizada com gás nebulizante a 20 psi, o gás seco aquecido a 200 °C com fluxo de 8,0 L min^{-1} e no capilar foi aplicado 4,5 KV. Os dados foram adquiridos nos modos positivo e negativo. Os valores de massa calculados para o íon complexo carregado foi obtido usando o programa ChemDraw Ultra 12,0.

3.2.5. Espectros de absorção na região do visível e do ultravioleta – UV-Vis

As medidas de absorção na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2501 BC. Foram empregadas cubetas retangulares de quartzo de caminho óptico igual a 1,000 ou 0,100 cm.

3.2.6. Espectros na região do infravermelho - FT-IR

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, com 16 acumulações na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

3.2.7. Ressonância magnética nuclear de ^1H – RMN ^1H

Os espectros foram obtidos utilizando um espetrômetro Ascend 400 Avance III HD de 400 MHz (Bruker), no laboratório Multusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU). As amostras foram dissolvidas em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (Sigma-Aldrich) e os picos característicos do solvente foram utilizados como padrões internos.

3.2.8. Voltametria cíclica e de pulso diferencial

Os voltamogramas cílicos e de pulso diferencial foram realizados utilizando um potenciómetro modelo PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Para isso, foi utilizado uma cela

eletroquímica contendo três eletrodos: como eletrodo de trabalho que foi empregado um disco de carbono vítreo, como contra eletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência foi utilizado o Ag/AgCl (3 mol L⁻¹ KCl). O meio utilizado foi acetonitrila anidra ou diclorometano anidro (Sigma-Aldrich) e TBAPF₆ (hexafluorofosfato de tetrabutilamônio) (Sigma-Aldrich) 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio durante toda a análise.

3.2.9. Difração de monocrystal por raios X

A coleta de dados de difração de raios X foi realizada em difratômetro BRUKER APEX II Duo, equipado com sistema OXFORD de baixa temperatura, instalado no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, e analisados em parceria com o prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Foi utilizada radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) com monocromador de grafite. Foram aplicados procedimentos padronizados para a redução dos dados e correção de absorção.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos com o programa SHELXS-97 (SHELDRICK, 2008). Os modelos foram refinados pelo método dos mínimos quadrados, usando matriz completa, através do programa SHELXL-2013 (SHELDRICK, 2008). As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas em posições idealizadas, sendo tratados com a opção “riding model” do programa SHELXL-2013.

Os programas ORTEP-3 (FARRUGIA, 1997) e POV-Ray (MACRAE *et al.*, 2006) foram utilizados para análise e elaboração das representações gráficas das estruturas.

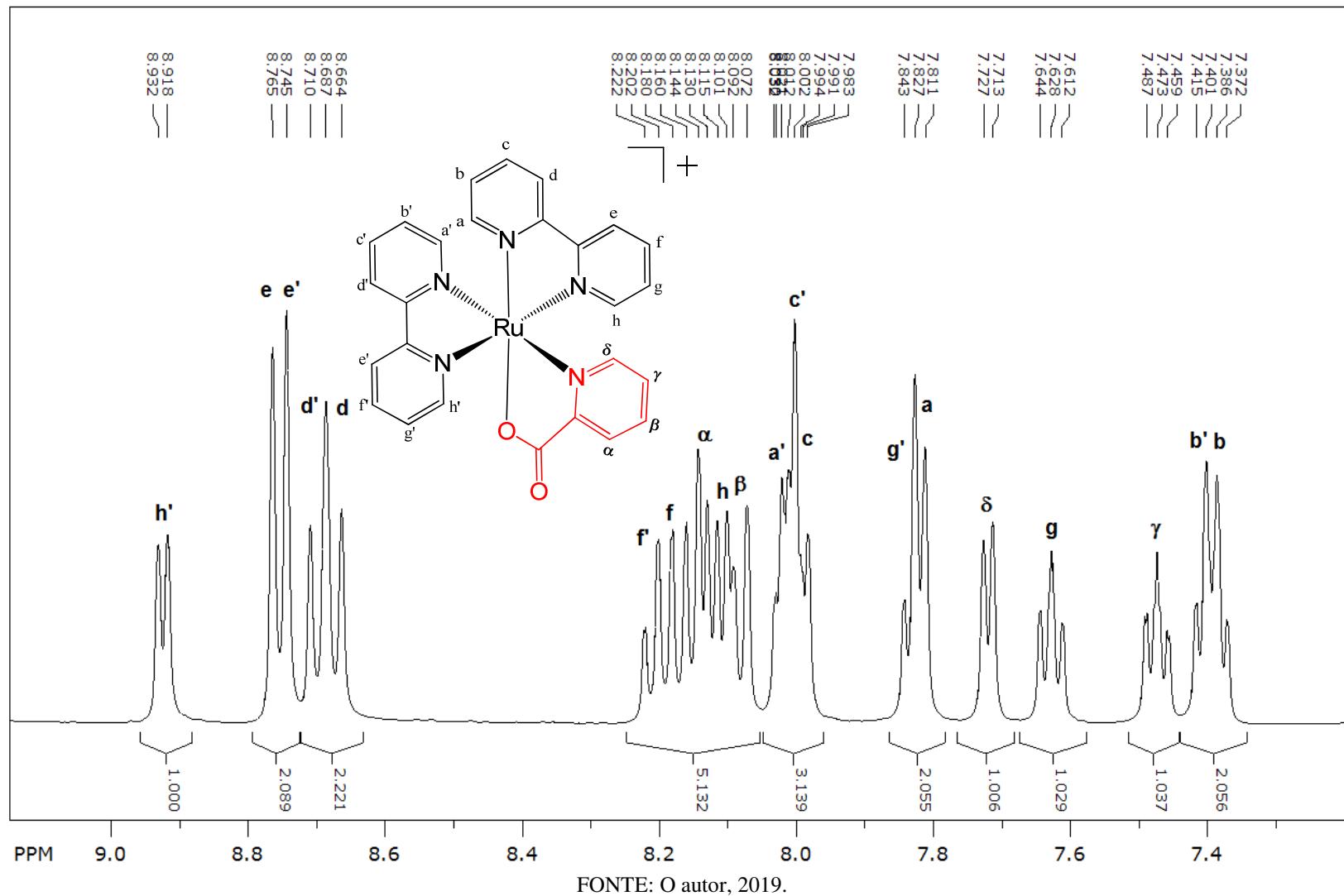
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Propriedades espectrais dos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺, [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ e [Ru(bpy)₂(qui)]⁺

Os complexos sintetizados foram caracterizados por várias técnicas espectroscópicas como RMN, UV-Visível, absorção de raios-X e eletroquímicas, tendo como composto referência o complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ já descrito na literatura (NORRBY *et al.*, 1997). Esse complexo foi analisado como base para entendimento dos complexos [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆ e [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆. A determinação da pureza e da estrutura dos complexos foram feita a partir de espectrometria de massas, análise elementar (C, H e N) e

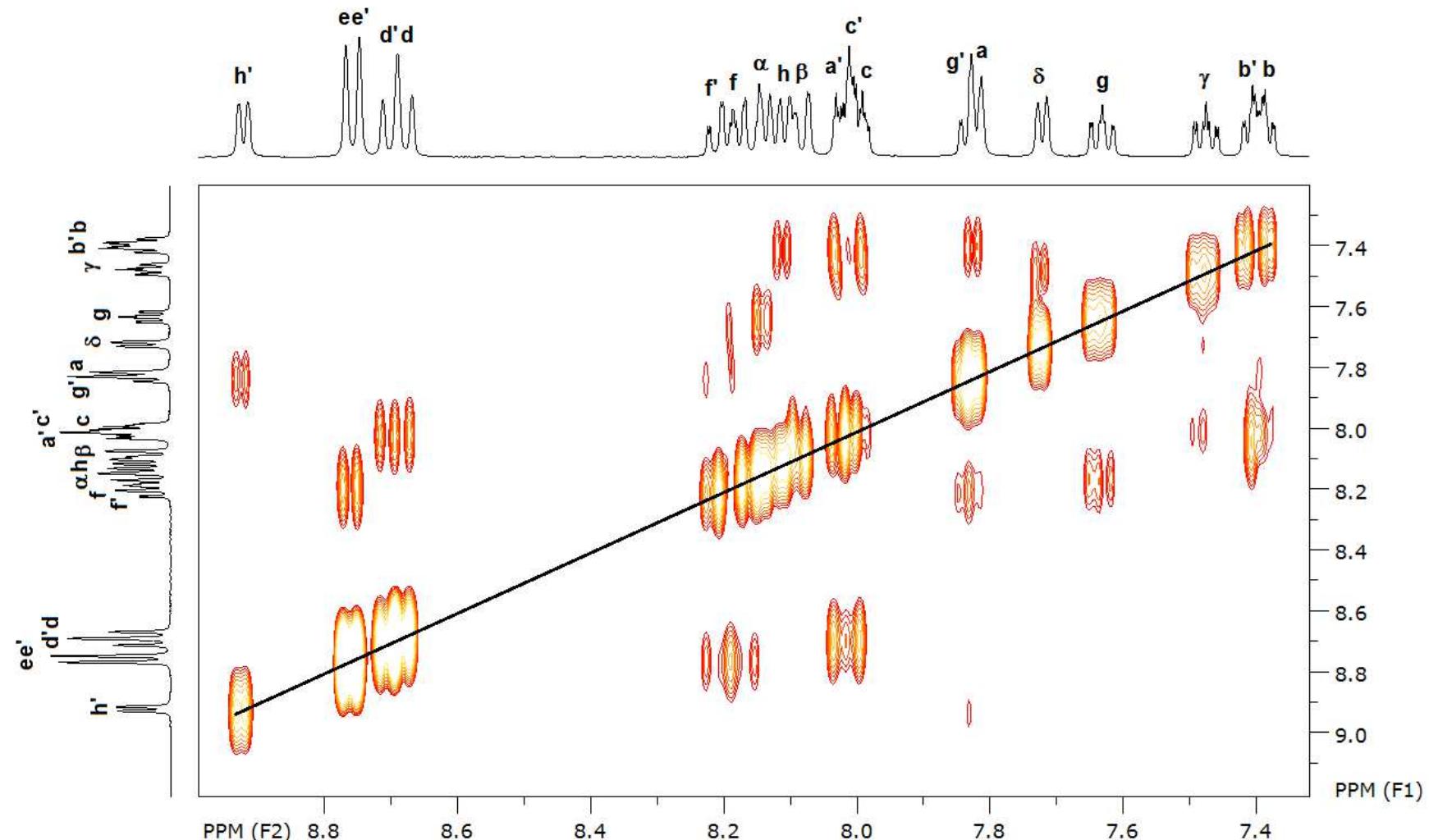
por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN ^1H . Na espectrometria de massas obtiveram-se os valores de m^+/z (100%) de 536,0655, 550,0812 e 586,0812 para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$, respectivamente, o que junto com o padrão isotópico (apêndice B) comprovam a pureza dos compostos. Os espectros de RMN ^1H para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ estão apresentados nas Figura 7, 9 e 11, respectivamente. Para a atribuição dos picos nos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ foram usados os espectros de RMN do tipo COSY com acoplamento H-H, Figura 8, 10, 10a e 12 respectivamente. Os sinais foram comparados com os espectros dos ligantes livres, apêndice A, e também com os de compostos similares (NORRBY *et al.*, 1997). Os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ estão apresentados na Tabela 3 juntamente com a atribuição dos sinais.

Figura 7. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$; 400 MHz.



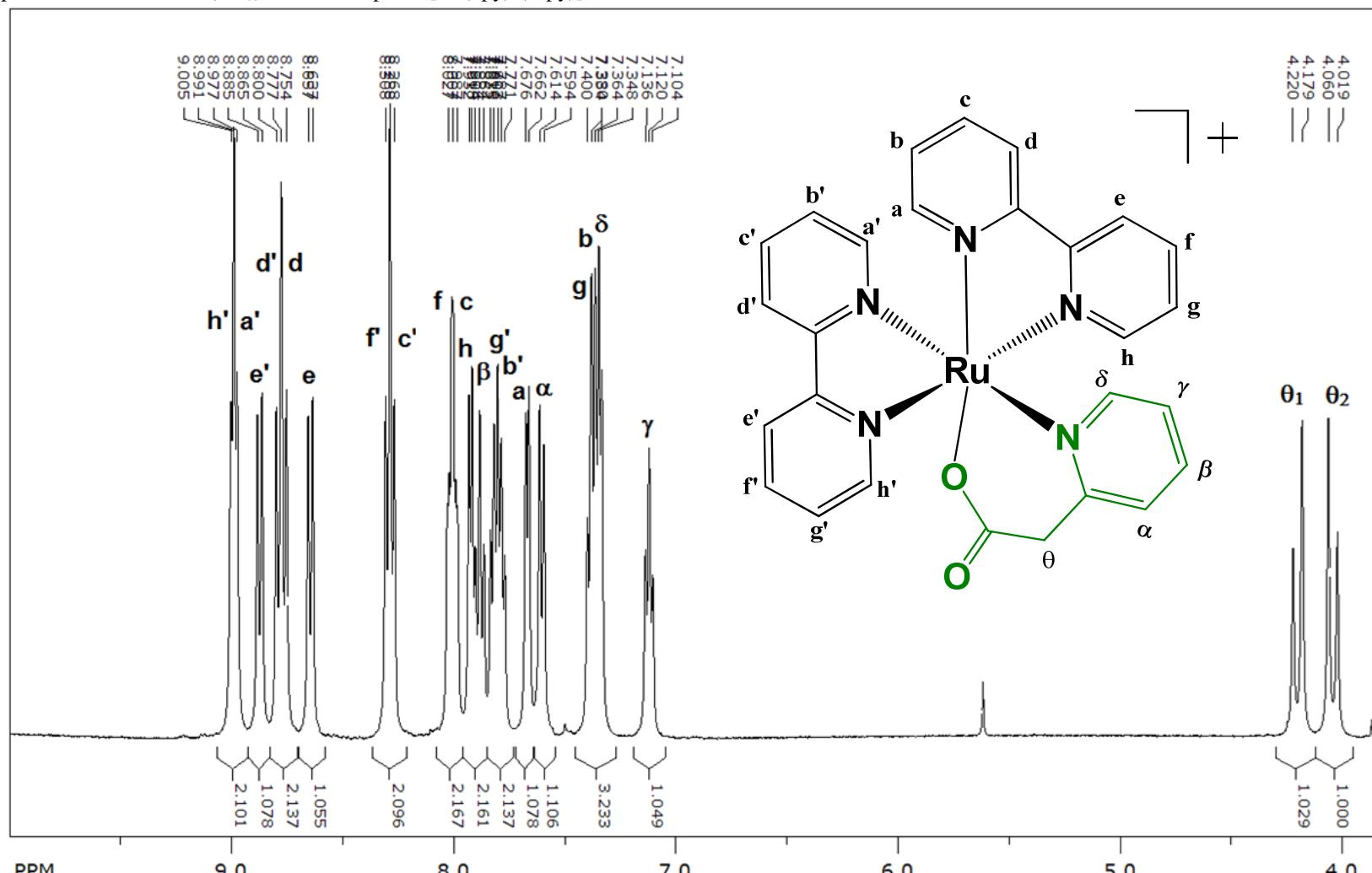
FONTE: O autor, 2019.

Figura 8. Espectro de RMN ^1H cosy H-H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$; 400 MHz.



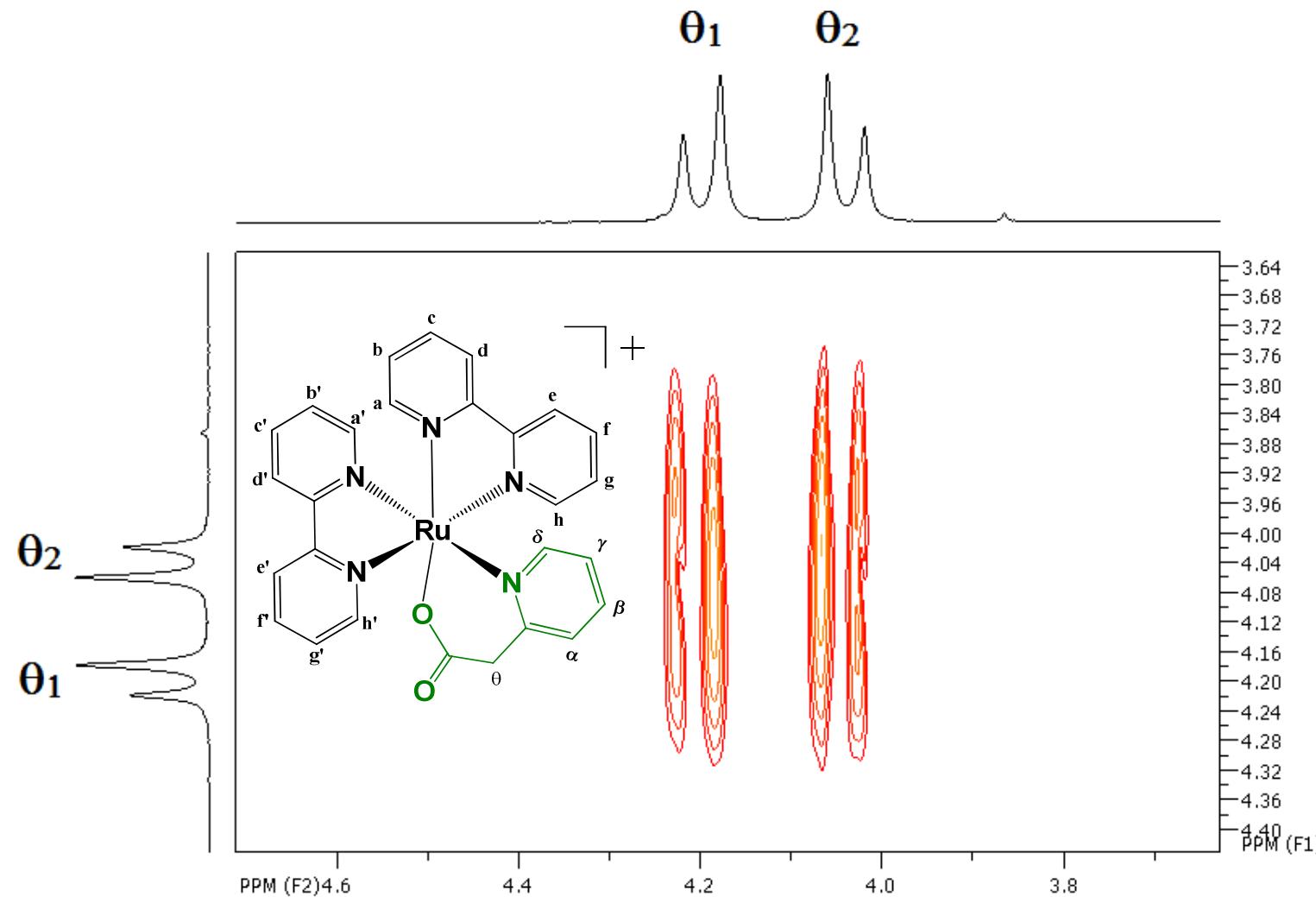
FONTE: O autor, 2019.

Figura 9. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$; 400 MHz.



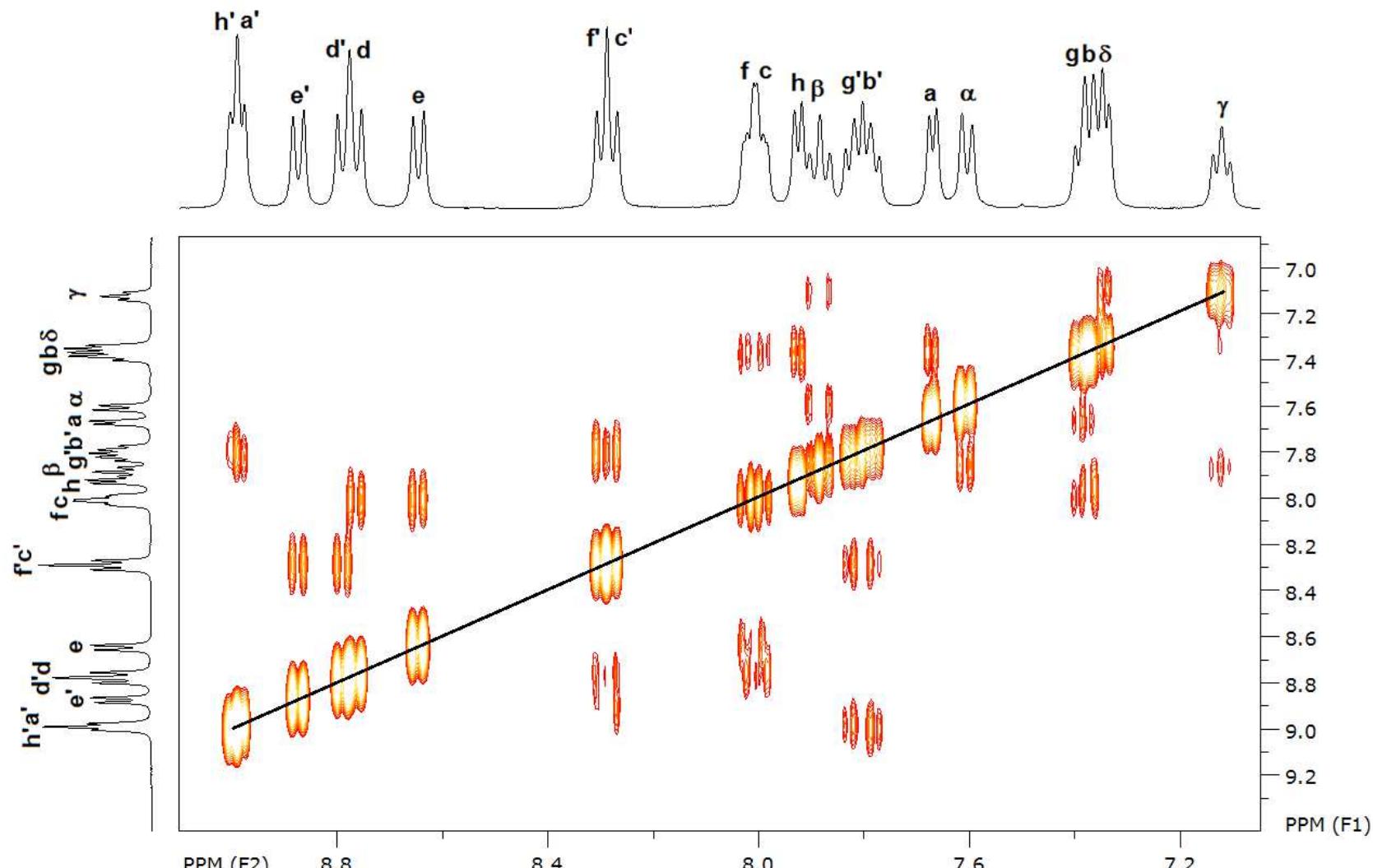
FONTE: O autor, 2019.

Figura 10. Espectro de RMN ^1H cosy H-H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ na região do CH_2 ; 400 MHz.



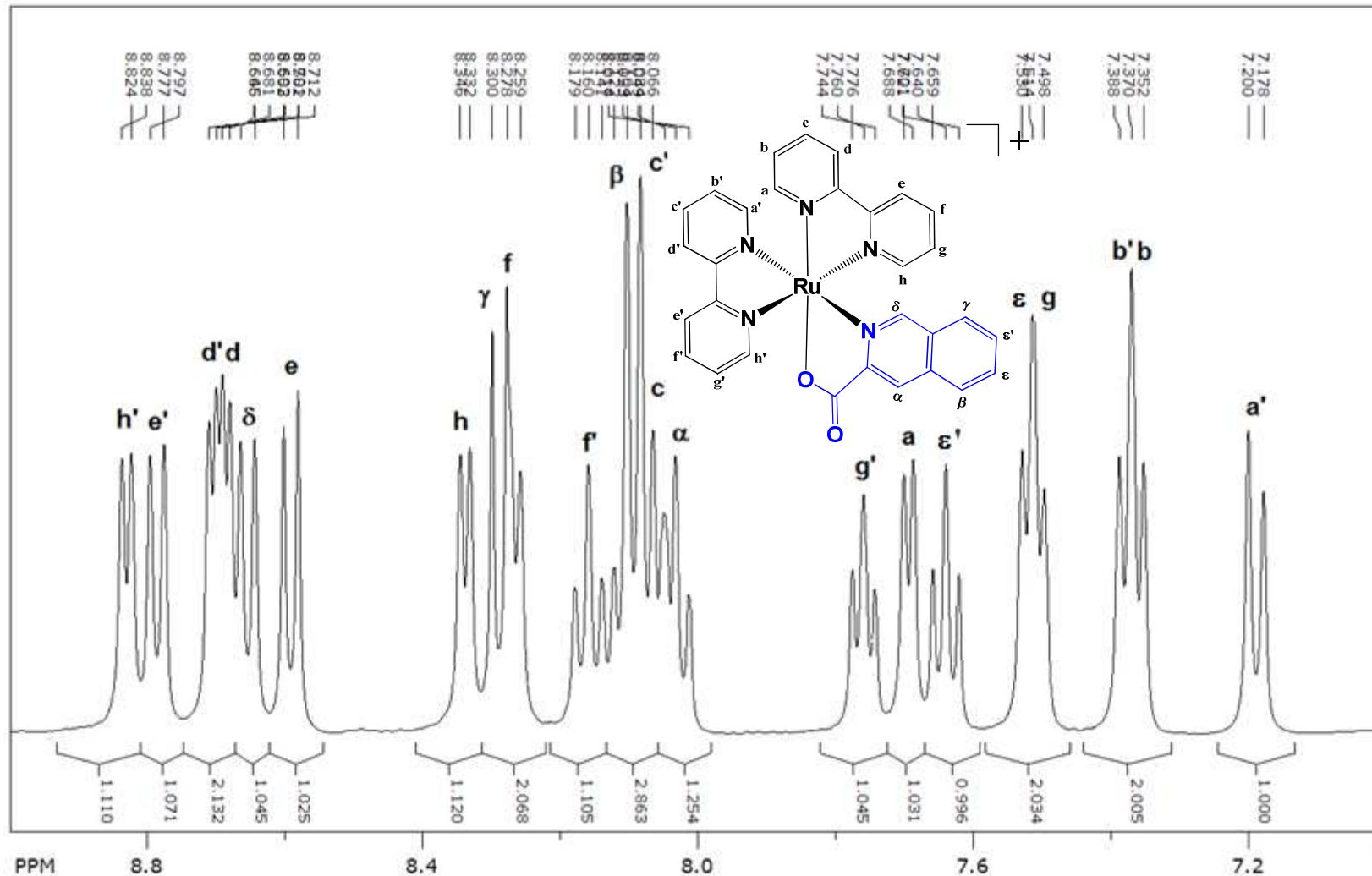
FONTE: O autor, 2019.

Figura 10a. Espectro de RMN ^1H cosy H-H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$; 400 MHz.



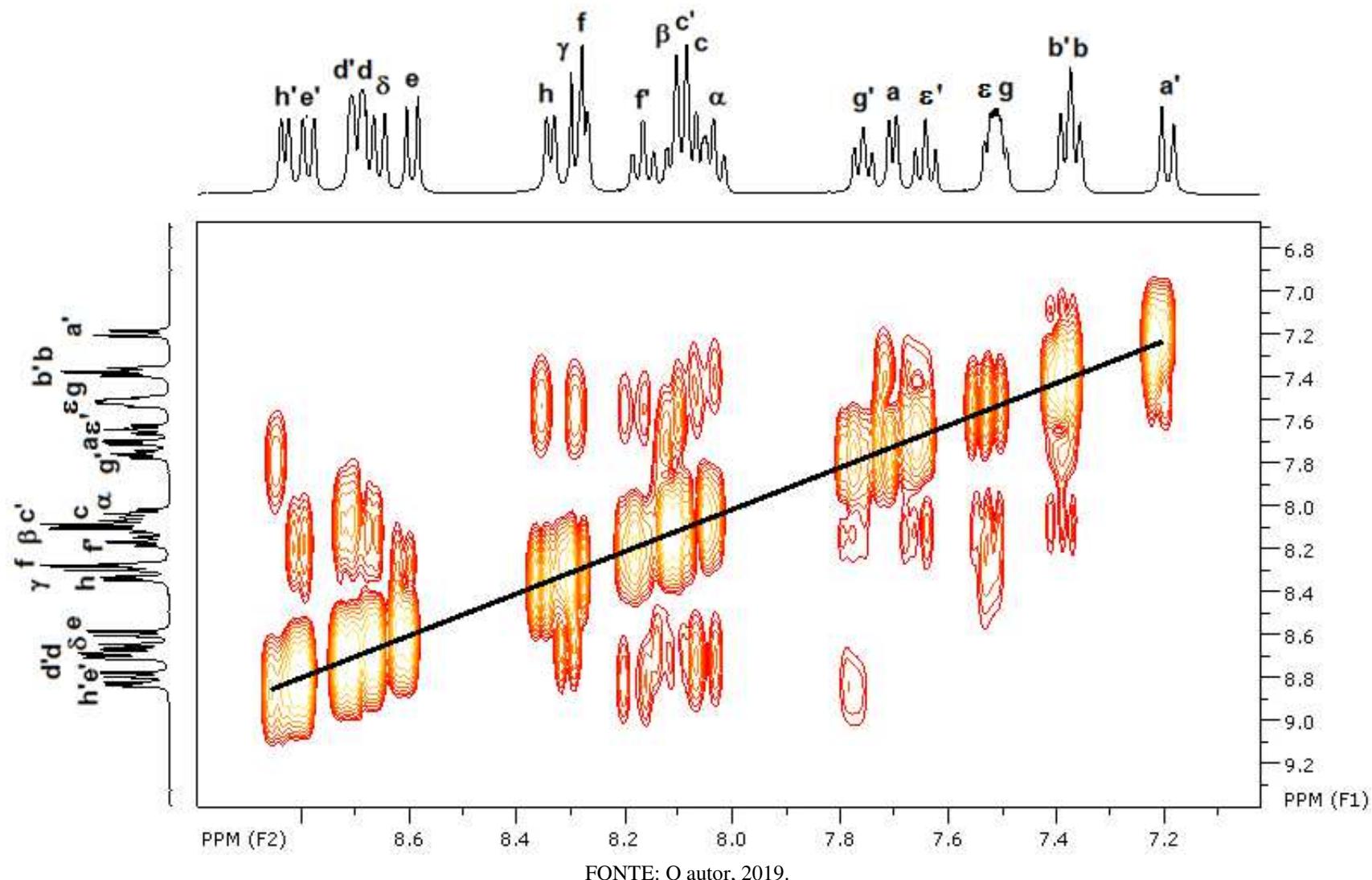
FONTE: O autor, 2019.

Figura 11. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$; 400 MHz.



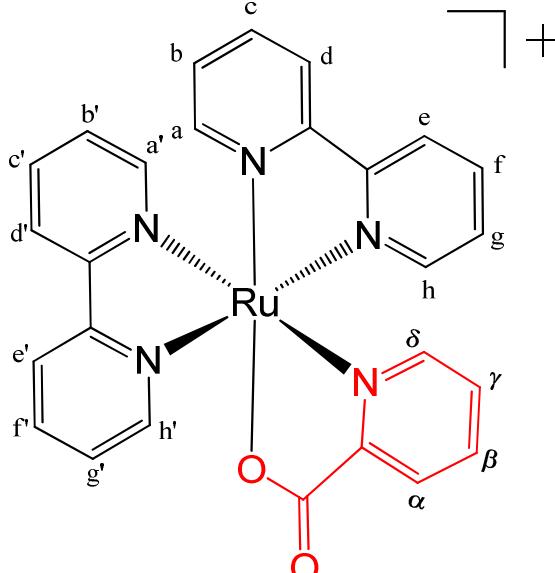
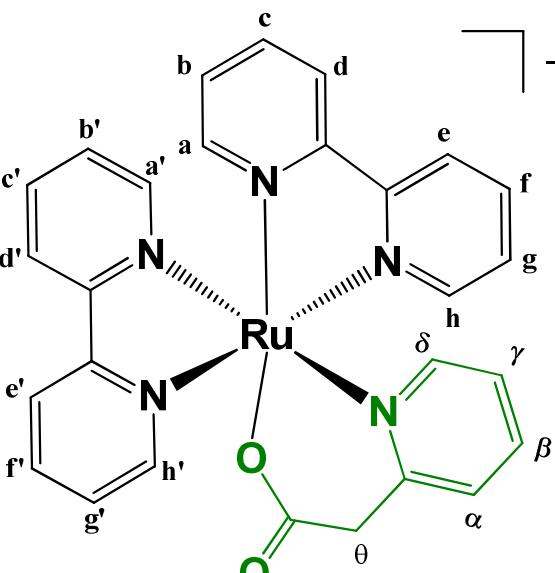
FONTE: O autor, 2019.

Figura 12. Espectro de RMN ^1H cosy H-H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$; 400 MHz.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 3. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	$\text{H}_{\text{b}} \text{ e } \text{H}_{\text{b}'}$	7,42 (dd, 2H)	5,6; 11,6
	H_{γ}	7,47 (t, 1H)	5,6
	H_{g}	7,62 (t, 1H)	6,4
	H_{δ}	7,72 (d, 1H)	5,6
	$\text{H}_{\text{g}'} \text{ e } \text{H}_{\text{a}}$	7,82 (m, 2H)	
	$\text{H}_{\text{a}}, \text{H}_{\text{c}'} \text{ e } \text{H}_{\text{c}}$	8,00 (m, 3H)	
	$\text{H}_{\beta}, \text{H}_{\alpha}, \text{H}_{\text{h}}, \text{H}_{\text{f}} \text{ e } \text{H}_{\text{f}'}$	8,14 (m, 5H)	
	$\text{H}_{\text{d}} \text{ e } \text{H}_{\text{d}'}$	8,68 (t, 2H)	9,2
	$\text{H}_{\text{e}'} \text{ e } \text{H}_{\text{e}}$	8,75 (d, 2H)	8,0
	$\text{H}_{\text{h}'}$	8,92 (d, 1H)	5,6
	$\text{H}_{\theta 2}$	4,04 (d, 1H)	16,4
	$\text{H}_{\theta 1}$	4,20 (d, 1H)	16,4
	H_{γ}	7,12 (t, 1H)	6,4
	$\text{H}_{\delta}, \text{H}_{\text{b}} \text{ e } \text{H}_{\text{g}}$	7,36 (m, 3H)	
	H_{α}	7,60 (d, 1H)	8,0
	H_{a}	7,67 (d, 1H)	5,6
	$\text{H}_{\text{g}'} \text{ e } \text{H}_{\text{b}'}$	7,80 (m, 2H)	
	H_{β}	7,88 (t, 1H)	8,0
	H_{h}	7,92 (d, 1H)	5,6
	$\text{H}_{\text{c}} \text{ e } \text{H}_{\text{f}}$	8,00 (m, 2H)	
	$\text{H}_{\text{c}'} \text{ e } \text{H}_{\text{f}'}$	8,28 (t, 2H)	8,0
	H_{e}	8,64 (d, 1H)	8,0
	$\text{H}_{\text{d}'} \text{ e } \text{H}_{\text{d}}$	8,77 (t, 2H)	9,2
	$\text{H}_{\text{e}'}$	8,87 (d, 1H)	8,0
	$\text{H}_{\text{a}'} \text{ e } \text{H}_{\text{h}'}$	8,99 (t, 2H)	5,6

	H _a	7,19 (d, 1H) 8,8
	H _b e H _{b'}	7,37 (t, 2H) 7,2
	H _e e H _g	7,51 (m, 2H)
	H _{epsilon}	7,64 (t, 1H) 7,6
	H _a	7,69 (d, 1H) 5,2
	H _{g'}	7,76 (t, 1H) 6,4
	H _{alpha}	8,03 (m, 1H)
	H _{beta} , H _c e H _c	8,09 (m, 3H)
	H _f	8,16 (t, 1H) 7,6
	H _{gamma} e H _f	8,28 (m, 2H)
	H _h	8,34 (d, 1H) 5,6
	H _e	8,59 (d, 1H) 8,0
	H _{delta}	8,65 (d, 1H) 8,0
	H _{d'} e H _d	8,69 (dd, 2H) 4,4; 8,0
	H _{e'}	8,78 (d, 1H) 8,0
	H _{h'}	8,83 (d, 1H) 5,6

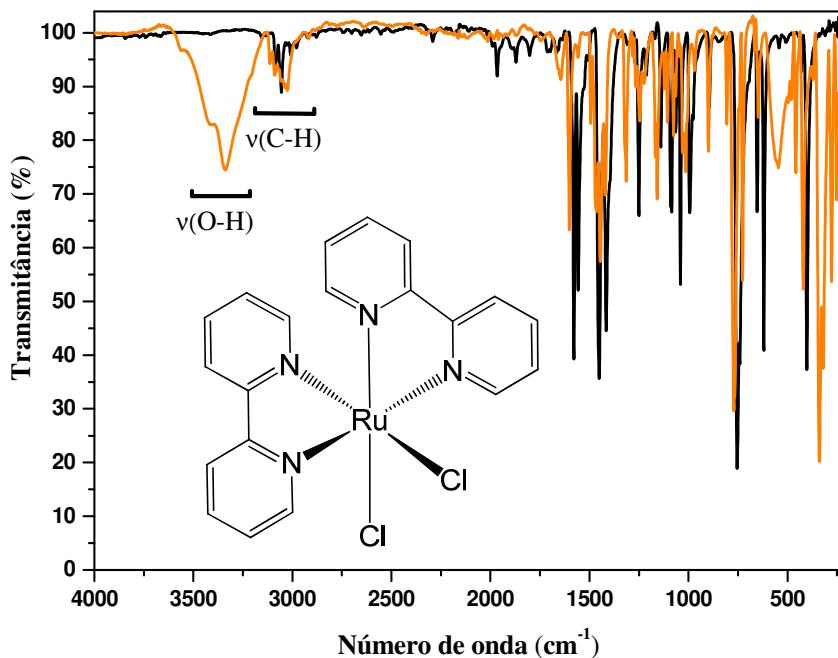
Na espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio os sinais dos prótons H_c, H_{c'}, H_d, H_{d'}, H_e, H_{e'}, H_f e H_{f'}, relativos aos ligantes bpy estão deslocados para frequências altas em relação aos sinais observados no ligante livre provocado pelo metal após sua coordenação. Nos sinais dos prótons H_b, H_{b'}, H_g e H_{g'} do mesmo ligante observa-se um deslocamento para frequências baixas em relação aos sinais do ligante livre. Os sinais dos hidrogênios H_a e H_{a'} deslocam para frequências mais baixas nos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺ e [Ru(bpy)₂(qui)]⁺. Já no complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ os sinais dos hidrogênios H_a é blindado e o H_{a'} desloca para frequências mais altas, o que mostra que a presença de um grupo metíleno no ligante acpy influencia a distribuição eletrônica no complexo formado. Os ligantes pirc e qui coordenados ao centro metálico sofrem efeito anisotrópico dos anéis do grupo bipiridina e se deslocam para frequências mais baixas quando comparados com os sinais dos ligantes livres. Esses deslocamentos já foram descritos por Norrby em seu trabalho com o complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺ (NORRBY *et al.*, 1997). Já os sinais dos prótons do H_e, H_{beta} e H_{gamma} do ligante qui estão mais blindados quando comparados com os do ligante pirc, devido à maior distância dos átomos em relação aos elementos mais eletronegativos (nitrogênio e oxigênio).

No espectro do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, observa-se que os deslocamento dos sinais dos prótons do ligante bpy são similares aos complexos anteriores. A maioria dos sinais dos prótons do ligante acpy se deslocam para frequências mais baixas em relação aos outros ligantes carboxilatos. Além disso, observa-se que os sinais dos prótons relativos ao CH_2 no ligante acpy são diastereotópicos com $^2J = 16,4$ Hz. Os sinais do hidrogênio H_{02} mais próximo ao metal desloca de 4,21 ppm para 4,04 ppm em relação ao ligante livre.

Os resultados dessas análises nos oferecem informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado e comprovam a estrutura proposta. No entanto, para revelar os tipos de grupos funcionais presentes nos complexos a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foi utilizada. As análises dos espectros de absorção no infravermelho permitem a identificação das funções presentes e, além disso, mostram as deformações vibracionais da coordenação dos ligantes ao metal. Isso é observado quando comparados os espectros dos ligantes livres com os mesmos coordenados a um metal, os quais surgem novos modos vibracionais ou mesmo o deslocamento dos já existentes.

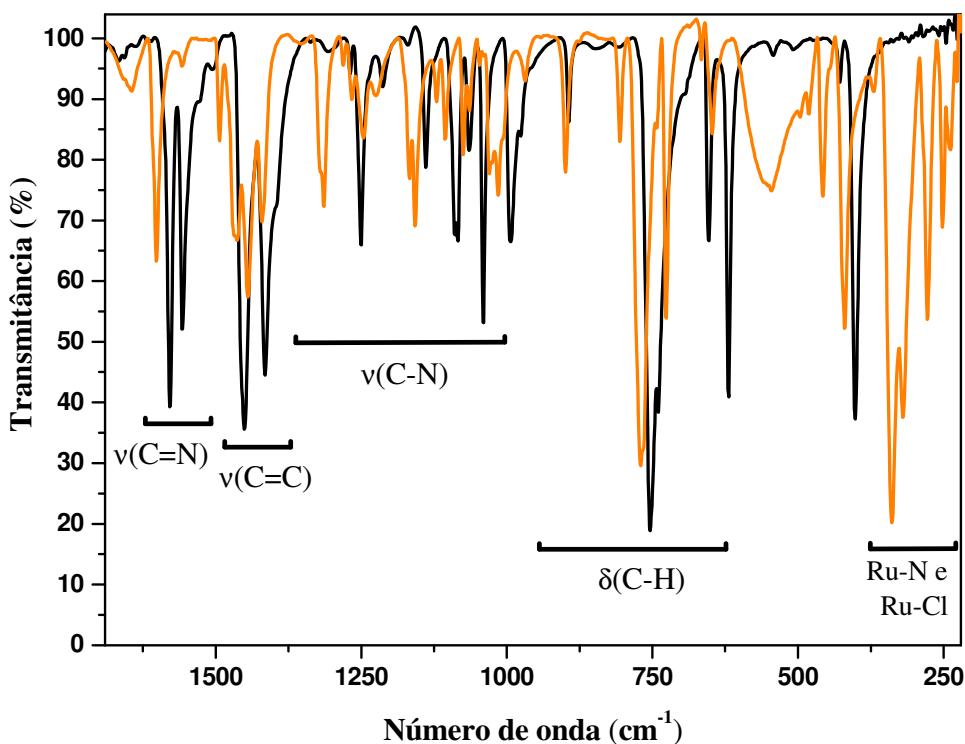
O espectro do complexo precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o ligante bpy encontram-se na Figura 13 e 13a.

Figura 13. Espectros no IV (ATR) do complexo precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—) e do ligante bpy (—).



FONTE: O autor, 2019.

Figura 13a. Espectros no IV (ATR) do complexo precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O (—) e do ligante bpy (—).



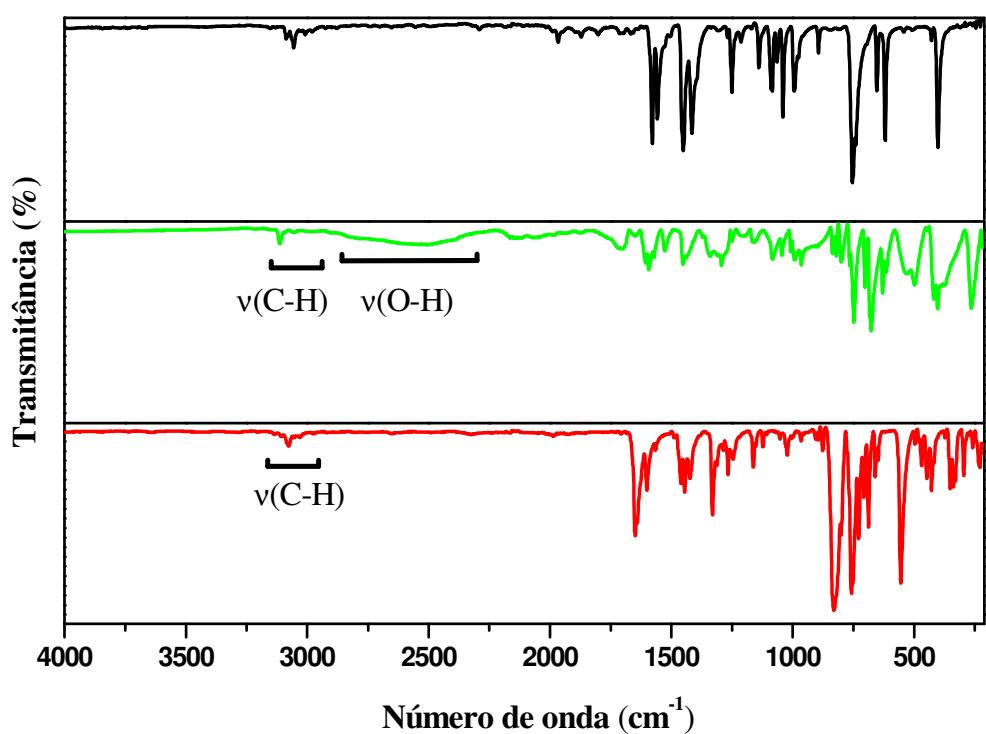
FONTE: O autor, 2019.

Observa-se no espectro do ligante bpy na região entre 3112 a 2950 cm⁻¹ um $\nu(\text{C-H})sp^2$. Os sinais em 1609 a 1350 cm⁻¹ são relativos às deformações axiais dos anéis piridínicos $\nu(\text{C=N})$ e $\nu(\text{C=C})$ (SILVERSTEIN et al., 2007; PAVIA et al., 2010). Entre 1326 a 1010 cm⁻¹ tem-se $\nu(\text{C-N})$. Em 894 a 619 cm⁻¹ há bandas de deformações angulares para fora do plano de $\delta(\text{C-H})$ nos anéis piridínicos (PAVIA, 2010; DÁVILA RODRÍGUEZ, 2016).

Após a coordenação dos ligantes ao metal Ru(II), as bandas deslocam para maiores energias, pois a coordenação do ligante bpy ao metal aumenta a densidade eletrônica entre as ligações, tornando-as rígidas e o que faz necessário maior energia para que ocorra a vibração. Além disso, surgem deformações em 339, 319 e 277 correspondente às ligações Ru-N e 252 e 240 cm⁻¹ do Ru-Cl que comprova a coordenação do ligante polipiridínico ao centro metálico (TOCHER et al., 1983; DÁVILA RODRÍGUEZ, 2016).

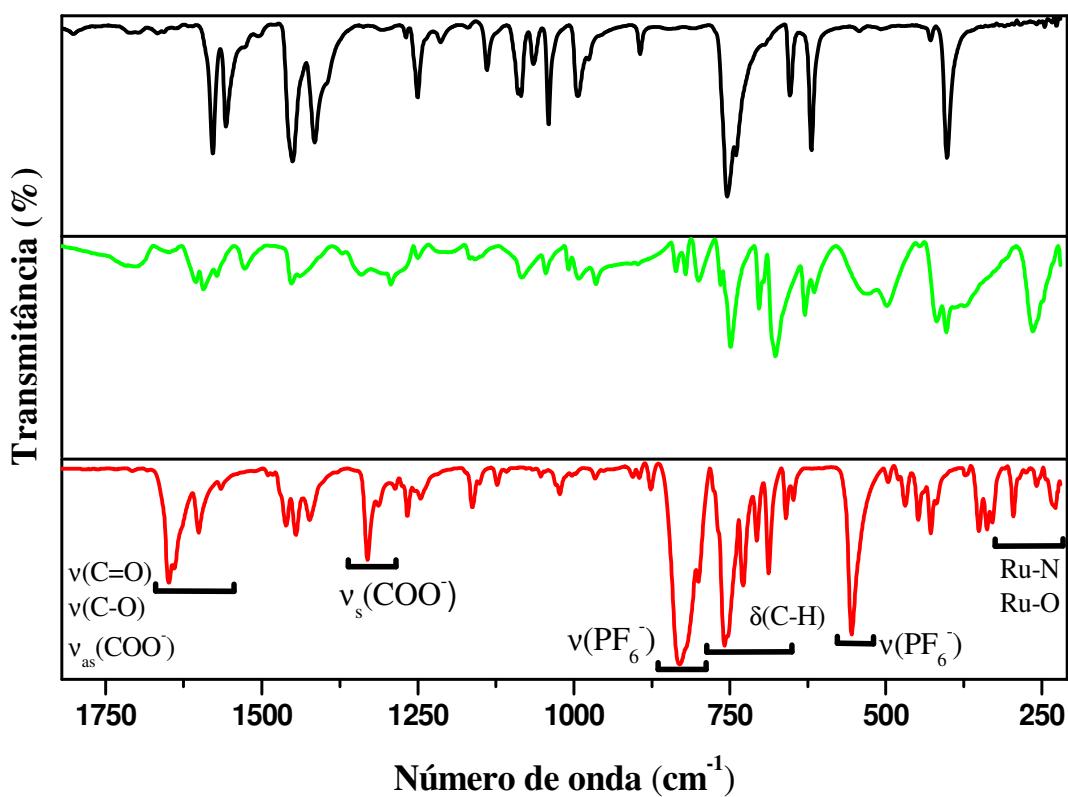
Com a substituição dos cloretores pelos ligantes pirc e acpy, tem-se a formação de novas deformações. Os espectros dos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ e seus ligantes livres encontram-se na Figura 14 e 14a.

Figura 14. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ (—) e dos ligantes Hpirc (—) e bpy (—).



FONTE: O autor, 2019.

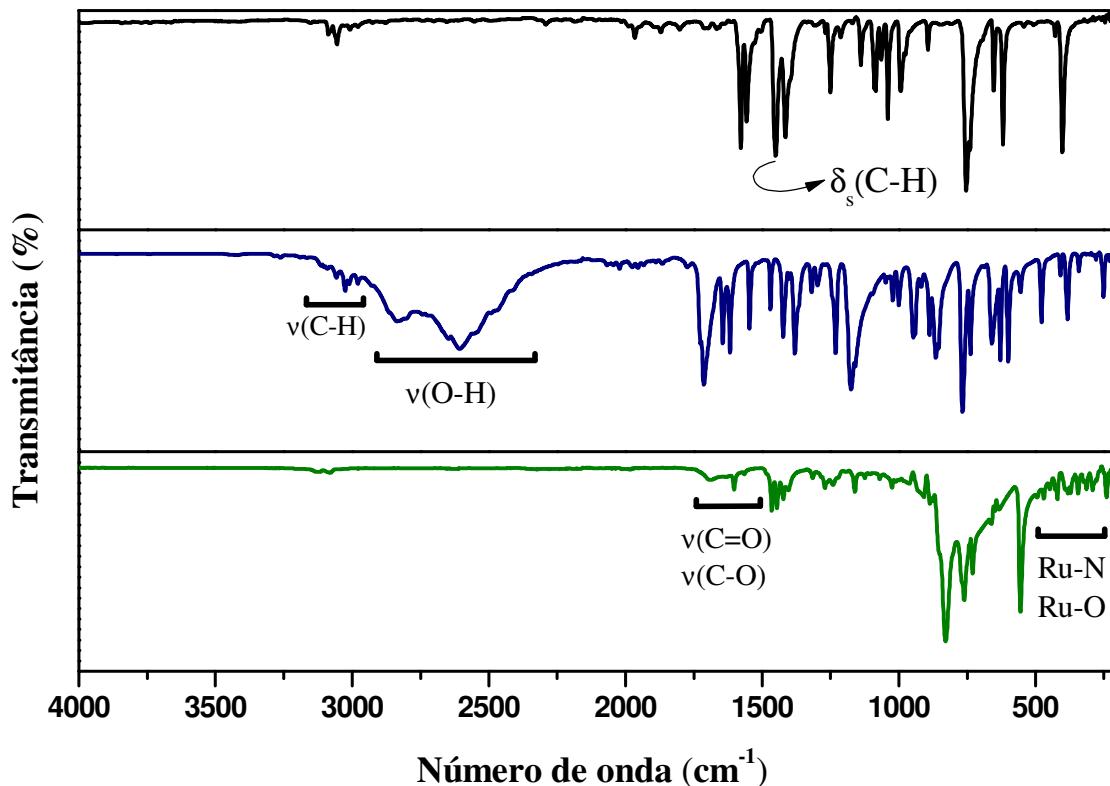
Figura 14a. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ (—) e dos ligantes Hpirc (—) e bpy (—).



FONTE: O autor, 2019.

Observa-se a deformação assimétrica do carboxilato no ligante Hpirc em 1702 cm^{-1} que quando coordenado ao metal desloca para 1640 e 1649 cm^{-1} e em 1332 cm^{-1} uma deformação simétrica. Já na região de 3000 a 2250 cm^{-1} observa-se $\nu(\text{OH})$ do ligante Hpirc que quando coordenado ao metal deixa de ser observado. Tal fato corrobora com a formação do complexo conforme proposto. Em 831 e 555 cm^{-1} , observa-se o deformações axial e angular do contra-íon PF_6^- e os picos em 351 cm^{-1} é relativo ao Ru-O, juntamente com 338 , 329 e 295 cm^{-1} dos Ru-N, que comprovam a formação do complexo com o ligante pirc (NAKAMOTO, 2009, TOCHER et al. 1983). A mesma análise foi realizada para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ e seus ligantes, Figura 15.

Figura 15. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (—) e dos ligantes Hacpy (—) e bpy (—).

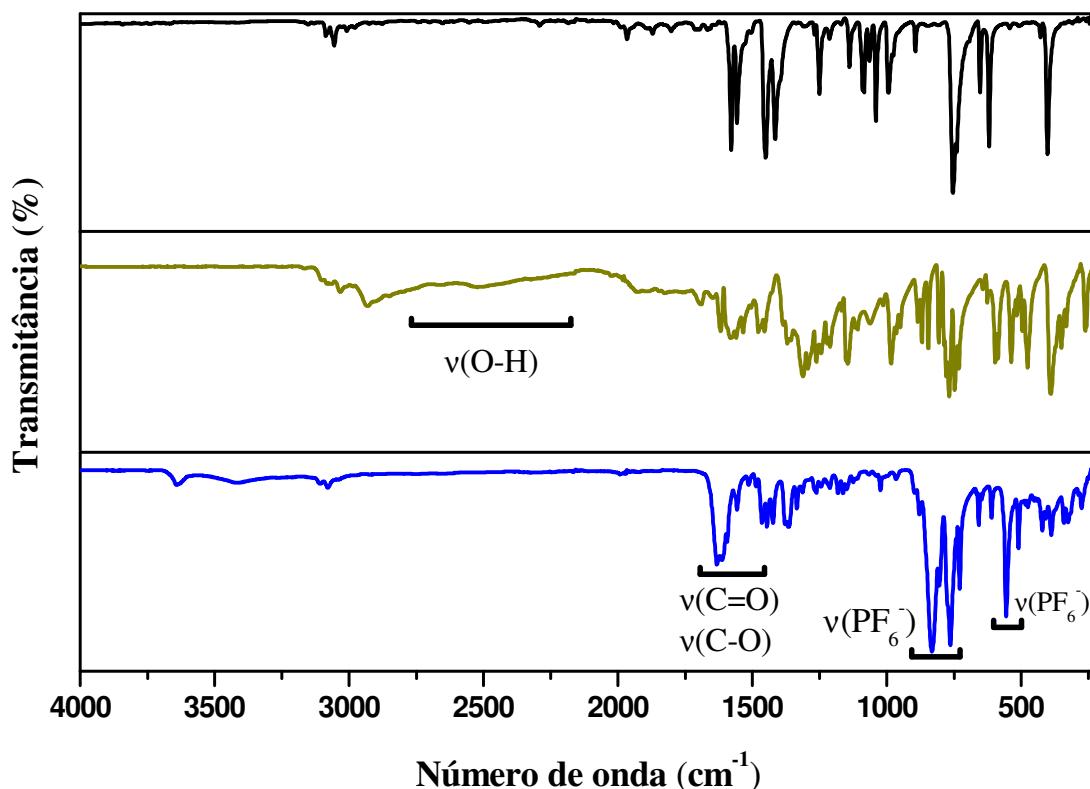


FONTE: O autor, 2019.

No espectro de infravermelho do Hacpy observa-se o $\nu(\text{OH})$ do grupo carboxila entre 3000 a 2200 cm^{-1} que após a coordenação ao metal não é mais observado, pois o OH perde o hidrogênio e se liga covalentemente ao Ru(II). Além disso, observa-se uma deformação angular simétrica do CH_2 em 1465 cm^{-1} referente ao ligante acpy. Ambos os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ possuem uma deformação axial em 831 e 555 cm^{-1}

referente ao contra-íon PF_6^- . Em 344 cm^{-1} são observado deformações axiais relativos ao Ru-O, juntamente com 322 , 314 e 291 cm^{-1} dos Ru-N, que mostram a formação do complexo com o ligante acpy (NAKAMOTO, 2009, TOCHER et al. 1983). Na Figura 16 está o infravermelho para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ e seus ligantes.

Figura 16. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ (—) e dos ligantes Hqui (—) e bpy (—).

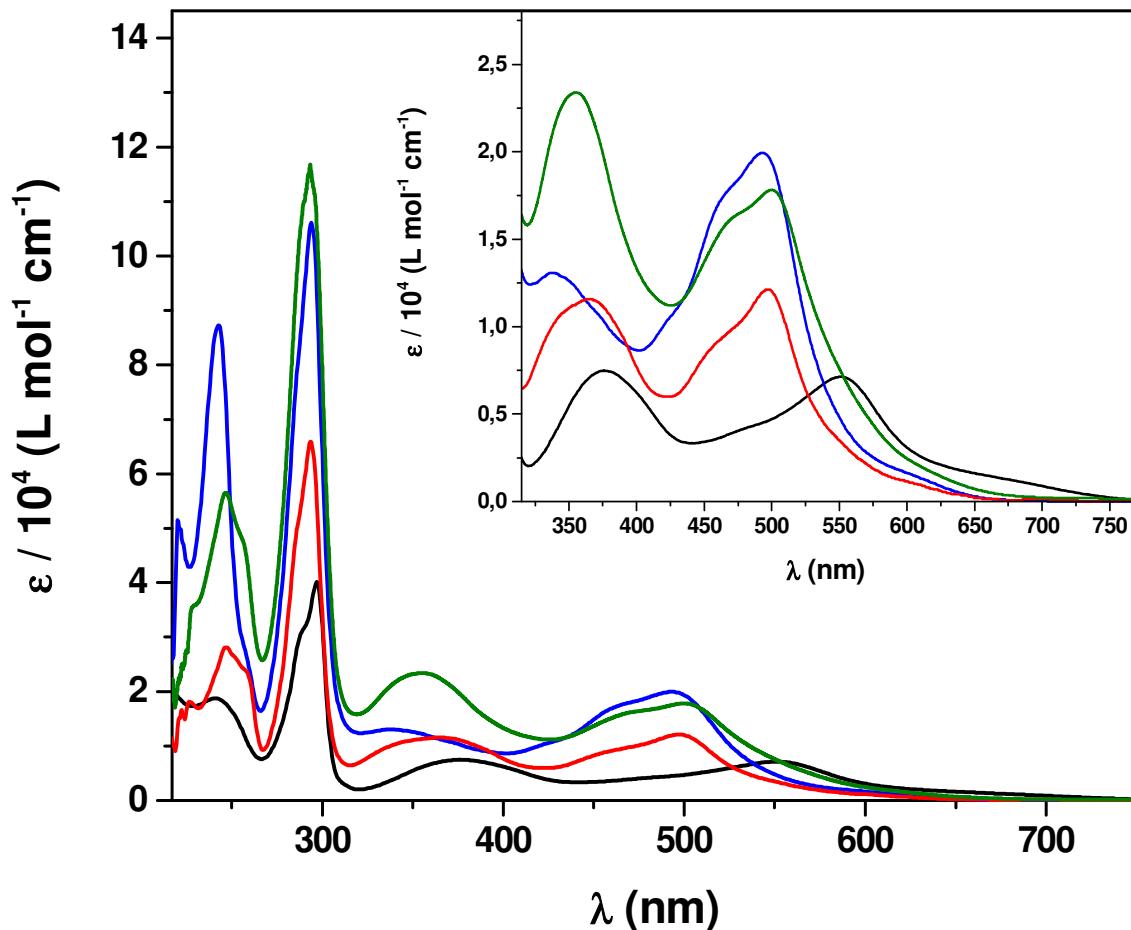


FONTE: O autor, 2019.

Observa-se no espectro de infravermelho do ligante Hqui que as deformações axiais do grupo carboxila deslocaram para região de maior energia após a coordenação do ligante ao metal. Sendo a região referentes às carbonilas e ao contra-íon PF_6^- igual nos três complexos (NAKAMOTO, 2009, TOCHER et al. 1983).

No espectro de absorção na região do infravermelho observa-se estados vibracionais das ligações, já nos espectros de absorção na região do UV-Vis são apresentadas transições entre níveis eletrônicos nas espécies. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital interno preenchido para um nível de energia maior. Os espectros de absorção dos complexos precursor cis - $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2].2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ são apresentado na Figura 17. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos complexos e dos ligantes estão apresentados na Tabela 4.

Figura 17. Espectros de absorção na região do UV-Visível do *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O (—) em CH₃CN e [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺ (—), [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ (—) e [Ru(bpy)₂(qui)]⁺ (—) em CH₂Cl₂. Inset: Zoom dos espectros de absorção na região MLCT.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 4. Parâmetros espectrais dos complexos *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O e os ligantes Hpirc, Hacpy e Hqui em CH₃CN e dos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺, [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺, [Ru(bpy)₂(qui)]⁺ e o ligante bpy em CH₂Cl₂.

Composto	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) (\epsilon / 10^4 \text{ (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
bpy	237 (1,07), 245 (0,94), 284 (1,52)
Hpic	219 (0,78), 264 (0,37)
Hacpy	261 (0,61)
Hqui	206 (4,31), 238 (6,57), 290 (0,57)
<i>cis</i>-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O	239 (1,9), 297 (4,0), 376 (0,74) , 551 (0,71)
[Ru(bpy) ₂ (pirc)] ⁺	247 (2,81), 257 (2,41), 294 (6,58), 365 (1,16) , 464 (0,94)^a , 497 (1,21)
[Ru(bpy) ₂ (acpy)] ⁺	246 (5,64), 293 (11,68), 354 (2,34) , 471 (1,62)^a , 500 (1,78)
[Ru(bpy) ₂ (qui)] ⁺	243 (8,72), 294 (10,60), 339 (1,31) , 494 (1,99)

Em **negrito** são as bandas MLCT. ^a Ombro

Observa-se que os ligantes apresentam uma intensa absorção na região de 200 a 310 nm as quais sofrem um deslocamento batocrômico quando coordenados ao centro metálico e é observado também um aumento na absorvidade molar dessas bandas. Além disso, ocorre o aparecimento de novas bandas de absorção largas na região de menor energia no espectro dos complexos. Essas bandas novas no complexo *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O com máximos em 376 e 551 nm são provenientes de transições MLCT_{dRu→π*bpy} (SULLIVAN *et al.*, 1978; VOS *et al.*, 1983).

As bandas MLCT no complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺ estão deslocadas para o azul se comparadas com as do precursor *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O, evidenciando que a coordenação do Ru^{II} por um grupo retirador de elétrons (carboxilato) leva ao aumento da energia da transição MLCT (CONSTANTINO *et al.*, 1994; NORRBY *et al.*, 1997; FINNIE *et al.*, 1998; TONG, LIANPENG *et al.*, 2011b).

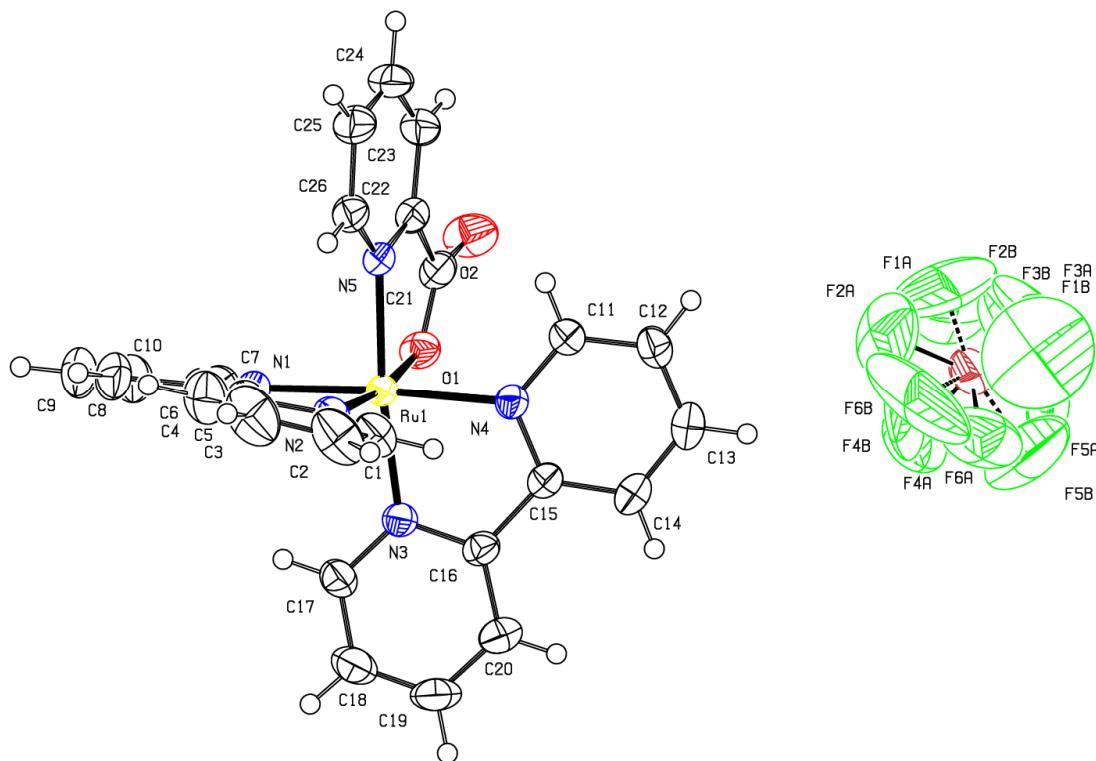
Quando há a mudança do ligante carboxilato do pirc para o acpy na esfera de coordenação do centro metálico observa-se um deslocamento batocrômico das bandas MLCT em comparação com as do complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺. No complexo [Ru(bpy)₂(qui)]⁺ observa-se que os máximos nas bandas MLCT deslocaram para o azul e aumentam a absorvidade molar em relação ao complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺. Esse aumento na intensidade pode estar relacionado com o aumento de conjugações do ligante qui que possui um anel aromático a mais que o ligante pirc.

Para melhor entender as transições que ocorrem no espectro UV-Vis, cálculos teóricos foram realizados utilizando a metodologia DFT/TD-DFT. Essa ferramenta de investigação

dos fenômenos químicos e físicos é de grande importância no entendimento de amplos assuntos, como cinética de reação, propriedades magnéticas, reatividade e estabilidade conformacional. Destaca-se ainda, a possibilidade de estimar a energia dos orbitais HOMO (Orbital molecular ocupado de energia mais alta) e LUMO (Orbital molecular desocupado de energia mais baixa). Quanto maior a energia do HOMO, maior a capacidade elétron-doadora do composto, e quanto menor a energia do LUMO maior tendência em receber elétrons (VLCEK, A., 2000; VLCEK, A. A., 2000).

No método DFT, as distâncias de ligação que correspondem à conformação de menor energia são obtidos após otimização da geometria molecular. Para tanto, os monocrystalis do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ foram obtidos após evaporação lenta de uma solução 1:5 de acetonitrila e éter. O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P}2(1)/n$. Na Figura 18 é apresentada a representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo. Os valores teóricos obtidos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ foram comparados aos dados cristalográficos do composto, Tabela 5. Os dados cristalográficos completos estão apresentados no apêndice C, Tabela C1 e C1a.

Figura 18. Representação ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ com elipsóides termais em 50 % de probabilidade.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 5. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais e teóricos para o complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆.

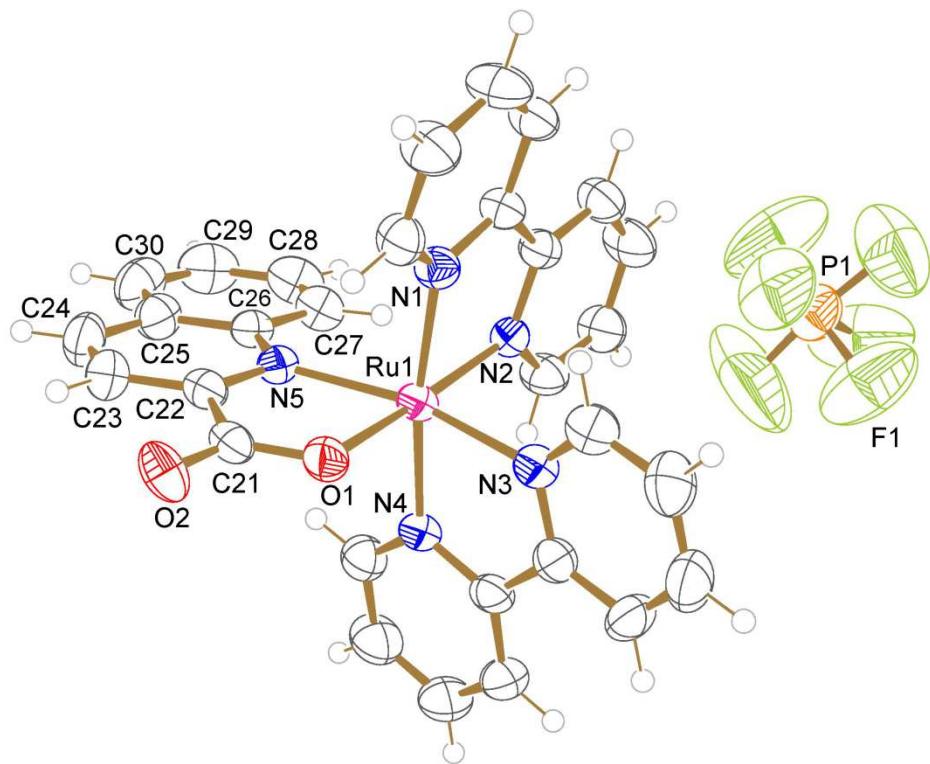
Átomos	Distâncias (Å)	
	Experimental	Teórico
Ru-N(1)	2,040(2)	2,040
Ru-N(2)	2,027(2)	2,027
Ru-N(3)	2,055(2)	2,055
Ru-N(4)	2,067(2)	2,066
Ru-N(5)	2,065(2)	2,065
Ru-O(1)	2,096(1)	2,096
O(1)-C(21)	1,281(3)	1,281
O(2)-C(21)	1,223(3)	1,223
C(21)-C(22)	1,513(3)	1,513
Átomos	Ângulos (graus)	
	Experimental	Teórico
N(1)-Ru-N(2)	78,96(7)	78,96
N(3)-Ru-N(4)	78,74(7)	78,74
N(5)-Ru-O(1)	78,71(6)	78,70
O(1)-C(21)-C(22)	114,97(2)	114,96
O(1)-C(21)-O(2)	125,8(2)	125,8
O(2)-C(21)-C(22)	119,2(2)	119,2
C(21)-O(1)-Ru	115,69(1)	115,69

O íon metálico do complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ apresenta geometria octaédrica distorcida, devido a ligação Ru-O(1) ser mais longa que as Ru-N. A esfera de coordenação é ocupada por cinco átomos de nitrogênio e um oxigênio, sendo quatro nitrogênios da bpy e um nitrogênio e um oxigênio do ligante pirc. A geometria ao redor do íon de rutênio(II), os comprimentos e ângulos de ligação dos ligantes estão dentro dos valores esperados e concordam com os observados em literatura (NORRBY *et al.*, 1997; LASHGARI *et al.*, 1999). O ânion PF₆⁻ tem simetria octaédrica com distância P-F média de 1,5(1) Å. Os ligantes bpy estão coordenados com ângulos N(1)-Ru-N(2) e N(3)-Ru-N(4) de 78,96(7)° e 78,74(7)° e com distâncias Ru-N(1), Ru-N(2), Ru-N(3) e Ru-N(4) de 2,040(1) Å, 2,027(2) Å, 2,055(2) Å e 2,067(2) Å, respectivamente. No ligante pirc o nitrogênio presente tem distância e ângulos

similar aos do ligante bpy, Ru-N(5) de 2,065(2)Å e N(5)-Ru-O(1) é de 78,71(6)°, mas o comprimento da ligação do oxigênio ao centro metálico é um pouco maior, Ru-O(1) de 2,096(1)Å.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ não houve sucesso na obtenção do monocrystal. Já os monocrystalos do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ também foram obtidos após evaporação lenta de uma solução 1:5 de acetonitrila e éter. O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ cristalizou no sistema monoclínico, grupo espacial com $\text{P}2(1)/c$. Na Figura 19 é apresentada a representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo. Os dados cristalográficos do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ estão apresentados na Tabela 6. Os dados cristalográficos completos estão apresentados no apêndice D, Tabela D1e D1a.

Figura 19. Representação ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$ com elipsóides termais em 50 % de probabilidade.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 6. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais para o complexo [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆.

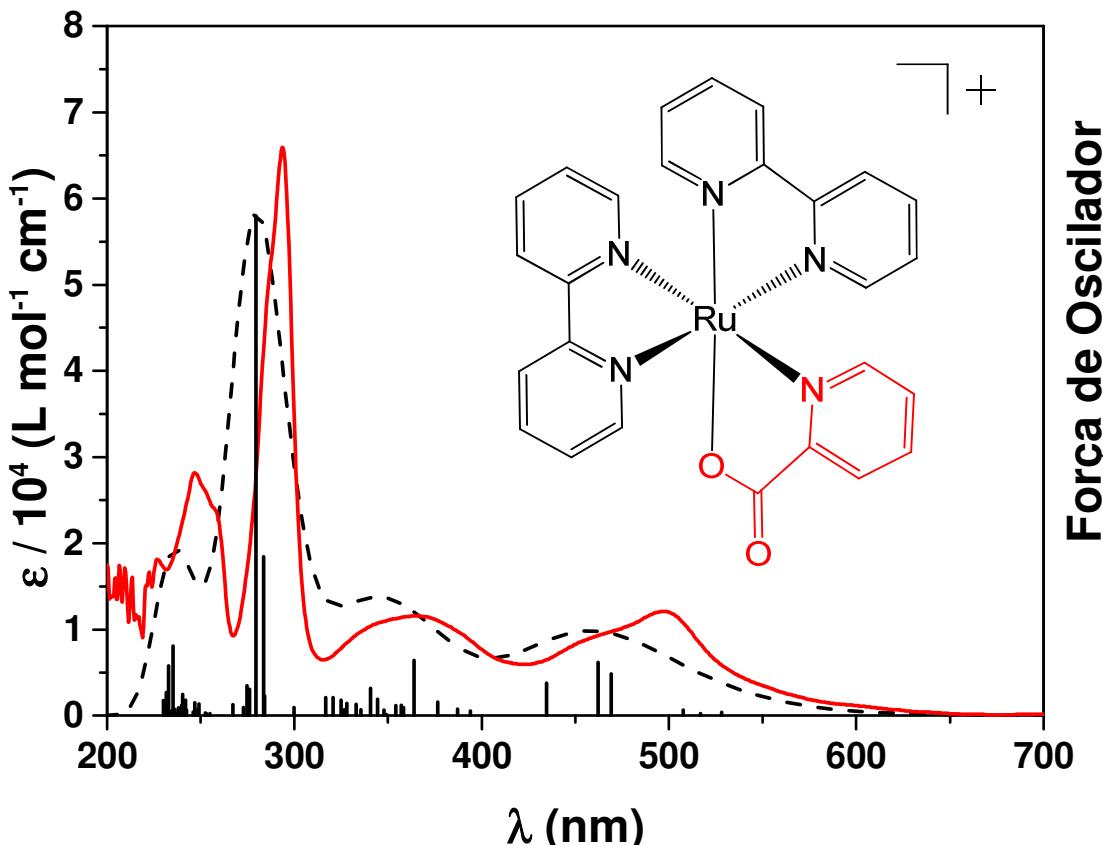
Átomos	Distâncias (Å)	
	Experimental	Teórico
Ru-N(1)	2,058(5)	2,058
Ru-N(2)	2,051(5)	2,051
Ru-N(3)	2,042(5)	2,043
Ru-N(4)	2,055(5)	2,052
Ru-N(5)	2,152(5)	2,150
Ru-O(1)	2,065(4)	2,064
O(1)-C(21)	1,278(7)	1,278
O(2)-C(21)	1,233(7)	1,233
C(21)-C(22)	1,491(8)	1,494
Átomos	Ângulos (graus)	
	Experimental	Teórico
N(1)-Ru-N(2)	79,08(18)	79,21
N(3)-Ru-N(4)	79,79(19)	79,74
N(5)-Ru-O(1)	78,49(16)	78,46
O(1)-C(21)-C(22)	115,5(5)	115,4
O(1)-C(21)-O(2)	124,2(6)	124,3
O(2)-C(21)-C(22)	120,2(5)	120,2
C(21)-O(1)-Ru	117,5(4)	117,5

O íon metálico do complexo [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆ apresenta geometria octaédrica distorcida. Observa-se na esfera de coordenação que os ângulos de ligação dos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ e [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆ possuem valores próximos e a distância de ligação se diferem somente no ligante carboxilato. No complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ temos que, no ligante carboxilato, a distância de ligação entre os átomos ligados diretamente com o íon metálico são Ru-N(5) de 2,065(2) Å e Ru-O(1) de 2,096(1) Å. Quando muda-se o ligante carboxilato para o 2-quinolilcarboxilato a ligação Ru-N(5) aumenta para 2,152(5) Å e a ligação do Ru-O(1) diminui para 2,065(4) Å.

As distâncias e ângulos de ligação teóricos obtidas para os complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ e [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆ são condizentes com o experimental. Isso mostra que o método DFT foi eficaz em simular a geometria dos complexos estudados. Uma vez que

a geometria molecular calculada coincide com os dados cristalográficos, utilizou-se a TD/DFT para a determinação do espectro de absorção teórico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$ em diclorometano, Figura 20.

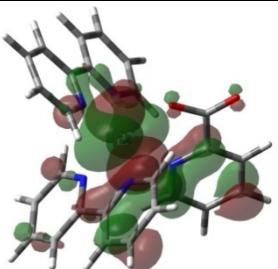
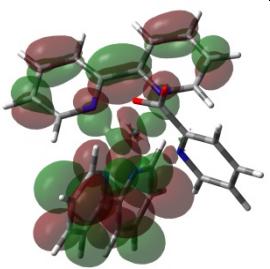
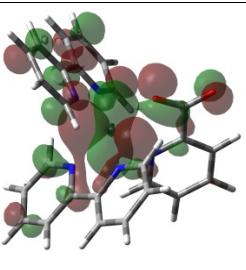
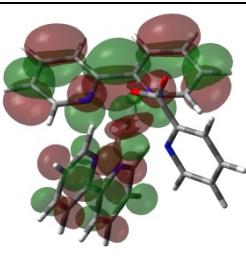
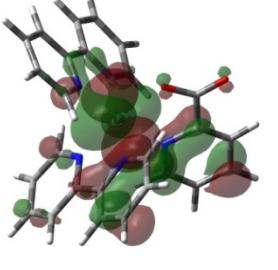
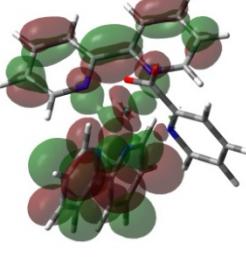
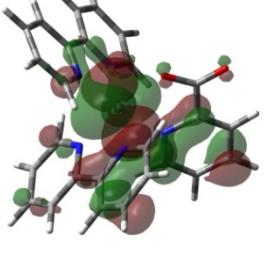
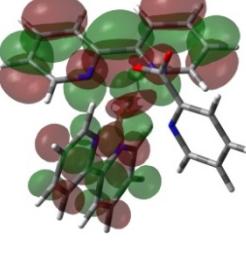
Figura 20. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ (—) experimental e (---) teórico em CH_2Cl_2 .

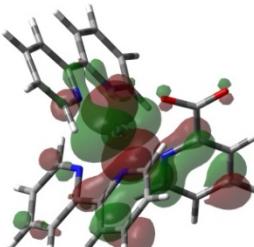
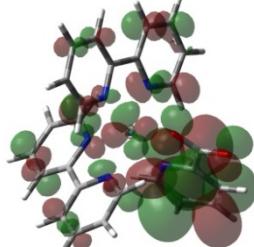
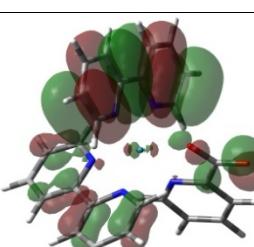
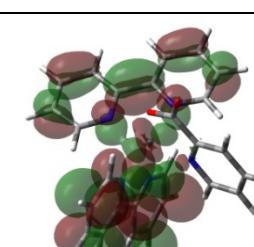
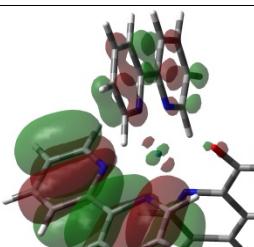
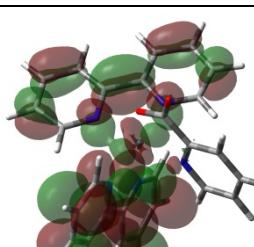


FONTE: O autor, 2019.

Observa-se que o espectro de absorção teórico está um pouco deslocado para a região de maior energia em relação ao experimental. Esse deslocamento é provavelmente relacionado ao efeito do solvente nas transições. As imagens representativas das transições com maior força de oscilador estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$.

λ_{\max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transição	
507 (2,44)	0,0089		
469 (2,64)	0,0644		
462 (2,68)	0,0817		
435 (2,85)	0,0501		

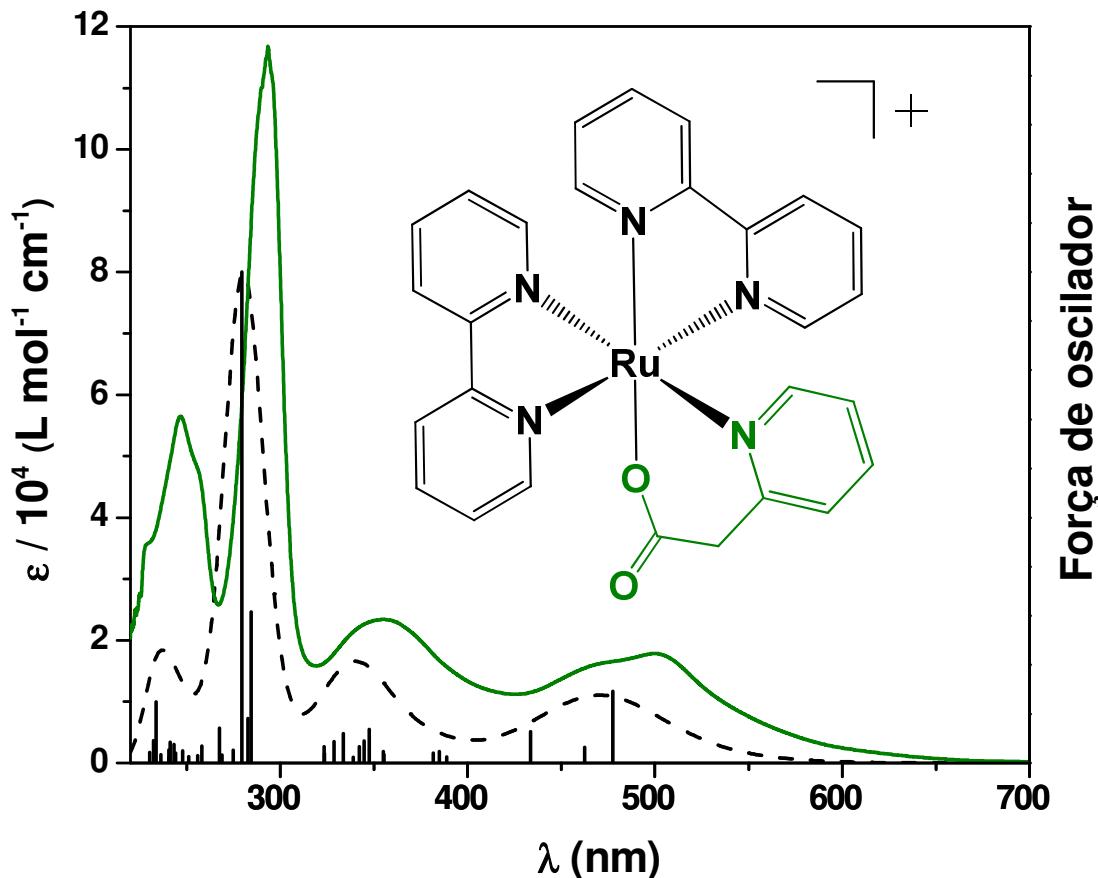
363 (3,41)	0,0849		
283 (4,37)	0,2444		
280 (4,44)	0,7693		

As bandas de menor energia, com $\lambda_{\max} = 507, 469, 462, 435$ e 363 nm são atribuídas às transições entre os orbitais moleculares $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+1}$, $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$, $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+1}$ e $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+2}$, respectivamente, ilustrando o efeito de deslocamento da nuvem eletrônica dos estados HOMO-1 e HOMO-2 , centrados no metal, para o LUMO ou LUMO+1 , centrado nos ligantes bpy e LUMO+2 , distribuído entre os três ligantes sendo a maior concentração no ligante pirc. No espectro experimental do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, observa-se bandas de menor energia com máximos aproximadamente em 365 e 497 nm e absorvidade molar de $1,16 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $1,21 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Com base nos orbitais moleculares apresentados na Tabela 7 pode-se atribuir as bandas do espectro experimental com máximos em 497 nm à transições $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e em 365 nm à $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{pirc}}$.

Já as transições de maior energia com $\lambda_{\max} = 283$ e 280 nm são atribuídas às transições entre os orbitais moleculares HOMO-4→LUMO e HOMO-5→LUMO, respectivamente. Os cálculos mostram que essas transições são LLCT _{π bpy→ π^* bpy}.

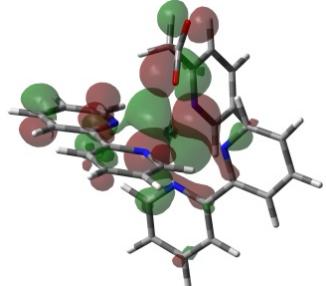
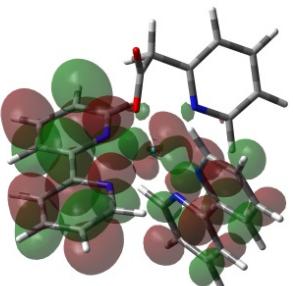
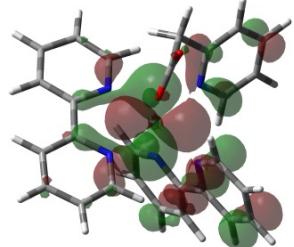
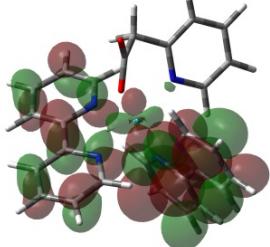
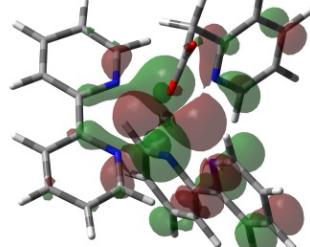
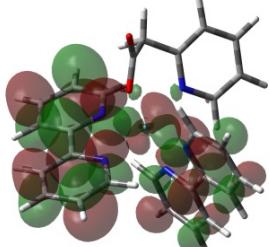
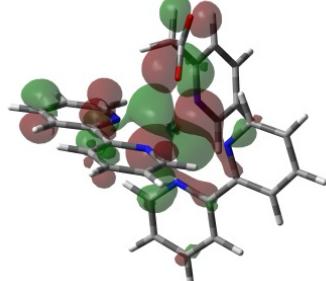
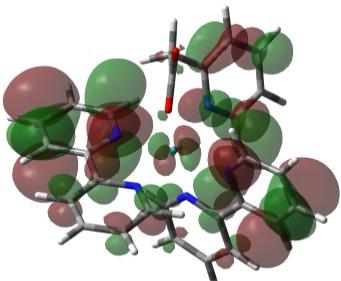
Da mesma forma, foram calculadas as transições para os complexos [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆. Na Figura 21 estão os dados experimentais e teóricos. As imagens representativas das transições com maior força de oscilador estão apresentadas na Tabela 8.

Figura 21. Espectros de absorção na região do UV-Visível do [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ (—) experimental e (---) teórico em CH₂Cl₂.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 8. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$.

λ_{\max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transição	
477 (2,59)	0,1108		
462 (2,68)	0,0245		
433 (2,86)	0,0485		
347 (3,57)	0,0527		

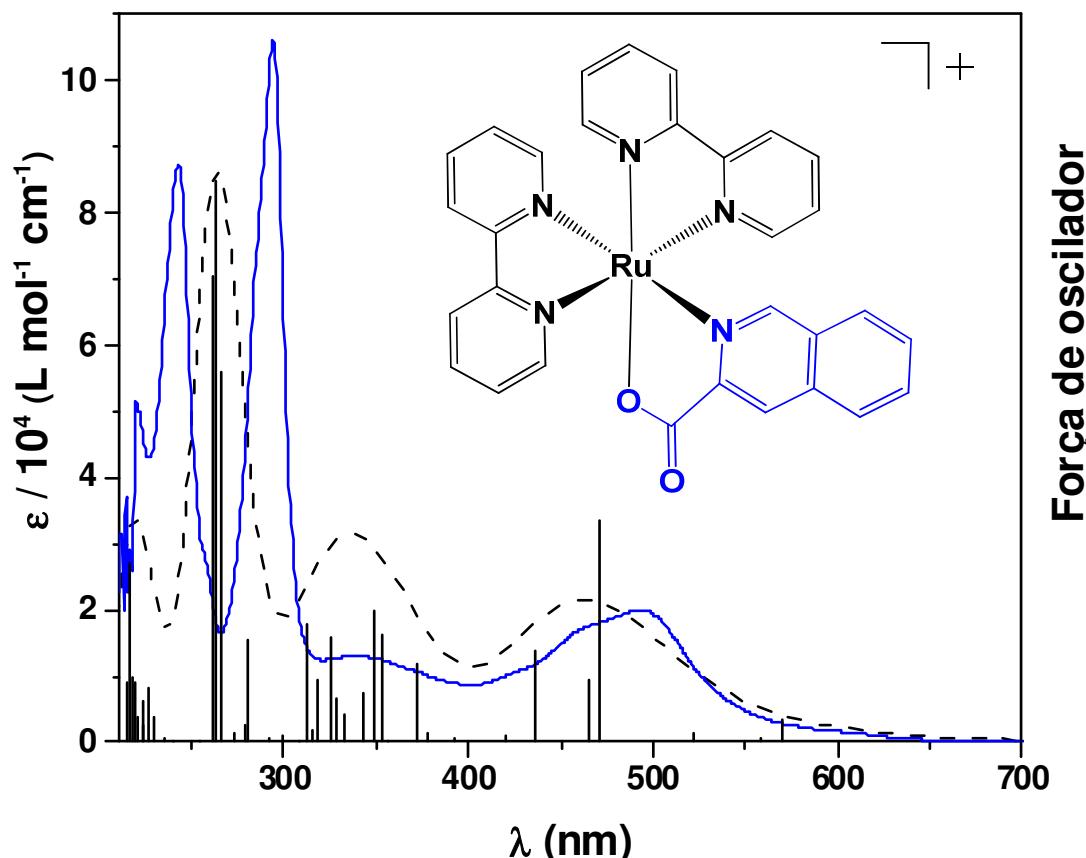
333 (3,72)	0,0458		
284 (4,36)	0,2348		
279 (4,44)	0,7619		

As bandas de menor energia do espectro teórico, com $\lambda_{\max} = 477, 462$ e 433 nm são atribuídas às transições entre os orbitais moleculares $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+1}$, $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$ e $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+1}$, respectivamente. Observam-se transições dos estados HOMO-1 e HOMO-2 , centrados no metal, para o LUMO ou LUMO+1 , centrado nos ligantes bpy. Em 347 e 333 nm existe um comportamento diferente, pois são observadas transições $\text{HOMO-1} \rightarrow \text{LUMO+4}$ e $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO+4}$, respectivamente. O orbital molecular LUMO+4 possui a nuvem eletrônica distribuída entre os ligantes bpy e o acpy. No espectro experimental essa banda larga está com máximo em aproximadamente 354 nm ($\epsilon = 2,34 \times 10^4$ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Com isso, temos que as bandas no espectro teórico em 477, 462 e 433 nm são predominantemente $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e em 346 nm e 333 nm tem-se a contribuição de transições $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{acpy}}$.

Já as transições de maior energia com $\lambda_{\text{max}} = 284$ e 279 nm são atribuídas às transições entre os orbitais moleculares HOMO-4→LUMO e HOMO-5→LUMO, respectivamente. Os cálculos mostram que essas transições são LLCT _{π bpy→ π^* bpy}.

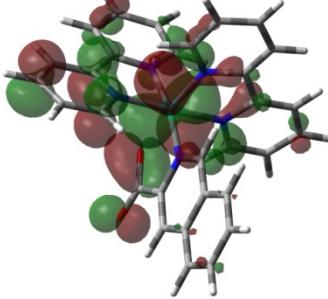
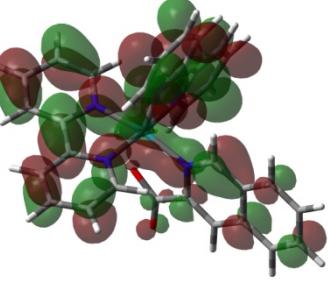
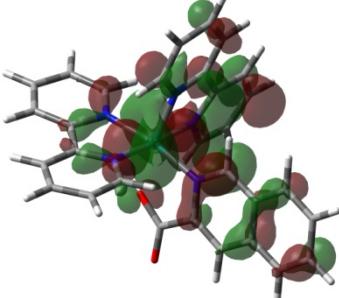
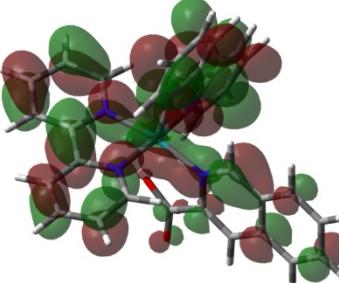
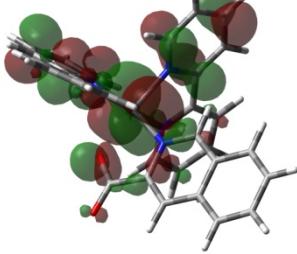
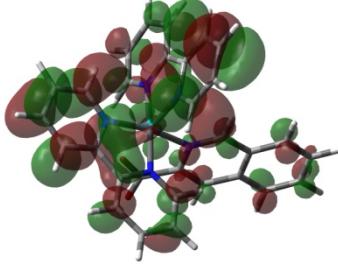
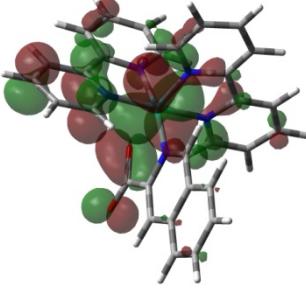
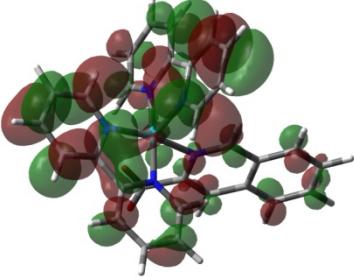
Os cálculos do espectro teórico para o complexo [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆ são apresentados na Figura 22 juntamente com o espectro experimental. As imagens representativas das transições com maior força de oscilador estão apresentadas na Tabela 9.

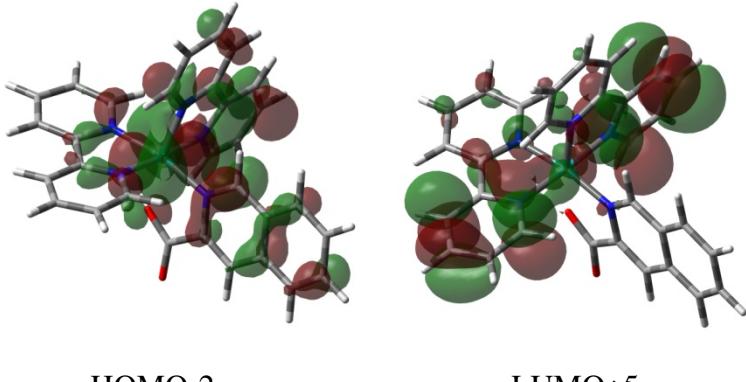
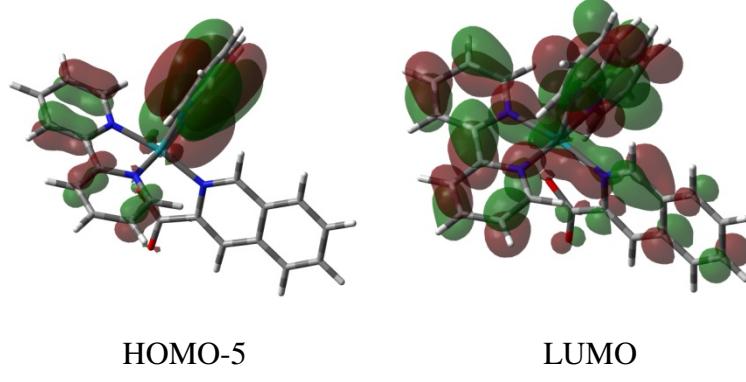
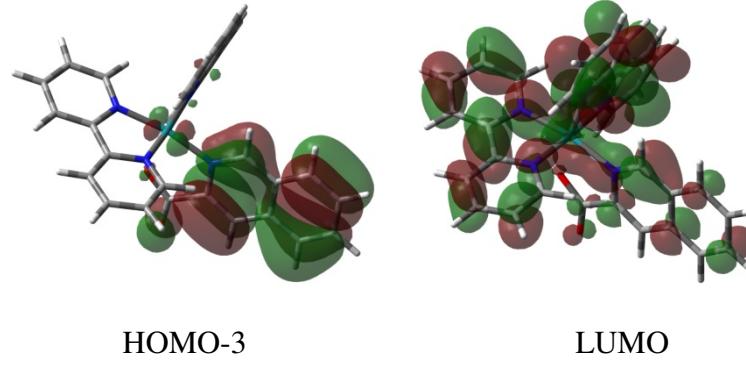
Figura 22. Espectros de absorção na região do UV-Visível do [Ru(bpy)₂(qui)]⁺ (—) experimental e (---) teórico em CH₂Cl₂.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 9. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$.

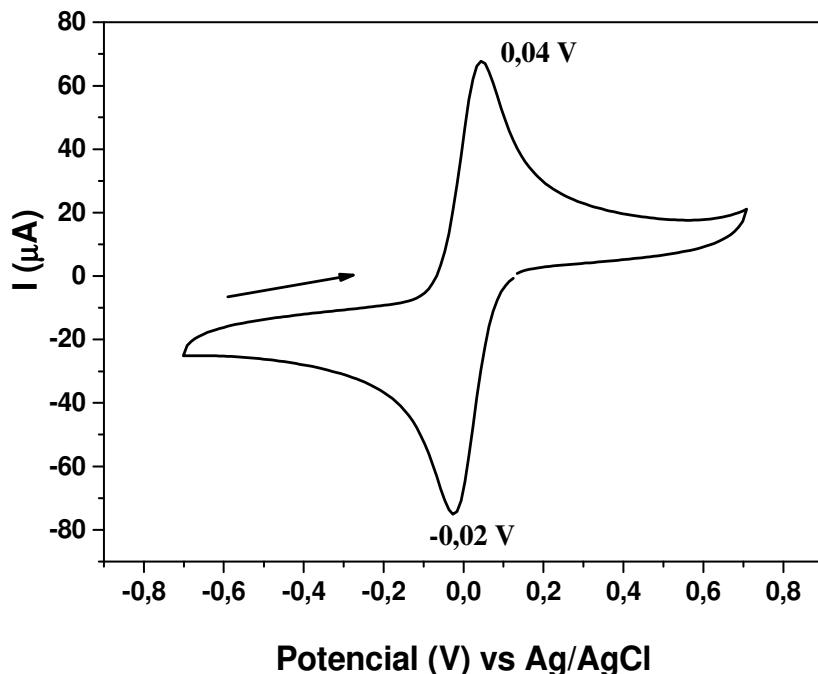
λ_{\max} nm (eV)	Força do Oscilador	Transição	
471 (2,63)	0,2627		
436 (2,84)	0,1083		
349 (3,55)	0,1551		
335 (3,69)	0,0001		

312 (3,96)	0,1382	
262 (4,72)	0,6630	
237 (5,22)	0,0096	

Diferentemente dos complexos anteriores, as bandas de menor energia do espectro teórico os orbitais HOMO possuem a nuvem eletrônica delocalizada entre o metal e os ligantes. Com isso, temos que as bandas no espectro teórico na região entre 700 a 312 nm são predominantemente $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ com a contribuição das transições $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{qui}}$, $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{qui}}$. As contribuições dos ligantes nas transições podem ser explicadas pela mudança do ligante carboxilato de pirc para qui, que por possuir um anel aromático adicional, apresentam orbitais de menor energia. As bandas de maior energia com máximo em 262 nm tem caráter $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{qui}}$ e aquela em 237 nm, $\text{LLCT}_{\pi \text{qui} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e $\text{IL}_{\pi \text{qui} \rightarrow \pi^* \text{qui}}$.

Informações adicionais sobre a estrutura eletrônica dos complexos em estudo foram obtidas por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Como padrão, foi utilizado o ferroceno, com comportamento eletroquímico reversível e bem descrito na literatura (ITO *et al.*, 1983; KADISH e SU, 1983; TSIERKEZOS, 2007), Figura 23.

Figura 23. Voltamograma cíclico do ferroceno (—) com concentração de $3,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ a 150 mV.s⁻¹ em solução eletrolítica 0,1 mol.L⁻¹ de TBAPF₆ em acetonitrila anidra saturada de argônio.



FONTE: O autor, 2019.

Para definir se um processo é totalmente reversível alguns critérios devem ser analisados e atingidos (NELSON, 1996; BARD e FAULKNER, 2000; CROUCH e HOLLER, 2006; WANG, 2006):

I - A razão $I_{pa}/I_{pc} = 1$;

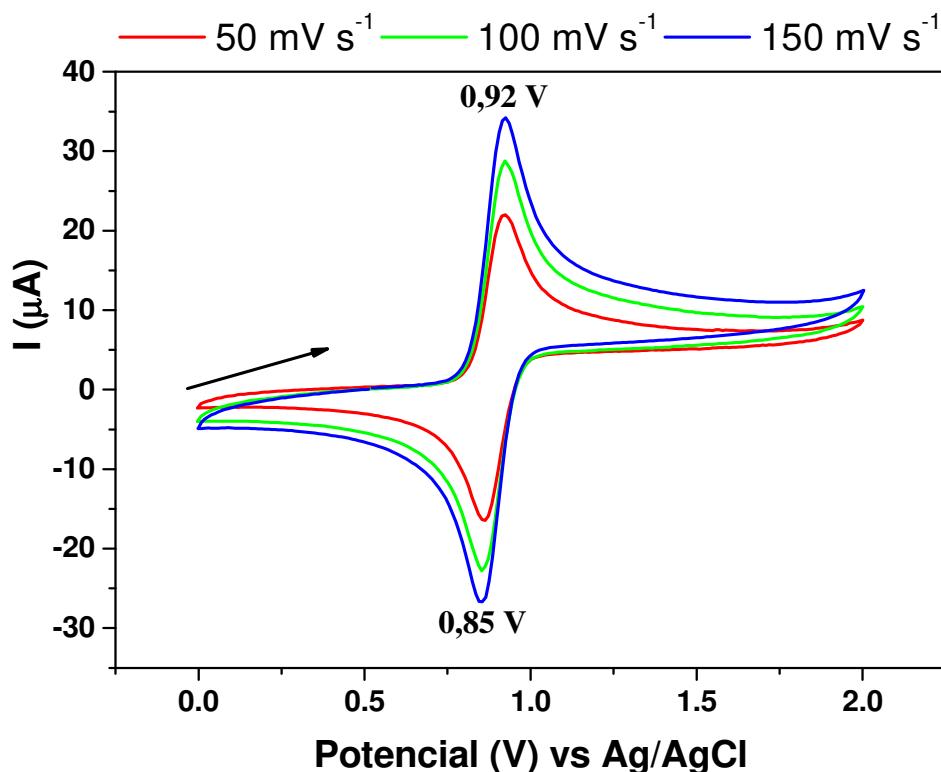
II - I_{pa} e I_{pc} devem ser proporcionais a raiz quadrada da velocidade de varredura;

III - Os E_{pa} e E_{pc} devem ser independentes em relação à velocidade de varredura;

IV- A diferença entre os valores de potenciais anódicos e o valor de potencial de meia onda ($E_{pa}-E_{p1/2}$) e a diferença entre os valores E_{pa} e E_{pc} (ΔE_p) devem ser aproximadamente igual a $59/n$ mV. Sendo n o número de elétrons.

Com o intuito de verificar o comportamento eletroquímico do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, realizaram-se voltamogramas em diferentes velocidades de varredura, Figura 24. Os dados extraídos do voltamograma cíclico estão apresentados na Tabela 10.

Figura 24. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ com concentração de $2,89 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em acetonitrila anidra, saturada de argônio.



FONTE: O autor, 2019.

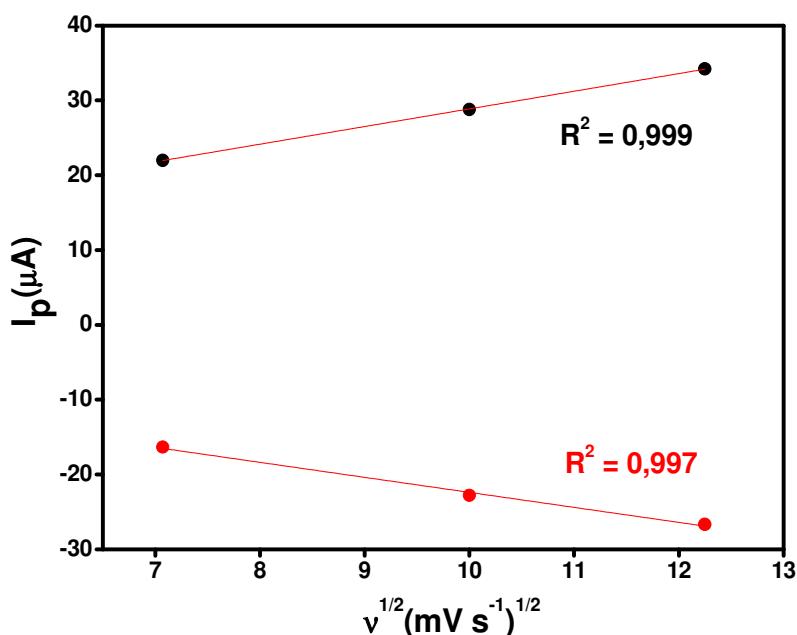
Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$.

v (mV s ⁻¹)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} – E _{1/2} (V)
50	0,92	0,86	21,99	-16,34	+0,890	0,060	1,34	0,030
100	0,92	0,85	28,78	-22,78	+0,885	0,070	1,26	0,035
150	0,92	0,85	34,21	-26,67	+0,885	0,080	1,28	0,035

Os dados mostram que os critérios de reversibilidade I, III e IV foram atingidos. O padrão utilizado, o ferroceno, que possui suas propriedades redox bem descritas na literatura e apresenta um processo reversível de um elétron com $\Delta E_p \approx 60$ mV (ITO *et al.*, 1983; KADISH

e SU, 1983; TSIERKEZOS, 2007). Porém, o valor obtido na mesma velocidade de varredura foi de 80 mV e o valor de $E_{pa}-E_{1/2} = 35$ mV. Essas variações devem estar relacionadas aos vários parâmetros experimentais como a distância entre eletrodos entre outros. Para verificar o critério II, obteve-se gráficos das correntes de pico em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura, Figura 25.

Figura 25. Curvas da corrente anódica I_{pa} (-•-) e catódica I_{pc} (-••-) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o $[Ru(bpy)_2(pirc)]^+$.

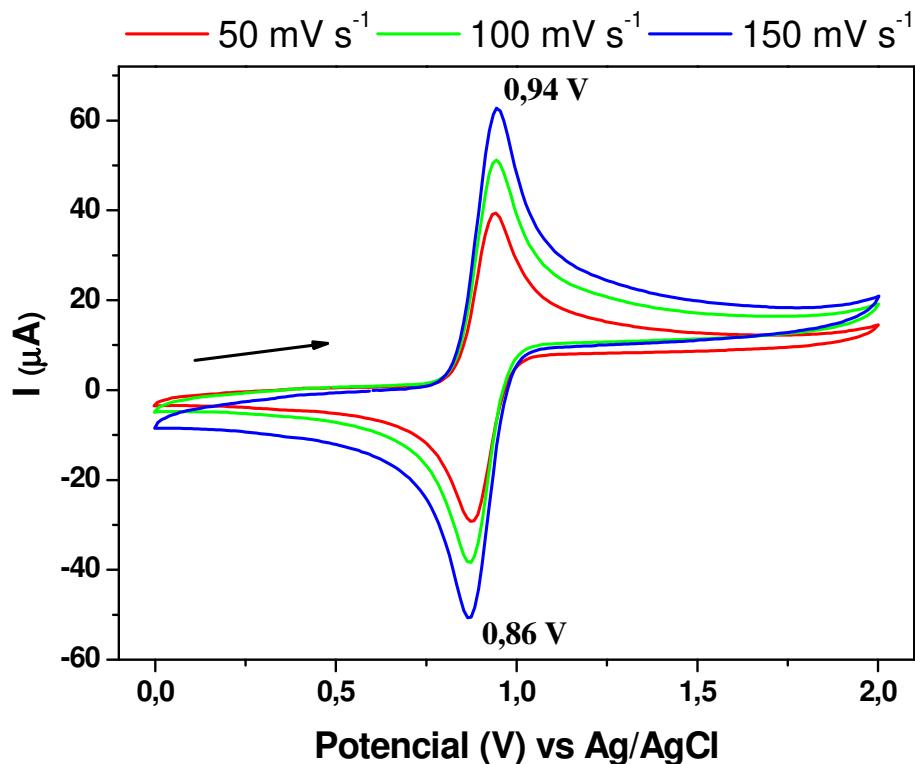


FONTE: O autor, 2019.

Observa-se que pela Figura 25, a relação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura é linear, fato observado em sistemas reversíveis. Dessa forma, temos o complexo $[Ru(bpy)_2(pirc)]^+$ apresenta apenas um par redox, atribuído ao Ru(II/III). Além disso, observa-se que nos voltamogramas do complexo $[Ru(bpy)_2(pirc)]^+$ o valor de $E_{1/2} = +0,885$ V, condiz com o descrito na literatura (CONSTANTINO *et al.*, 1994; NORRBY *et al.*, 1997).

Também foram realizados voltamogramas em diferentes velocidades de varredura para o complexo $[Ru(bpy)_2(qui)]^+$, Figura 26. Os dados do voltamograma cíclico estão apresentados na Tabela 11.

Figura 26. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ com concentração de $3,28 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em acetonitrila anidra, saturada de argônio.



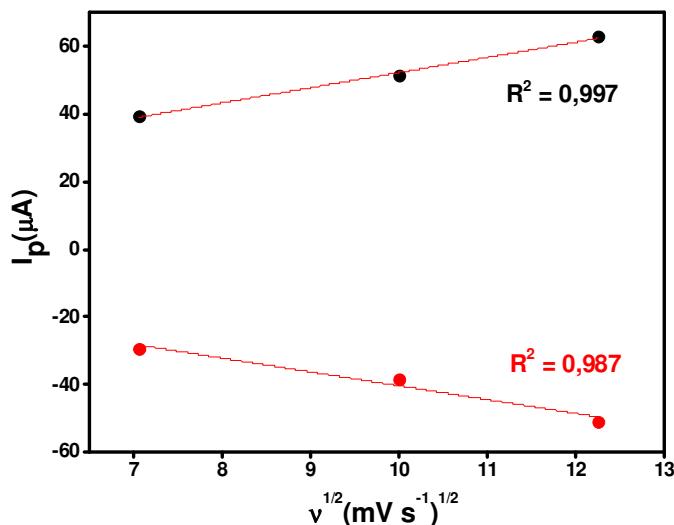
FONTE: O autor, 2019.

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$.

v (mV s ⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa} - E_{1/2}$ (V)
50	0,94	0,87	39,43	-29,23	+0,900	0,070	1,34	0,040
100	0,94	0,86	51,27	-38,33	+0,900	0,080	1,34	0,040
150	0,94	0,86	62,77	-50,66	+0,900	0,080	1,34	0,040

Observa-se que os critérios de reversibilidade I, III e IV são próximos aos apresentados no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, Figura 24. Assim, observa-se que tais critérios foram atingidos. Além disso, o valor obtido de ΔE_p foi de 80 mV e $E_{pa}-E_{1/2} = 40$ mV, igualmente encontrados para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$. Para verificar o critério II de reversibilidade os gráficos da relação corrente e velocidade de varredura estão apresentados na Figura 27.

Figura 27. Curvas da corrente anódica I_{pa} (•—•) e catódica I_{pc} (•—•) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$.

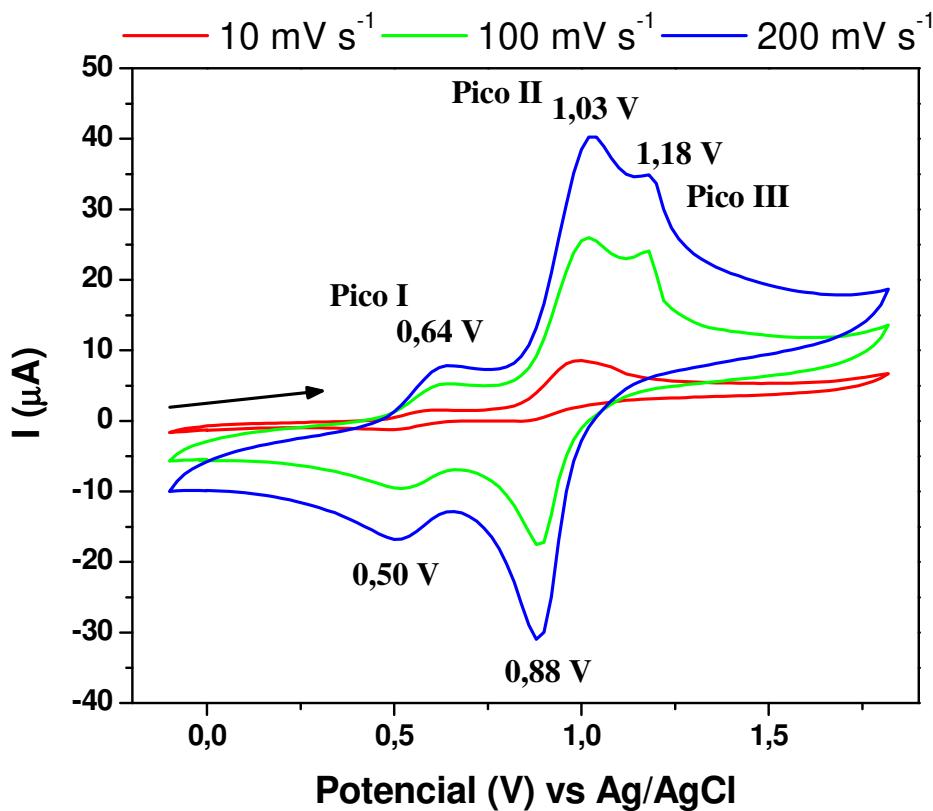


FONTE: O autor, 2019.

Observa-se que pela relação entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura é linear, isso mostra um sistema reversível. Dessa forma, temos o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ também apresenta apenas um par redox, atribuído ao Ru(II/III), em que o $E_{1/2} = +0,900 \text{ V}$. A mudança do ligante carboxilato de pirc para qui não trouxe grandes mudanças no comportamento eletroquímico dos respectivos complexos.

Nos voltamogramas em diferentes velocidades de varredura para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ observa-se um comportamento diferente em relação aos dois complexos anteriores, Figura 28. São observados pelo menos três processos de oxidação na faixa de potencial investigado. A intensidade relativa do pico de oxidação em maior potencial é dependente da velocidade de varredura utilizada. Os parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos estão apresentados na Tabela 12.

Figura 28. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆, saturada de argônio.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 12. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$.

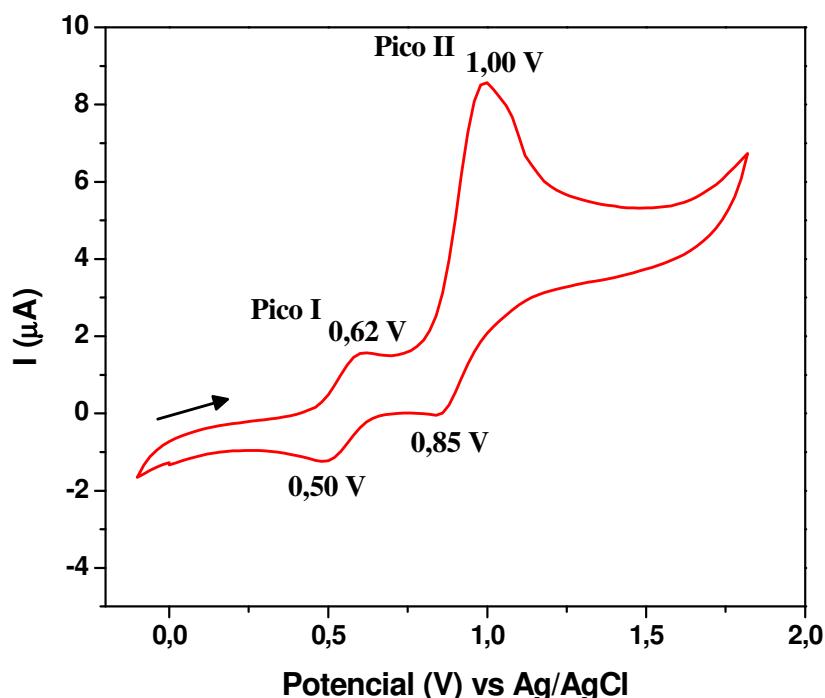
v (mV s ⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa} - E_{1/2}$ (V)
10	0,62; 1,00	0,50; 0,85	1,33; 6,18	-0,88; -2,79	+0,550; +0,920	0,120; 0,160	1,51; 2,21	0,070; 0,080
100	0,64; 1,02; 1,18	0,52; 0,89	3,55; 20,56; 18,59	-3,24; -20,5	+0,550; +0,920;	0,120; 0,140	1,09; 1,00;	0,090; 0,100
200	0,64; 1,03; 1,18	0,50; 0,88	6,89; 33,35; 27,74	-5,0; -34,08	+0,550; +0,920;	0,140; 0,160	1,38; 0,98;	0,090; 0,110

A voltametria cíclica é uma importante ferramenta para o estudo mecanístico e cinético de reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo. Nos processos de transferência eletrônica, podemos ter reações químicas acopladas que alteram

consideravelmente o padrão dos voltamogramas. Os critérios de diagnóstico para a ocorrência de reações químicas acopladas são relacionadas aos E_{pc} , ΔE_p , I_{pa}/I_{pc} e $I_{pc}/v^{1/2}$ (ZANELLO, 2007). Em casos que a transferência eletrônica reversível é sucedida de uma reação química irreversível, o pico de retorno tem sua magnitude diminuída ou mesmo não é observado se a velocidade da etapa química for maior que a velocidade de varredura.

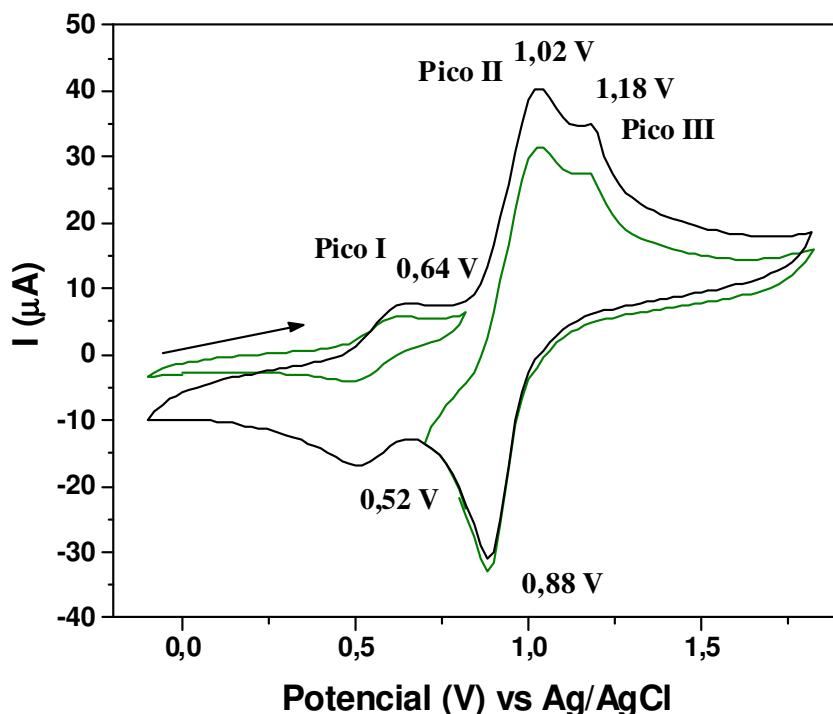
Nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, observa-se um primeiro pico de oxidação (pico I) que apresenta comportamento reversível em todas as velocidades de varredura avaliadas e pode ser atribuído ao par redox Ru(II/III). Tal processo ocorre em potenciais mais negativos em relação ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ ($E_{pa} = + 0,92 \text{ V}$) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ ($E_{pa} = + 0,94 \text{ V}$). Um segundo pico (pico II) é observado a potenciais mais altos e apresenta maiores valores de corrente e maior valor de ΔE_p , indicando a transferência de mais de um elétron no processo. Assim, temos que pelos voltamogramas existem dois processos distintos e com potenciais muito próximos. Em velocidades de varredura relativamente altas (100 para 200 mV s^{-1}) é possível observar o pico catódico correspondente, contudo a 10 mV s^{-1} a magnitude deste pico é significantemente reduzida, Figura 29. Esse comportamento é muito diferente do observado a 100 mV s^{-1} , mesmo quando os picos são analisados separadamente, Figura 30.

Figura 29. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} em diclorometano em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF_6 , saturada de argônio.



FONTE: O autor, 2019.

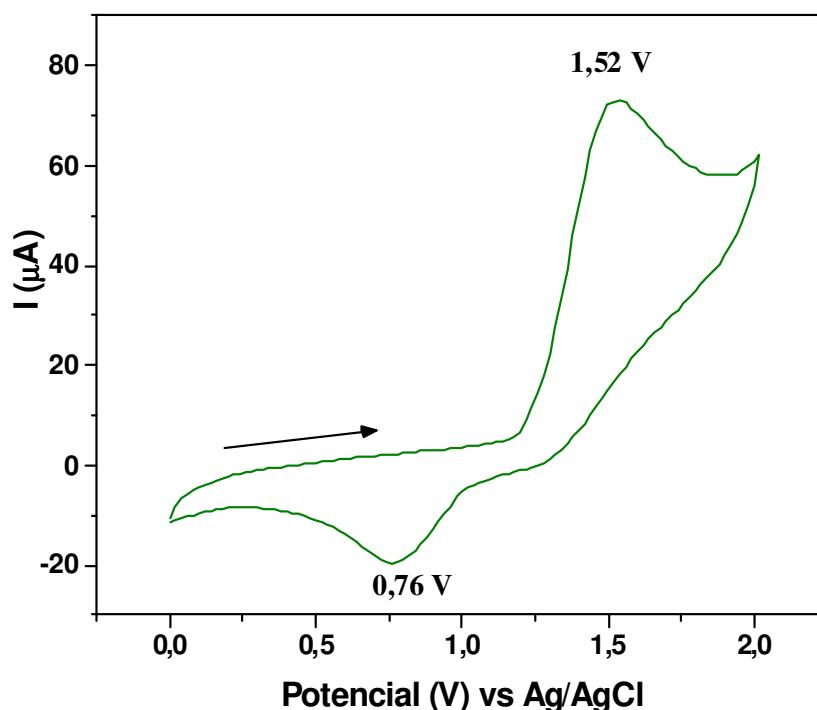
Figura 30. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ a 100 mV s^{-1} em diclorometano em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF $_6$, saturada de argônio.



FONTE: O autor, 2019.

Conclui-se, portanto que, após a ocorrência de três processos de oxidação, o complexo sofre uma reação química irreversível. À medida que a velocidade de varredura aumenta, a escala de tempo do experimento compete com a escala de tempo da etapa química, e mais complexo é deixado para a redução (ELGRISHI *et al.*, 2017). O primeiro processo de oxidação é atribuído ao par redox Ru(II/III), como discutido anteriormente. O segundo processo com $E_{pa} = +1,02 \text{ V}$ e $E_{pc} = +0,88 \text{ V}$, Figura 30, pode ser tentativamente associado ao par Ru(III/IV). Já o pico em $1,18 \text{ V}$ que leva a ocorrência da reação química acoplada é tentativamente associado à oxidação do ligante acpy, uma vez que os ligantes bpy não apresentam picos de oxidação nessa região (NORRBY *et al.*, 1997). O ligante Hacpy livre, por sua vez, tem um pico de oxidação irreversível a $1,52 \text{ V}$, ou seja, a oxidação do ligante é facilitada com a coordenação ao íon Ru(II), Figura 31.

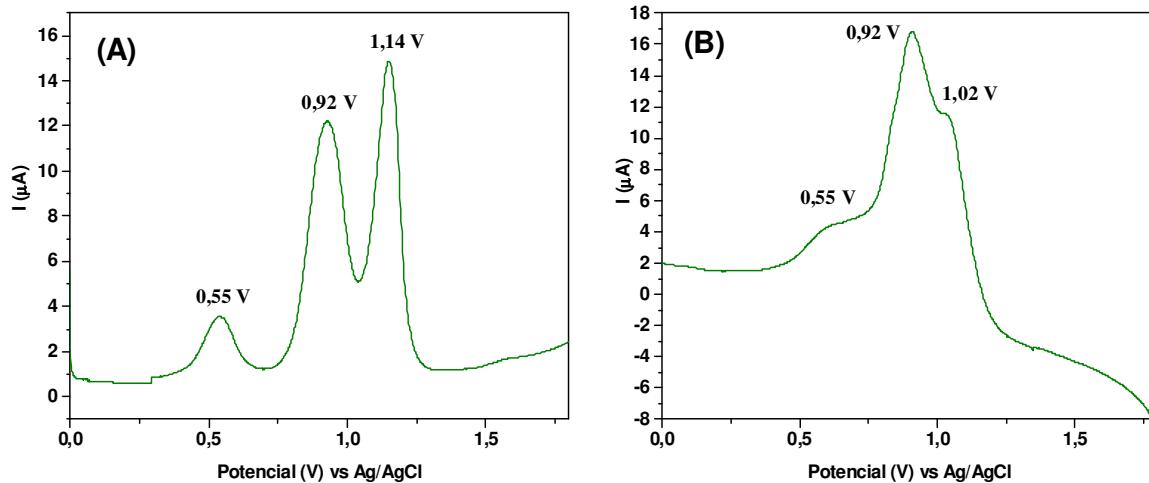
Figura 31. Voltamograma cíclico do ligante Hacpy com concentração de $3,3 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$ a 200 mV s^{-1} em acetonitrila em solução eletrolítica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TBAPF $_6$, saturada de argônio.



FONTE: O autor, 2019.

Em vários trabalhos descritos na literatura observam-se dois ou três pares redox para complexos de rutênio com ligantes carboxilatos (TONG, L. *et al.*, 2011; DUAN, LELE *et al.*, 2012a; TONG *et al.*, 2013; MATIAS *et al.*, 2016). A observação de três picos de oxidação no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em contraste com apenas um nos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$, na faixa de potencial investigado, pode ser relacionada ao aumento da densidade eletrônica do oxigênio ligado ao centro metálico, devido ao grupo CH_2 adicional no ligante acpy, deslocando os potenciais de oxidação do Ru(II/III) e Ru(III/IV) para valores menores. Para observar mais detalhadamente o número de processos, o comportamento eletroquímico do complexo também foi estudado por voltametria de pulso diferencial, Figura 32.

Figura 32. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com concentração de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆, saturada de argônio. (A) no sentido de oxidação e (B) de redução.



FONTE: O autor, 2019.

No gráfico de voltametria de pulso diferencial (VPD) no sentido da oxidação observa-se um pico com $E_{1/2} = +0,55$ V correspondente ao processo redox do Ru(II/III), um pico em $E_{1/2} = +0,92$ V atribuído ao par Ru(III/IV) e finalmente um pico em $E_{1/2} = +1,14$ V relacionado a oxidação do ligante acpy, corroborando com os dados de voltametria cíclica. Já no sentido de redução, os dados de VPD permitiram identificar três picos, ao contrário de apenas dois observados na voltametria cíclica. O pico adicional em 1,02 V está provavelmente relacionado ao processo de redução do ligante acpy e indica que a ocorrência da reação química acoplada depende da velocidade de varredura empregada. O estado de oxidação Ru(IV) é observado em vários complexos de rutênio aplicados como catalisadores em reações de oxidação (TONG, L. *et al.*, 2011; DUAN, LELE *et al.*, 2012a; TONG *et al.*, 2013; MATIAS *et al.*, 2016; TONG e THUMMEL, 2016) e isso abre a perspectiva de aplicações catalíticas para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$. Com isso, e também com os dados cristalográficos obtidos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ que apresentou o Cα sendo uma cetona, o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ foi avaliado quanto sua reatividade frente ao oxigênio molecular.

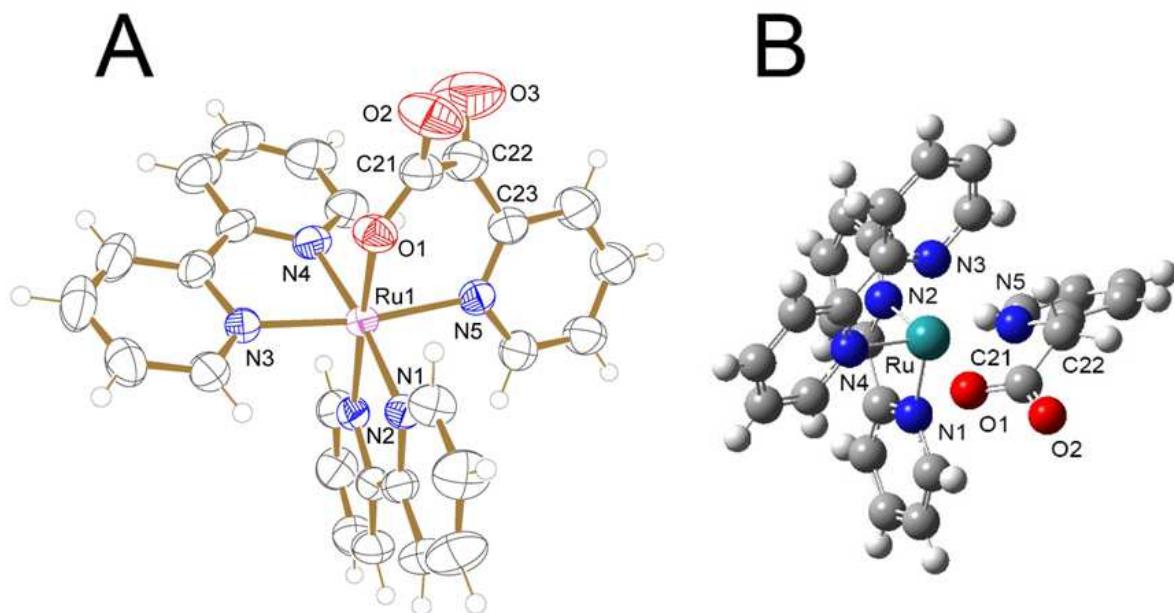
4.2. Avaliação da reatividade do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com oxigênio molecular

O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ foi sintetizado utilizando *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2].2\text{H}_2\text{O}$ como precursor, e o acpy em metanol/água (1:1), em atmosfera de argônio e precipitado com NH_4PF_6 . Quando exposto à atmosfera ambiente e/ou em solução de acetona, observou-se uma mudança de coloração que foi associada à oxidação do composto por O_2 atmosférico. A oxidação foi quantitativa e o produto pode ser isolado e caracterizado por difração de raios-X em monocrystal.

Dessa forma, essa reação tornou-se o ponto principal do trabalho, pois temos uma reação de oxidação em condições brandas e formação de um composto estável e inédito. Para tanto, foram realizados estudos de suas propriedades espectrais, eletroquímicas e cinéticos, e assim, propor mecanismos de reação possíveis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ com oxigênio molecular.

Foram isolados e cristalizados monocrystalais do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$. Tais monocrystalais foram obtidos após evaporação lenta de uma solução 1:5 de acetona e éter. Observa-se que houve a oxidação do carbono α e formou-se um complexo denominado aqui como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$, em que o acpyoxi = α -oxo-2-piridilacetato. O complexo cristalizou no sistema monoclínico, grupo espacial $C2/c$. Na figura 33A tem-se a representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ e na Figura 33B está a estrutura teórica otimizada por cálculos de DFT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$. Os valores de cálculos teóricos por DFT para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ foram comparados com o experimental juntamente com os teóricos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, Tabela 13. Os dados cristalográficos completos estão apresentados no apêndice E, Tabela E1 e E1a.

Figura 33. Representação ORTEP da unidade assimétrica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ com elipsóides termais em 50 % de probabilidade (**A**) e estrutura otimizada por DFT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (**B**).



FONTE: O autor, 2019.

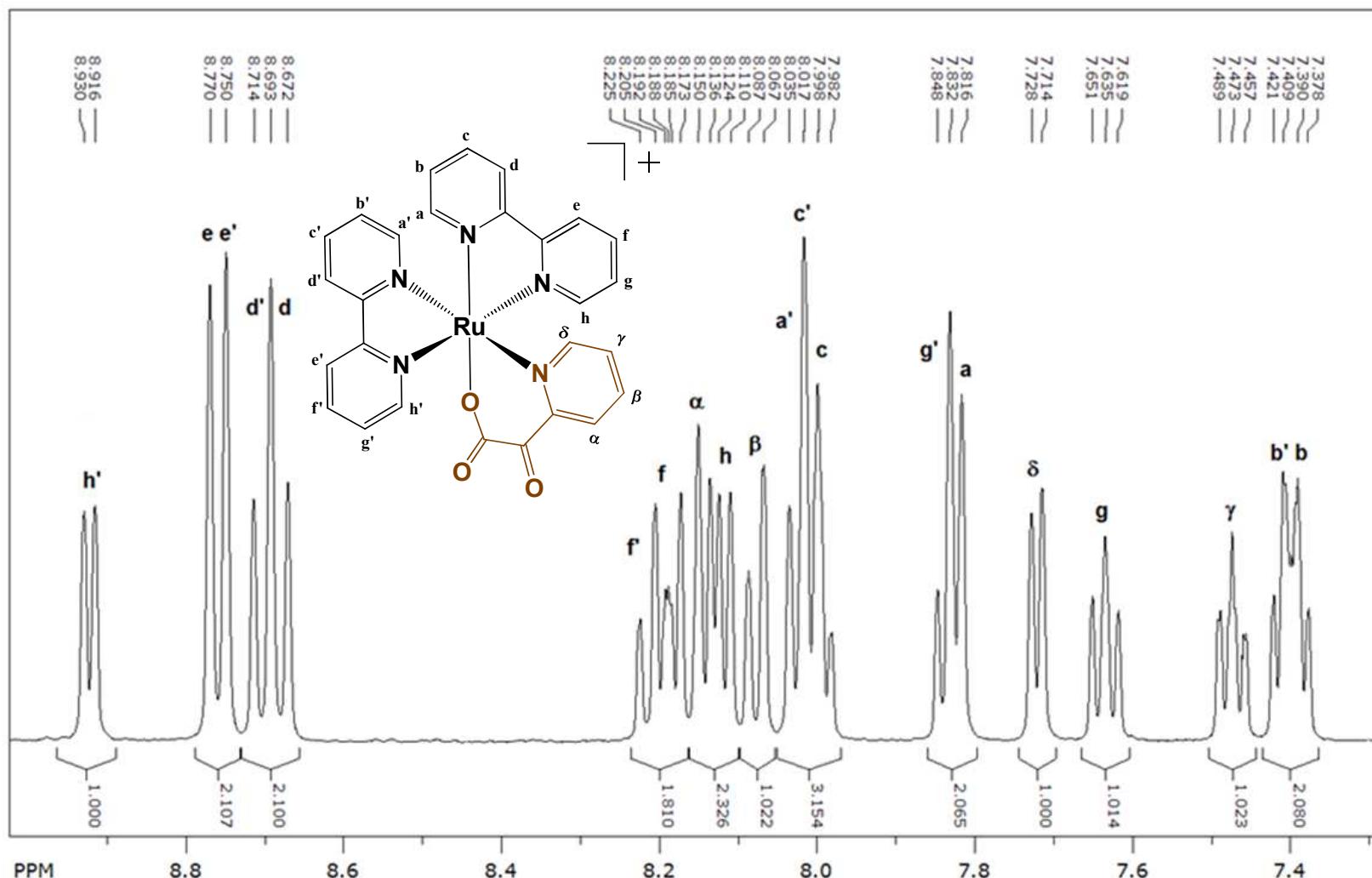
Tabela 13. Principais distâncias e ângulos de ligação experimentais e teóricos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ e teóricos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$.

Átomos	Distâncias (Å)		
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$		$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$
	Experimental	Teórico	Teórico
Ru-N(1)	2,046(2)	2,046	2,046
Ru-N(2)	2,043(2)	2,043	2,043
Ru-N(3)	2,056(2)	2,055	2,055
Ru-N(4)	2,067(2)	2,067	2,067
Ru-N(5)	2,086(2)	2,086	2,086
Ru-O(1)	2,085(2)	2,085	2,085
O(1)-C(21)	1,257(4)	1,257	1,257
O(2)-C(21)	1,223(4)	1,223	1,223
O(3)-C(22)	1,215(5)	1,214	-----
C(21)-C(22)	1,515(5)	1,515	1,515

Átomos	Ângulos (graus)		
	[Ru(bpy) ₂ (acpyoxi)]PF ₆	[Ru(bpy) ₂ (acpy)]PF ₆	
	Experimental	Teórico	Teórico
N(1)-Ru-N(2)	79,01(9)	79,01	79,02
N(3)-Ru-N(4)	79,33(10)	79,33	79,33
N(5)-Ru-O(1)	88,99(9)	88,99	88,99
O(1)-C(21)-C(22)	118,1(3)	118,08	118,08
O(1)-C(21)-O(2)	125,2(3)	125,18	125,18
O(2)-C(21)-C(22)	116,7(3)	116,69	116,69
O(3)-C(22)-C(21)	118,7(3)	118,68	-----
C(21)-O(1)-Ru	125,89(19)	125,89	125,89

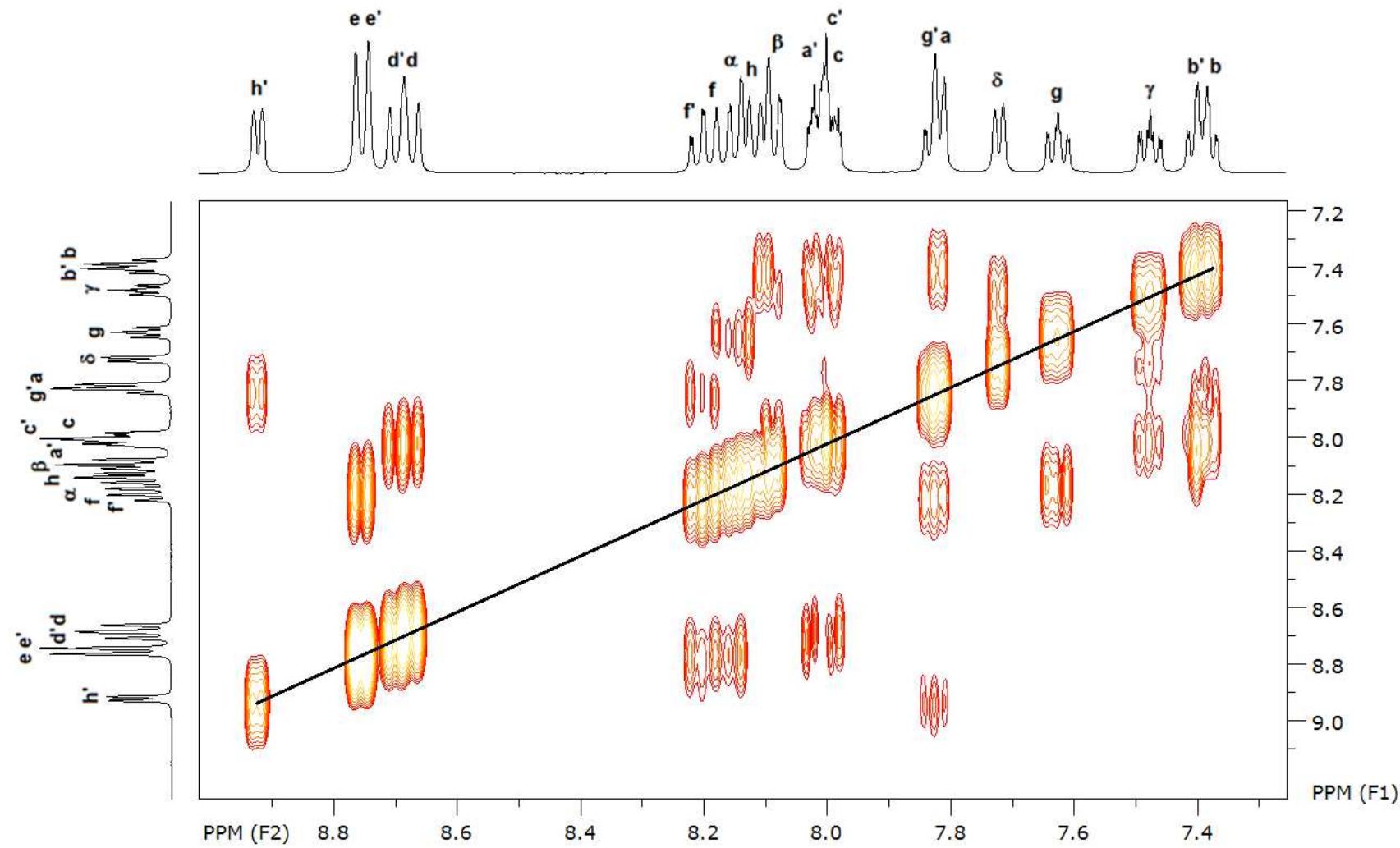
No complexo [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆ as distâncias e ângulos teóricos concordam com os valores experimentais. As distâncias de ligação entre os ligantes e o metal nos complexos [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆ e [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆ são próximos. Observa-se que o ângulo de ligação C(21)-O(1)-Ru de 125,89° nos dois complexos acima é maior que nos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺ de 115,69° e [Ru(bpy)₂(qui)]⁺ de 117,5°. Essa distorção no ângulo de ligação é causada pelo CH₂ e C=O no carbono α. O complexo [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]⁺ também foi caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons, RMN ¹H, Figura 34. Para a atribuição dos picos desse complexo foi usado o espectro de RMN do tipo COSY com acoplamento H-H, Figura 35. Os sinais foram comparados com os espectros dos complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]⁺ e [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺. Os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos complexos [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ e [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]⁺ estão apresentados na Tabela 14, juntamente com a atribuição dos sinais.

Figura 34. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$; 400 MHz.



FONTE: O autor, 2019.

Figura 35. Espectro de RMN ^1H cosy H-H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$; 400 MHz.



FONTE: O autor, 2019.

Tabela 14. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

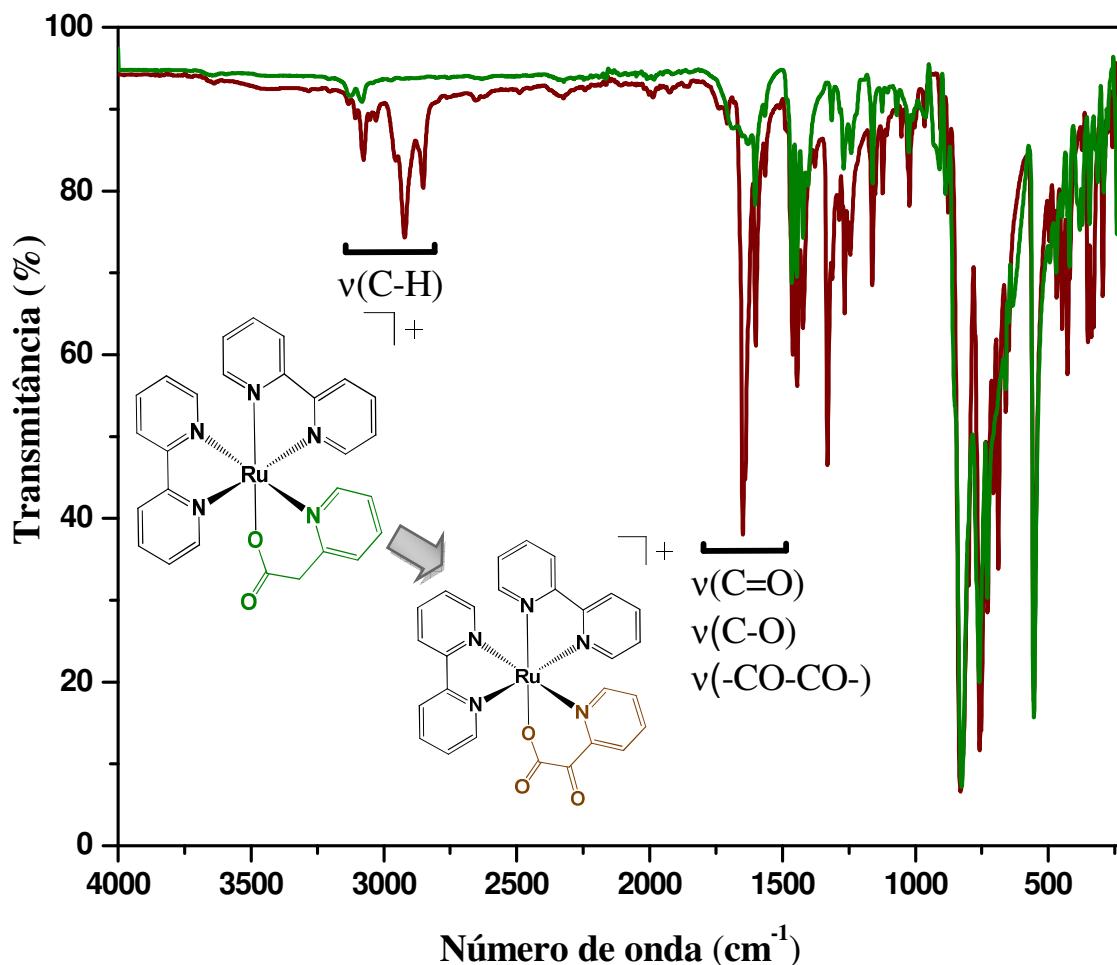
Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	$\text{H}_{\text{b}'} \text{ e } \text{H}_{\text{b}}$ H_{γ} H_{g} H_{δ} $\text{H}_{\text{g}'} \text{ e } \text{H}_{\text{a}}$ $\text{H}_{\text{a}}, \text{H}_{\text{c}} \text{ e } \text{H}_{\text{c}}$ $\text{H}_{\beta}, \text{H}_{\text{a}}, \text{H}_{\text{h}}, \text{H}_{\text{f}} \text{ e } \text{H}_{\text{f}}$ $\text{H}_{\text{d}'} \text{ e } \text{H}_{\text{d}}$ $\text{H}_{\text{e}} \text{ e } \text{H}_{\text{e}'}$ $\text{H}_{\text{h}'}$	7,40 (dd, 2H) 7,47 (t, 1H) 7,63 (t, 1H) 7,72 (d, 1H) 7,83 (m, 2H) 8,00 (m, 3H) 8,14 (m, 5H) 8,69 (t, 2H) 8,76 (d, 2H) 8,92 (d, 1H)	4,8; 12,4 6,4 6,4 5,6 8,4 8,0 5,6
	H_{θ_1} H_{θ_2} H_{γ} $\text{H}_{\delta}, \text{H}_{\text{b}} \text{ e } \text{H}_{\text{g}}$ H_{α} H_{a} $\text{H}_{\text{g}'} \text{ e } \text{H}_{\text{b}}$, H_{β} H_{h} $\text{H}_{\text{c}} \text{ e } \text{H}_{\text{f}}$ $\text{H}_{\text{c}'} \text{ e } \text{H}_{\text{f}'}$ H_{e} $\text{H}_{\text{d}'} \text{ e } \text{H}_{\text{d}}$ $\text{H}_{\text{e}'}$ $\text{H}_{\text{a}'} \text{ e } \text{H}_{\text{h}'}$	4,20 (d, 1H) 4,04 (d, 1H) 7,12 (t, 1H) 7,36 (m, 3H) 7,60 (d, 1H) 7,67 (d, 1H) 7,80 (m, 2H) 7,88 (t, 1H) 7,92 (d, 1H) 8,00 (m, 2H) 8,28 (t, 2H) 8,64 (d, 1H) 8,77 (t, 2H) 8,87 (d, 1H) 8,99 (t, 2H)	16,4 16,4 6,4 8,0 5,6 8,0 8,0 5,6 8,0 8,0 8,0 9,2 8,0 8,0 5,6

Os sinais dos hidrogênios no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ são similares aos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, Tabela 3. Observa-se que os sinais dos hidrogênios relativos aos ligantes bpy no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ em sua maioria estão deslocados para

frequências baixas em comparação ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, devido a mudança do ambiente de coordenação. Além disso, os sinais dos hidrogênios H_γ , H_β , H_δ e H_α no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ estão deslocados para maiores frequências em comparação ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, devido ao acréscimo de um grupo $\text{C}=\text{O}$ próximo a esses hidrogênios.

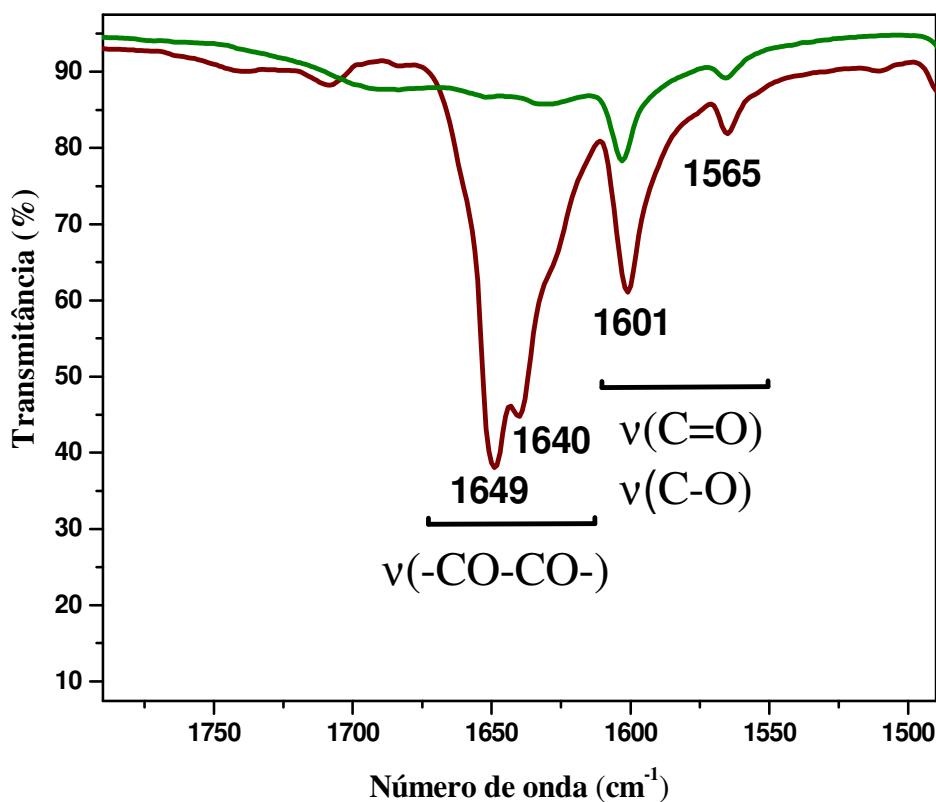
Quando o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ reage com o oxigênio molecular há formação de um novo grupo funcional que resulta em novas deformações axiais no espectro de infravermelho. Na Figura 36 é apresentado o espectro de infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ e o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ e na Figura 36a uma ampliação na região de 1490 a 1790 cm^{-1} desses espectros na região dos grupos carbonilas.

Figura 36. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ (—).



FONTE: O autor, 2019.

Figura 36a. Espectros no IV (ATR) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ (—).

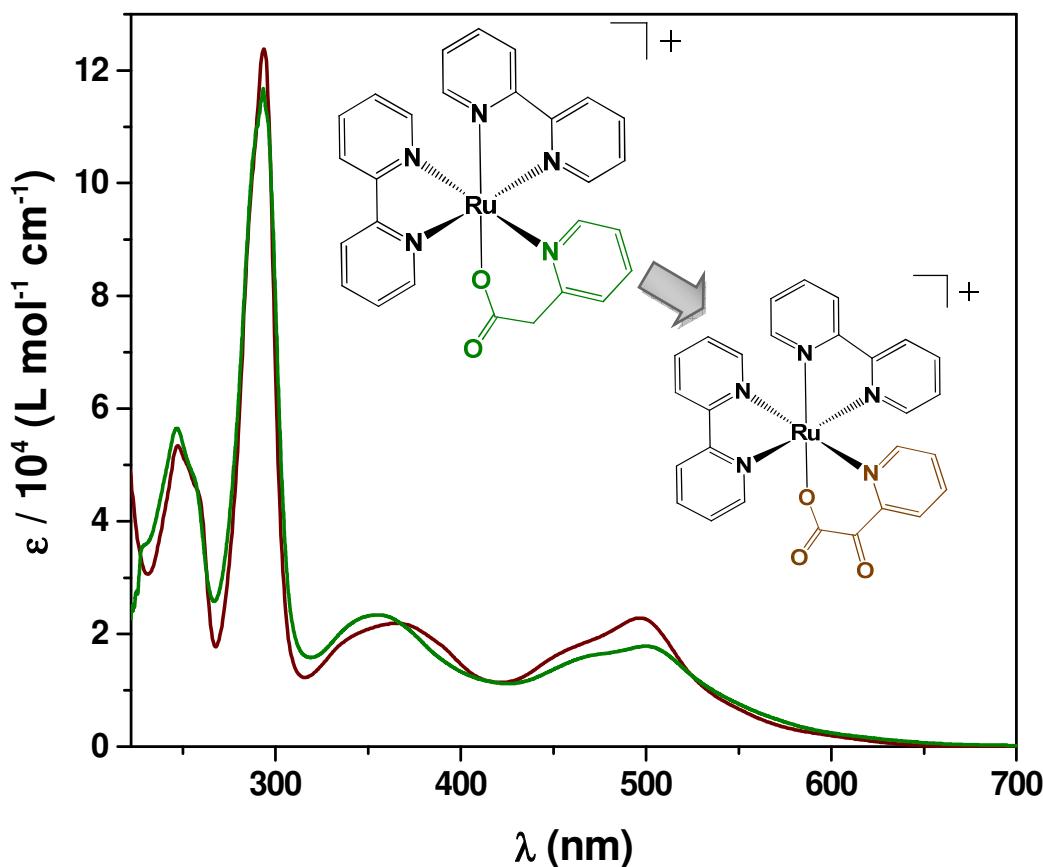


FONTE: O autor, 2019.

Observa-se uma mudança na região das carboxilas (1700 a 1550 cm^{-1}) quando o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ tem seu ligante acpy oxidado no carbono α formando $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$. Nos α -ceto-ésteres, em princípio, devem ser observados dois grupos carbonila. No espectro do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]\text{PF}_6$ observa-se deformações axiais em 1603 e 1565 cm^{-1} já presente no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ e novas deformações axiais em 1640 e 1649 cm^{-1} atribuído ao novo grupo C=O (SILVERSTEIN et al., 2007, PAVIA et al., 2010).

O espectro UV-Visível do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ é apresentado na figura 37, juntamente com o espectro do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos complexos estão apresentados na Tabela 15.

Figura 37. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ (verde) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ (laranja) em CH_2Cl_2 .



FONTE: O autor, 2019.

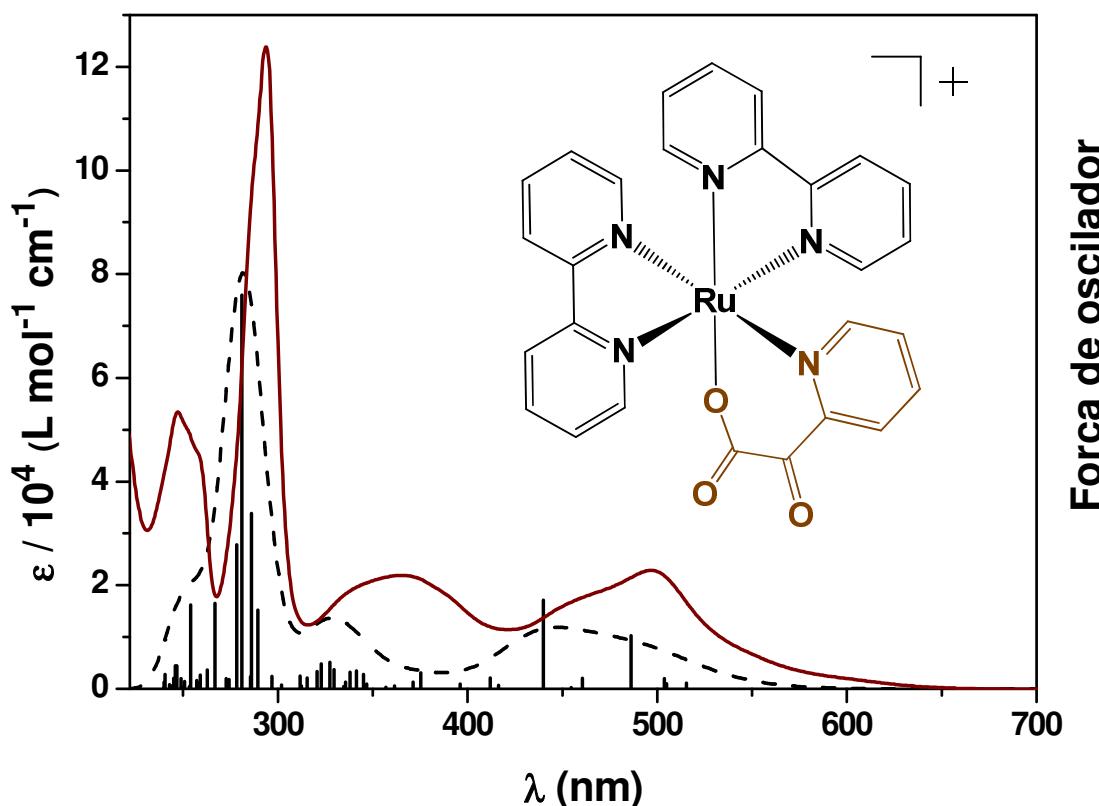
Tabela 15. Parâmetros espectrais dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ em CH_2Cl_2 .

Composto	$\lambda_{\max}(\text{nm}) (\epsilon / 10^4 (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}))$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$	246 (5,64), 293 (11,68), 354 (2,34) , 471 (1,62)^a , 500 (1,78)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$	247 (5,34), 293 (12,38), 365 (2,19) , 464 (1,80)^a , 497 (2,28)

^a Ombro

Comparando o complexo oxidado com o não oxidado, observa-se um aumento na intensidade das bandas e um pequeno deslocamento dos máximos de absorção para a região de menor energia, devido as transições serem predominantemente $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$. Entre os máximos na região MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e aqueles observados para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$, há um deslocamento do máximo de 354 para 365 nm. Os espectros do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ experimental e teórico são apresentados na figura 38. Os valores dos parâmetros espectroscópicos dos complexos estão apresentados na Tabela 16.

Figura 38. Espectros de absorção na região do UV-Visível do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ (—) experimental e (---) teórico em CH_2Cl_2 .

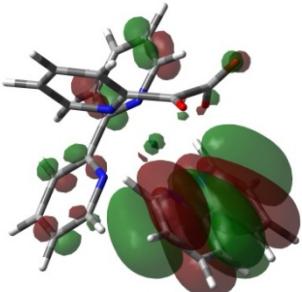
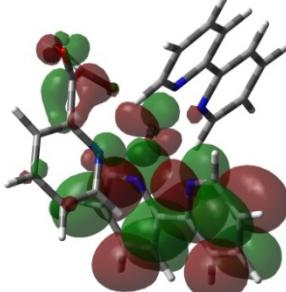


FONTE: O autor, 2019.

Tabela 16. Imagens representativas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$.

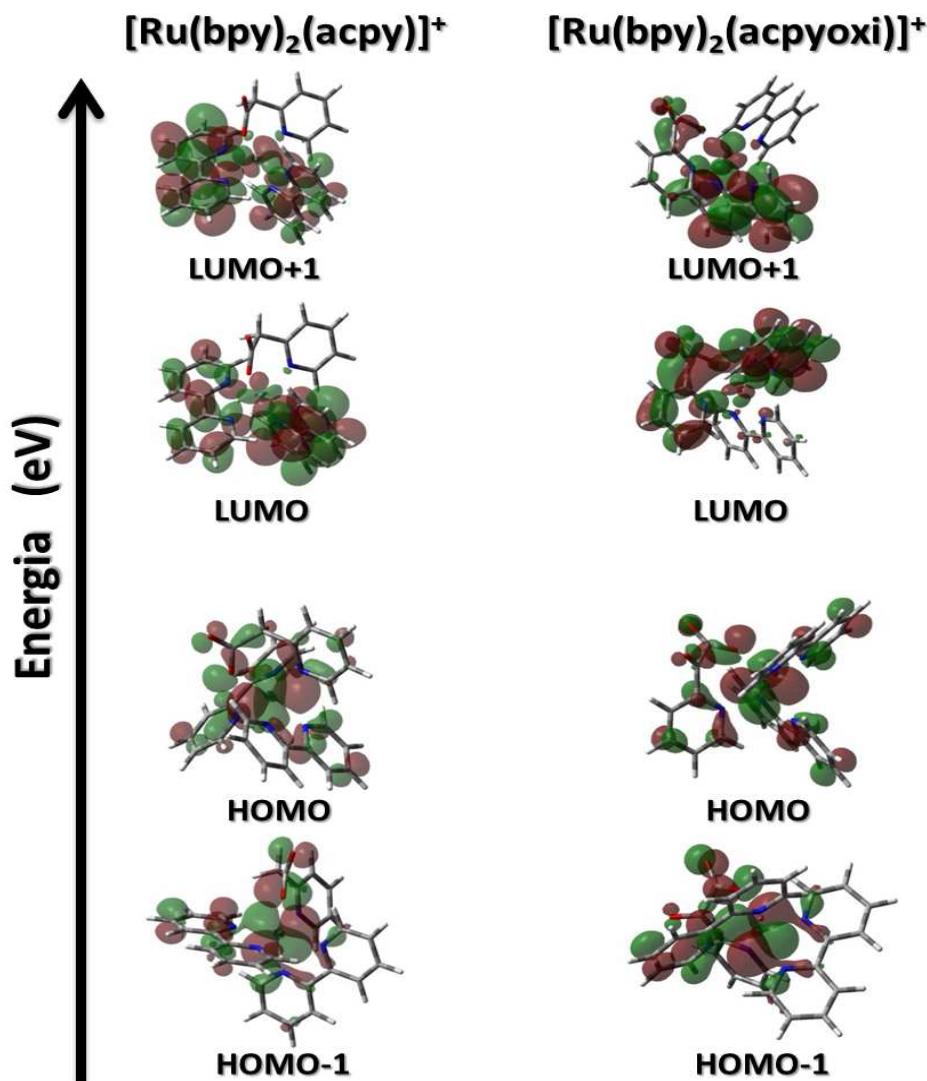
$\lambda_{\max}\text{nm}$ (eV)	Força do Oscilador	Transição	
486 (2,55)	0,0678	 HOMO-1	 LUMO

460 (2,69)	0,0136	 HOMO-1	 LUMO+2
439 (2,82)	0,1136	 HOMO-2	 LUMO+1
327 (3,79)	0,0339	 HOMO	 LUMO+7
286 (4,33)	0,2242	 HOMO-4	 LUMO

280 (4,41)	0,5037		
------------	--------	-----------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

Observa-se que as bandas de menor energia do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ o espectro experimental está deslocado para o vermelho em relação ao teórico. Além disso, são atribuídas predominantemente a essas transições como sendo $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ ou $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{acpyoxi}}$. No complexo com o ligante acpyoxi as transições MLCT em sua maioria há a concentração da nuvem eletrônica no π^* acpyoxi. Essa concentração é devido ao acréscimo de um oxigênio ao carbono α no ligante acpy. Nas transições de maior energia a atribuição às transições entre os orbitais são $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, Tabela 8 e $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e $\text{LLCT}_{\pi \text{bpy} \rightarrow \pi^* \text{acpyoxi}}$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$. Além disso, observa-se também uma similaridade entre as transições do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ com o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$. No diagrama comparativo das transições HOMO e LUMO dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ é apresentado na Figura 39.

Figura 39. Gráfico das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ teórico em CH_2Cl_2 .

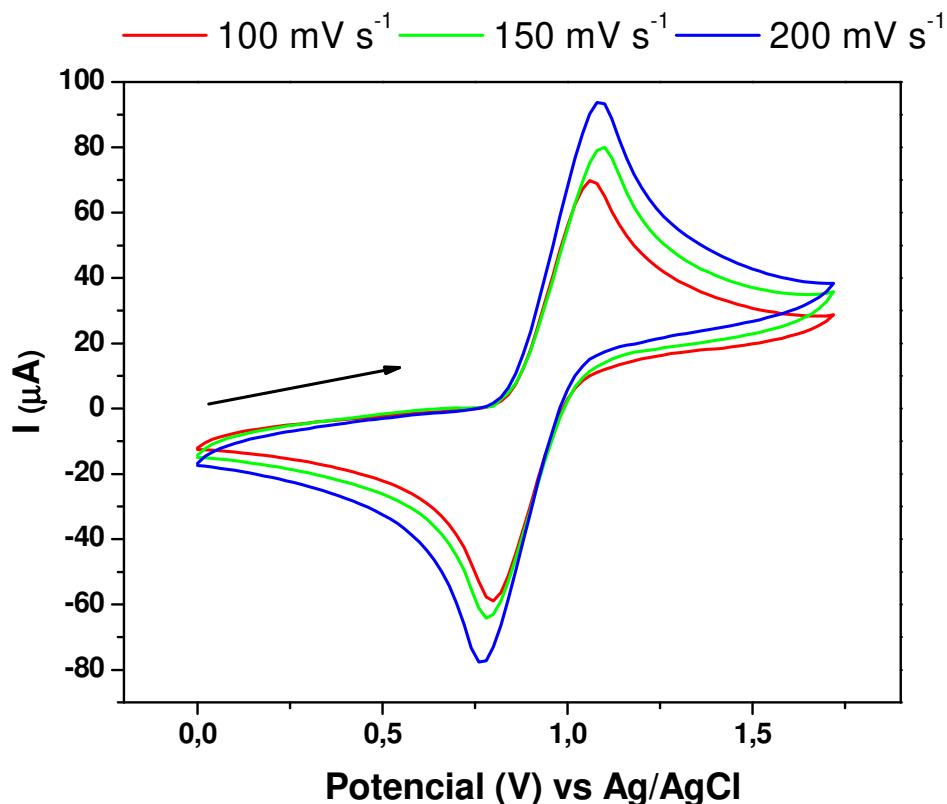


FONTE: O autor, 2019.

Observam-se que nos orbitais HOMO dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ a nuvem eletrônica é centrada no metal. Já nos orbitais LUMO há um efeito maior de deslocamento da nuvem eletrônica para os oxigênios no ligante acpyoxi quando comparados com o ligante acpy. Isso ocorre devido ao efeito retirador de elétrons provido pelo oxigênio adicional no carbono α .

As propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ foram determinadas em diferentes velocidades de varredura, Figura 40. Os dados do voltamograma cíclico estão apresentados na Tabela 17. O voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ no sentido de oxidação e redução, Figura 41. Os dados evidenciam que na faixa de potencial investigada, há a ocorrência de dois processos de oxidação com potenciais próximos.

Figura 40. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ com concentração de $3,15 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em diclorometano anidro, saturada de argônio.

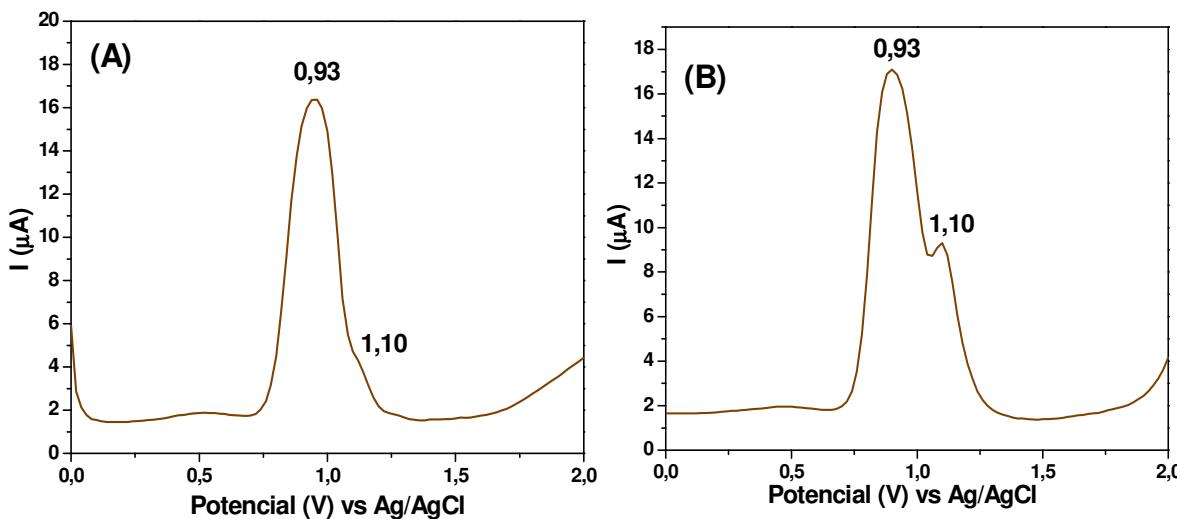


FONTE: O autor, 2019.

Tabela 17. Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo calculados para o par de picos presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$.

v (mV s ⁻¹)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{1/2} (V)	ΔE _p (V)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} – E _{1/2}
100	1,05	0,79	68,82	-58,89	+0,920	0,260	1,19	0,130
150	1,09	0,78	79,95	-64,18	+0,930	0,310	1,23	0,160
200	1,09	0,76	93,35	-77,66	+0,920	0,330	1,21	0,170

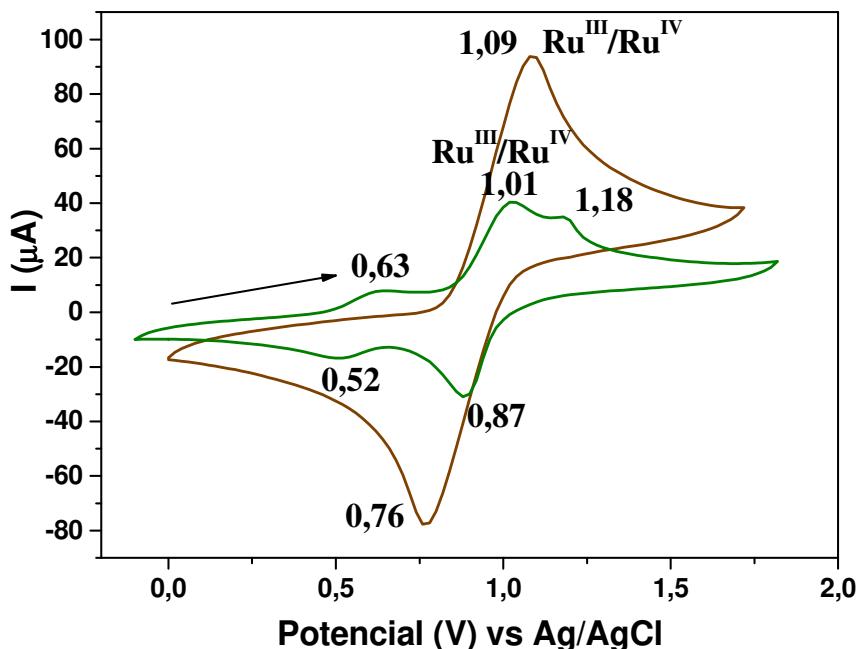
Figura 41. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ com concentração de $3,15 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em diclorometano em solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆, saturada de argônio. (A) no sentido de oxidação e (B) de redução.



FONTE: O autor, 2019.

Os processos de oxidação observados para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ podem ser tentativamente atribuídos aos pares Ru(II/III) e Ru(III/IV), uma vez que os cálculos de TD-DFT indicam que o HOMO desse complexo está centrado nos orbitais *d* do metal. Os voltamogramas dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ foram comparados na Figura 42.

Figura 42. Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ (—) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$ (—) com concentrações de $2,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ e $3,15 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente. Voltamogramas em diclorometano e solução eletrolítica 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆, saturada de argônio. $v = 200$ mV s⁻¹.



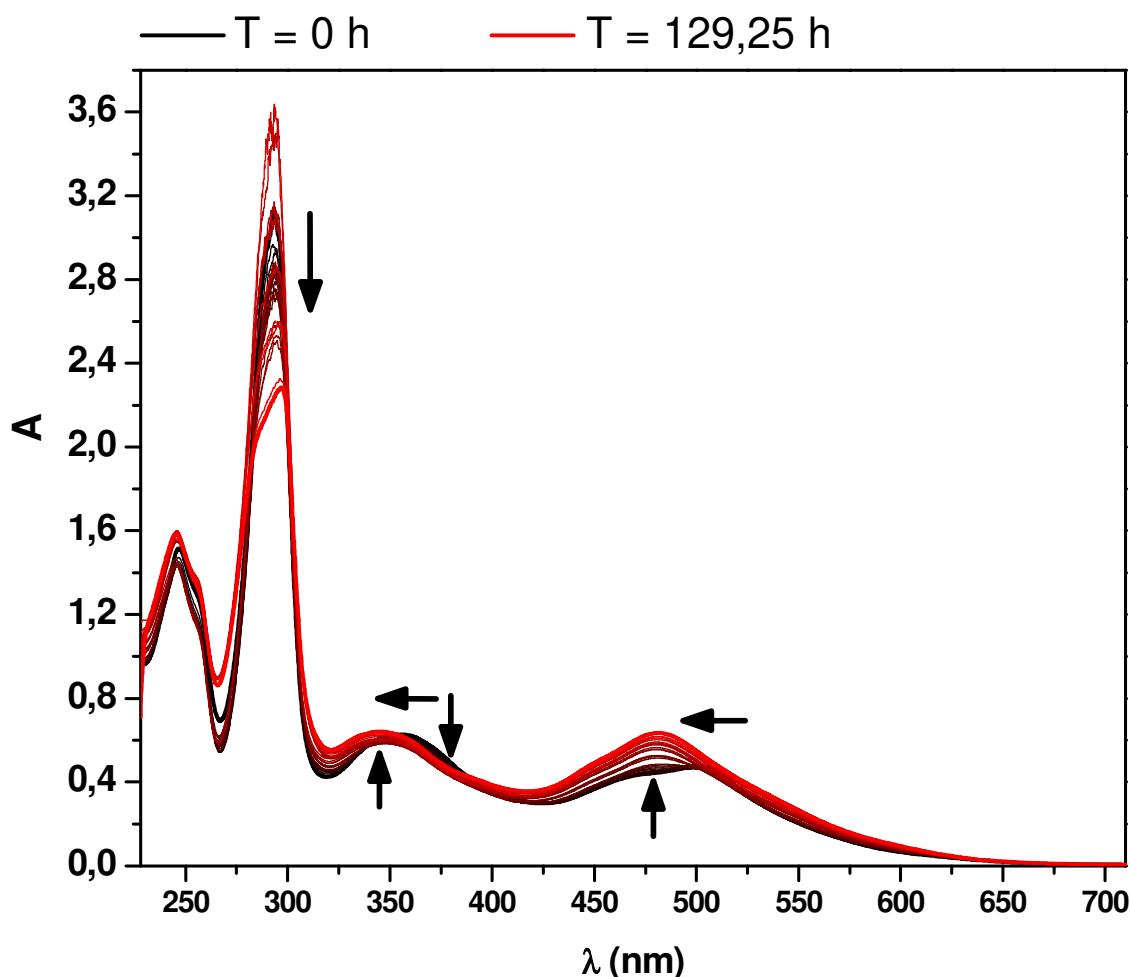
FONTE: O autor, 2019.

No voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$, observa-se um deslocamento do par redox Ru(II/III) para potenciais mais positivos quando comparados com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$. Observam-se que os processos de oxidação Ru(III/IV) são próximos em ambos os complexos. No complexo oxidado não é observado reações químicas acopladas, pois esses processos são estabilizados devido à alta densidade eletrônica do grupo bicetona (KUHN *et al.*, 2011; MASEK *et al.*, 2013). Além disso, o $E_{1/2} = + 0,93$ V para o processo Ru(II/III) no complexo com o ligante acpy oxidado é similar ao dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$ ($E_{1/2} = + 0,88$ V) e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ ($E_{1/2} = + 0,90$ V).

4.3. Avaliação da cinética de reação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com oxigênio molecular por UV-Vis e RMN ¹H

Observando os resultados das técnicas já apresentadas, a análise da reação de oxidação do ligante acpy coordenado ao metal Ru(II) por O₂ é um dos fatores primordiais na elucidação de um mecanismo e entendimento das etapas presentes. Tendo em vista os dados obtidos para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpyoxi})]^+$, a reação foi analisada por espectros no UV-Vis, Figura 43 na região das bandas MLCT.

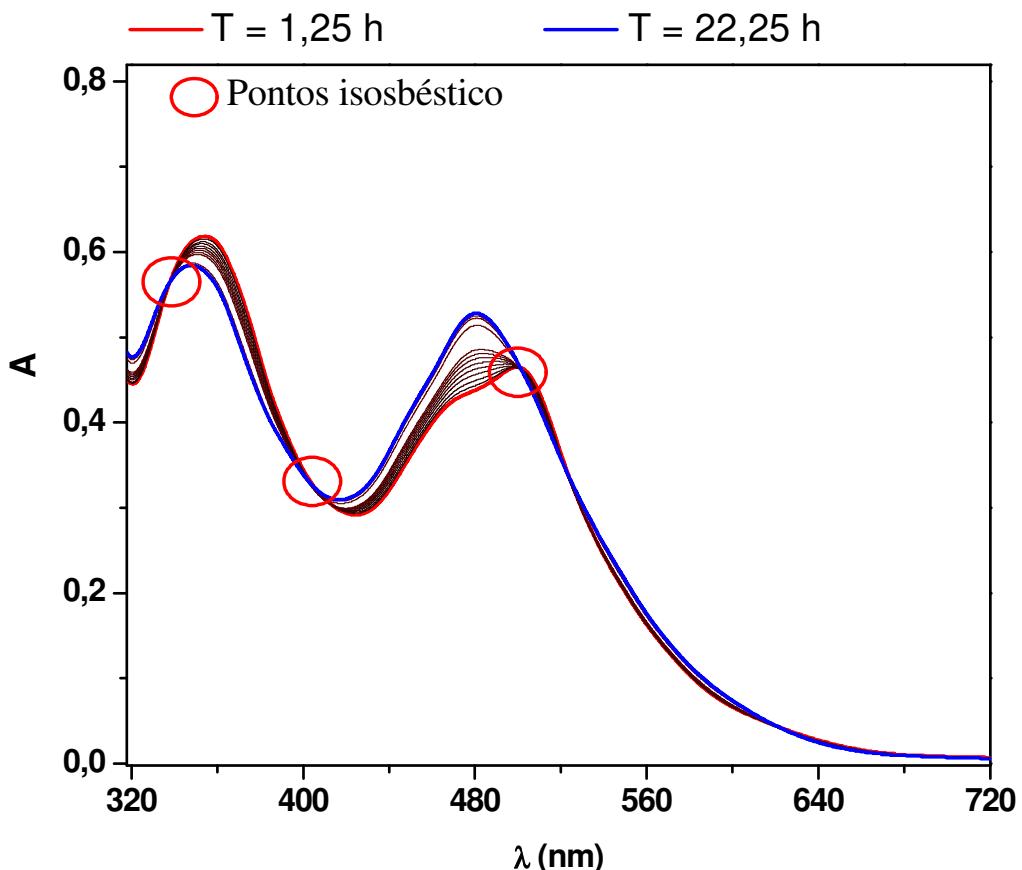
Figura 43. Espectros de absorção do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em função do tempo de reação com O_2 . Concentração inicial igual $1,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diclorometano e atmosfera de O_2 ; T = 298 K.



FONTE: O autor, 2019.

Na reação de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ foi observado um decréscimo da banda de absorção entre 400 e 700 nm, relacionadas as transições $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ até as 1,25 horas após ter borbulhado O_2 à solução do complexo. Posteriormente, observam-se novas mudanças espectrais com a formação de três pontos isosbésticos até 22,25 horas, Figura 44. Depois desse tempo, os pontos isosbésticos deixam de existir, há uma diminuição da intensidade das bandas na região de 320 a 225 nm enquanto que as bandas na região de menor energia têm suas intensidades aumentadas. O comportamento espectral observado indica que a reação de oxidação do complexo envolve várias etapas e a formação de um ou mais intermediários relativamente estáveis.

Figura 44. Espectros de absorção na região MLCT na cinética de reação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ no intervalo de 1,25 a 22,25 horas. Concentração inicial igual $1,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diclorometano e atmosfera de O₂; T = 298 K.



FONTE: O autor, 2019.

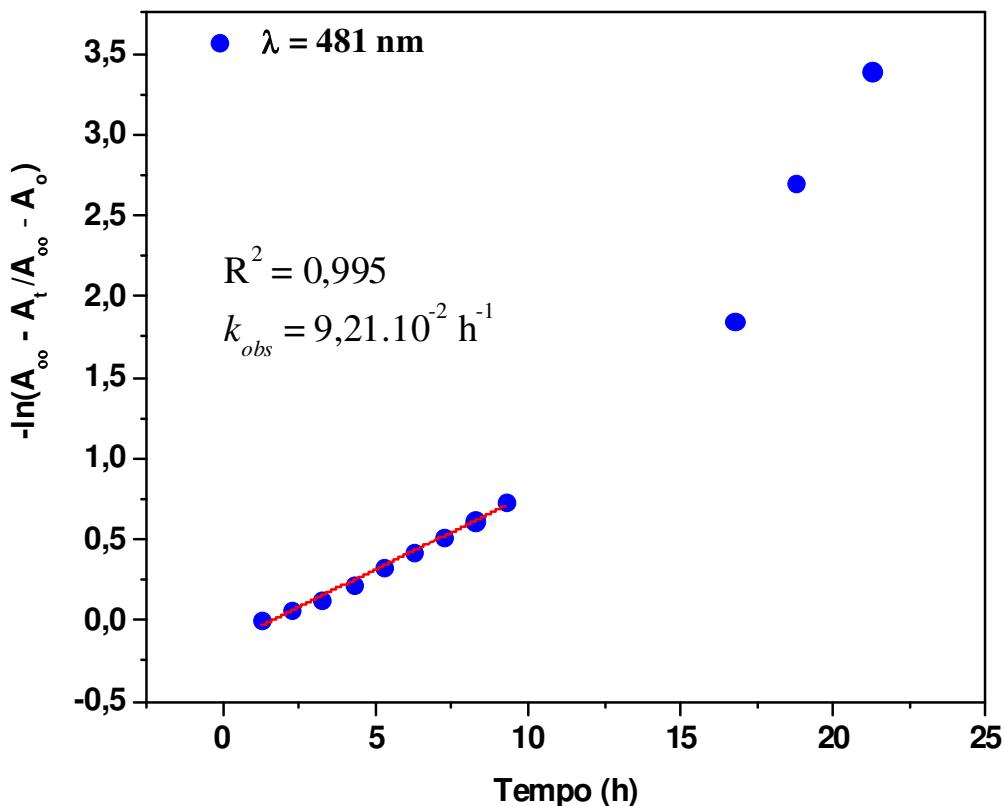
Na primeira hora de reação, há um descréscimo da absorbância na região das bandas atribuídas às transições $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{bpy}}$ e $\text{MLCT}_{\text{dRu} \rightarrow \pi^* \text{acpy}}$. Uma possível explicação para esse comportamento seria a formação de espécies cujo centro metálico está oxidado (Ru^{IV} ou Ru^{III}). Após esse período, observou-se a formação de três pontos isosbésticos em 337, 404 e 500 nm, provavelmente associados à formação de um intermediário estável de reação. Após esse período o ponto isosbástico é perdido, o que mostra que o intermediário é consumido.

Para determinar a constante de velocidade (k_{obs}) da reação de oxidação foi feito um acompanhamento da variação de intensidade da banda de absorção em 481 nm, considerando o processo como de pseudo-primeira ordem, Equação 5, Figura 45.

$$\ln(A_\infty - A_t / A_\infty - A_0) = -k_{obs}t \quad \text{Equação 5}$$

Onde A_t é a absorbância da espécie formada entre 1,25 e 22,25 horas, A_0 e A_∞ são respectivamente as absorbâncias da espécie no início e no final da reação em que há os pontos isosbésticos.

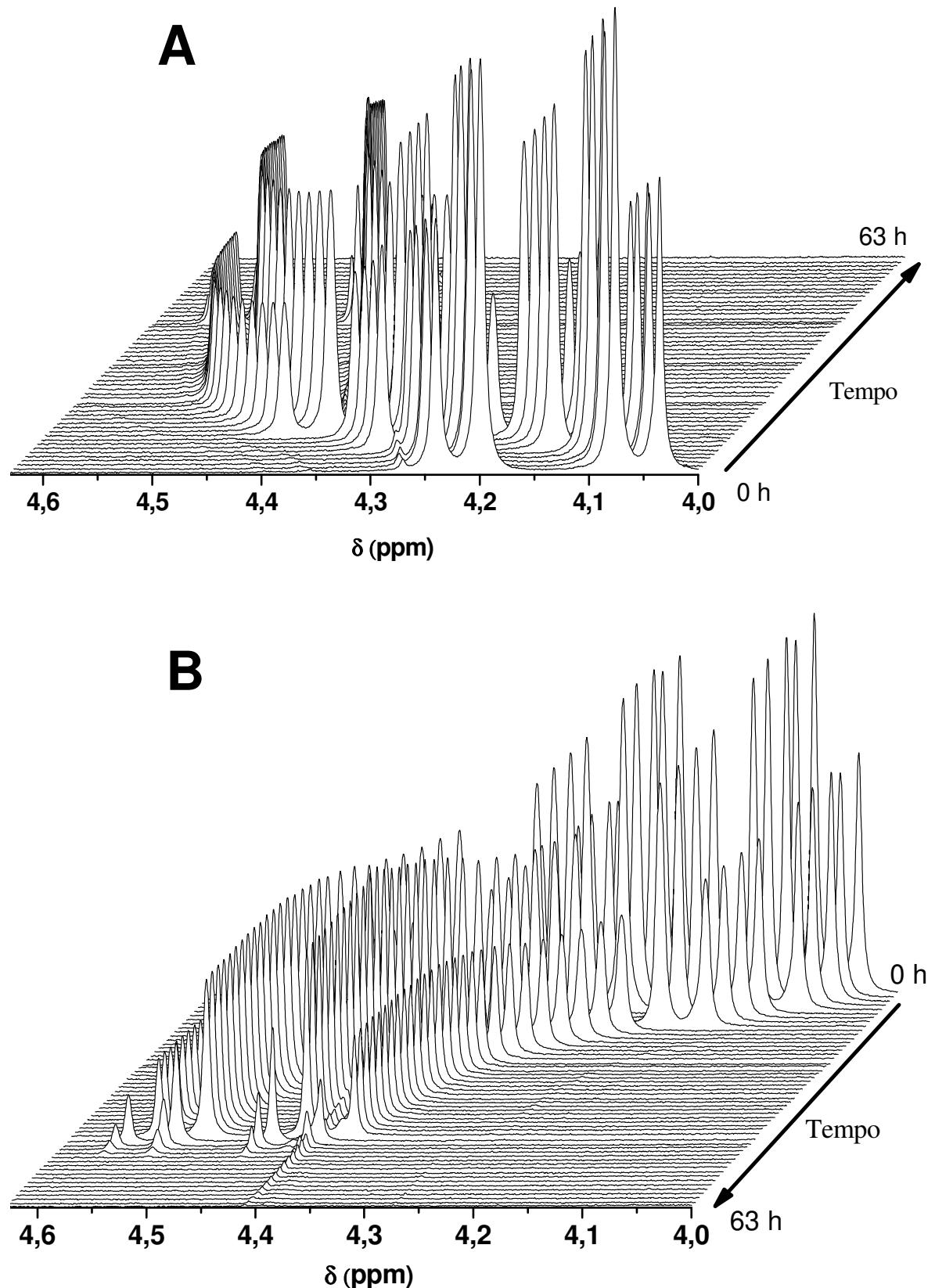
Figura 45. Cinética de primeira ordem para a reação no consumo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em relação ao tempo; T = 298 K.



FONTE: O autor, 2019.

A constante média de velocidade aparente de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em diclorometano foi de $k_{obs} = 9,21 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ para as primeiras nove horas de reação. Após esse período, a linearidade é perdida provavelmente devido ao consumo do intermediário complexo. Para entender melhor, o mecanismo de reação do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ com o O_2 molecular, a técnica de RMN ^1H foi utilizada. Na técnica de RMN ^1H os sinais na região do CH_2 no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ desaparecem ao longo da reação de oxidação, Figura 46. A solubilidade de oxigênio em acetona é de $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a 298 K (ACHORD, J. M.; HUSSEY, C. L., 1980).

Figura 46. Espectros de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ na região do CH_2 em função do tempo; 400 MHz. **A** é no sentido crescente e **B** é no sentido decrescente em relação ao tempo; T = 298 K.

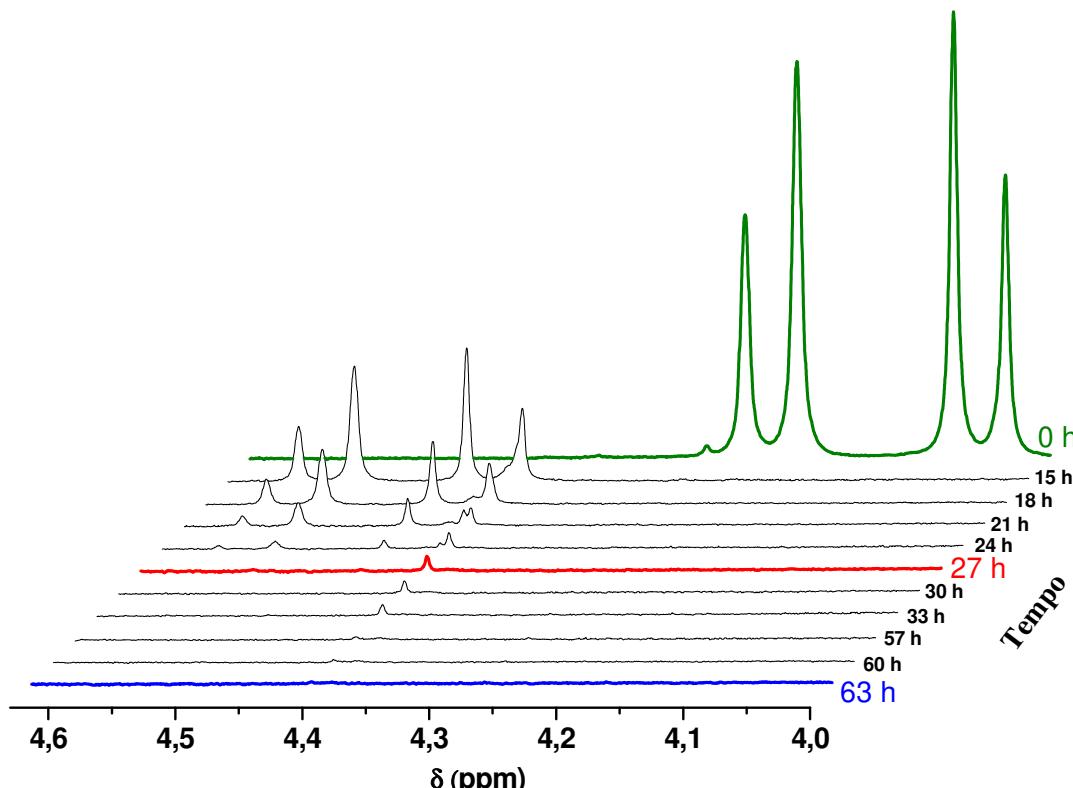


FONTE: O autor, 2019.

Nos primeiros minutos de reação observa-se um deslocamento rápido no sinal do CH₂, ou seja, a formação de um intermediário, provavelmente devido à interação do complexo com

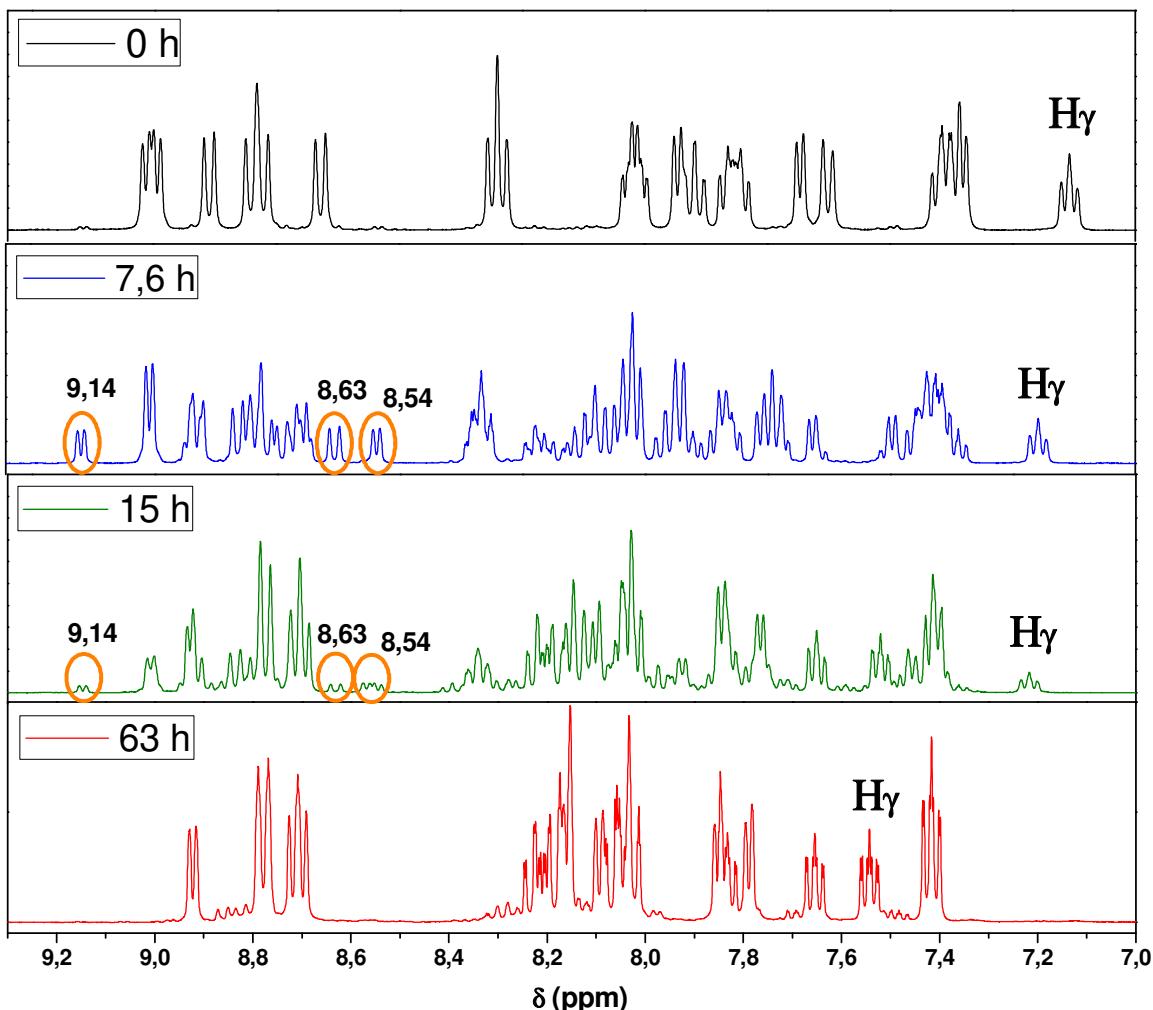
o oxigênio. A formação do Ru^{IV}=O paramagnético nessa etapa leva ao deslocamento dos sinais para frequências mais altas (ROC, M. *et al*, 2015). Com o passar do tempo, a reação de oxidação continua deslocando o sinal do CH₂ para maiores frequências ao mesmo tempo em que a intensidade decresce devido à oxidação do complexo inicial. Após 27 horas de reação observa-se que há somente o sinal de um hidrogênio nessa região, Figura 47. Além disso, foram analisados os sinais na região de aromáticos, Figura 48.

Figura 47. Espectros de RMN ¹H do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ na região do CH₂ em função do tempo; 400 MHz no sentido decrescente em relação ao tempo; T = 298 K.



FONTE: O autor, 2019.

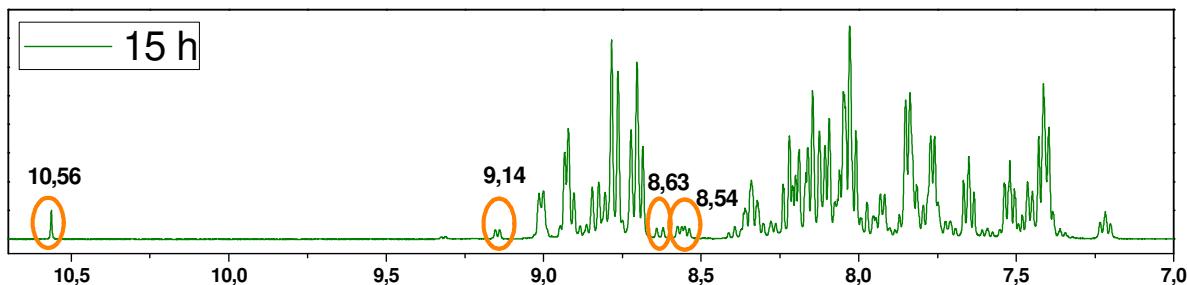
Figura 48. Variação dos espectros de RMN ¹H do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ em função do tempo; 400 MHz; T = 298 K.



FONTE: O autor, 2019.

Observa-se que, com o decorrer do tempo, há o surgimento de sinais de hidrogênios em 8,54 ppm ($J = 5,6$), 8,63 ppm ($J = 8,0$) e 9,14 ppm ($J = 5,6$) que no final da reação deixam de existir e, por isso, são atribuídos à um intermediário da reação. O H_γ e os demais sinais deslocam-se devido a oxidação do CH_2 no ligante acpy coordenado ao Ru(II). Quando amplia-se a região de análise no RMN ^1H a 15 horas, observa-se o máximo de formação do sinal de um hidrogênio em 10,56 ppm, também associado a um intermediário já que ao final da reação o sinal não é observado, Figura 49.

Figura 49. Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em 15 horas de reação; 400 MHz; T = 298 K.



FONTE: O autor, 2019.

Foram realizados espectros de RMN ^1H de 20 em 20 minutos até 12 horas e depois a cinética foi acompanhada de 3 em 3 horas até 63 horas e os sinais foram analisados em relação ao tempo. Para obter esses dados, primeiramente integraram-se os sinais do CH_2 e assumiu que cada pico que surgisse seria de um hidrogênio em relação a ele. Com isso, calculou-se as concentrações dos sinais em relação à concentração inicial do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ multiplicando-se pela integral dos sinais dos hidrogênios relativos ao CH_2 como referência em relação aos sinais dos hidrogênios em 8,54, 8,63, 9,14 ou 10,56 ppm. Assim, foram calculadas as concentrações das possíveis espécies responsáveis pelos sinais usando a Equação 6. Os dados de concentração dos picos em relação ao tempo estão apresentam na Figura 50.

$$R = \int H \times [A]_0 / p \times V \quad \text{Equação 6}$$

R = Concentração dos sinais no espectro de RMN (mol.L^{-1});

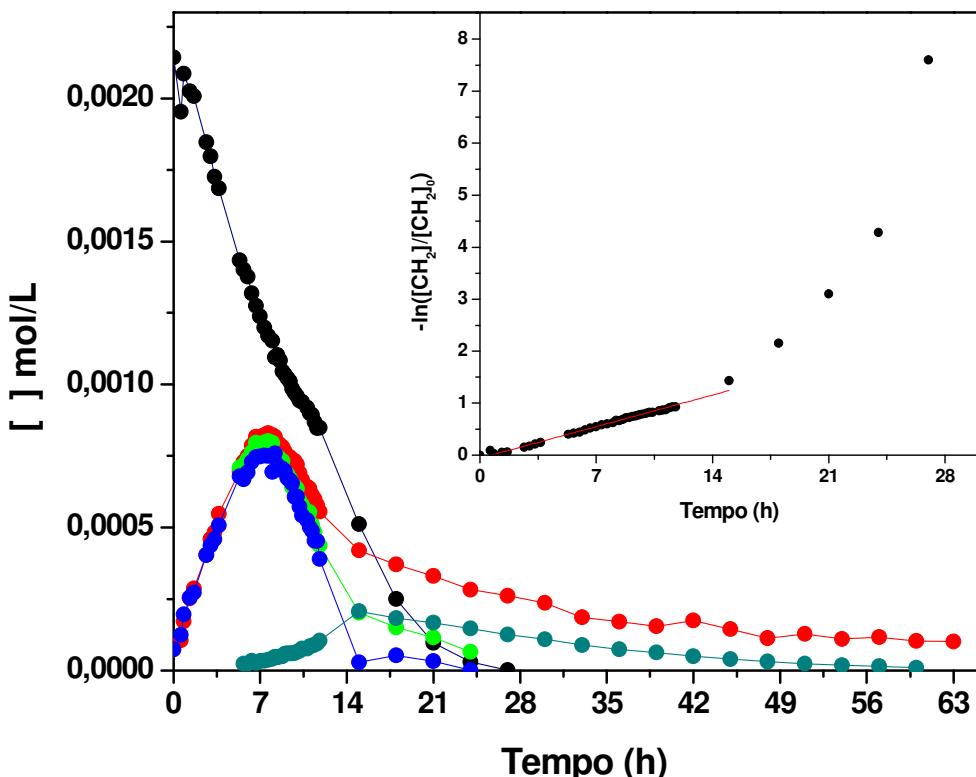
H = Sinais dos hidrogênio no espectro de RMN;

A = Número de mols de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$;

p = Número de hidrogênios;

V = Volume (L);

Figura 50. Concentração dos picos de CH₂ (•—•), 8,54 ppm (—●—), 8,63 ppm (●—●—), 9,14 ppm (●—●—) e 10,56 ppm (●—●—) em mol/L nos espectros de ¹H RMN da cinética de reação do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ em relação ao tempo; T = 298 K. Inset: Curva da velocidade de reação no consumo de CH₂ em relação ao tempo.



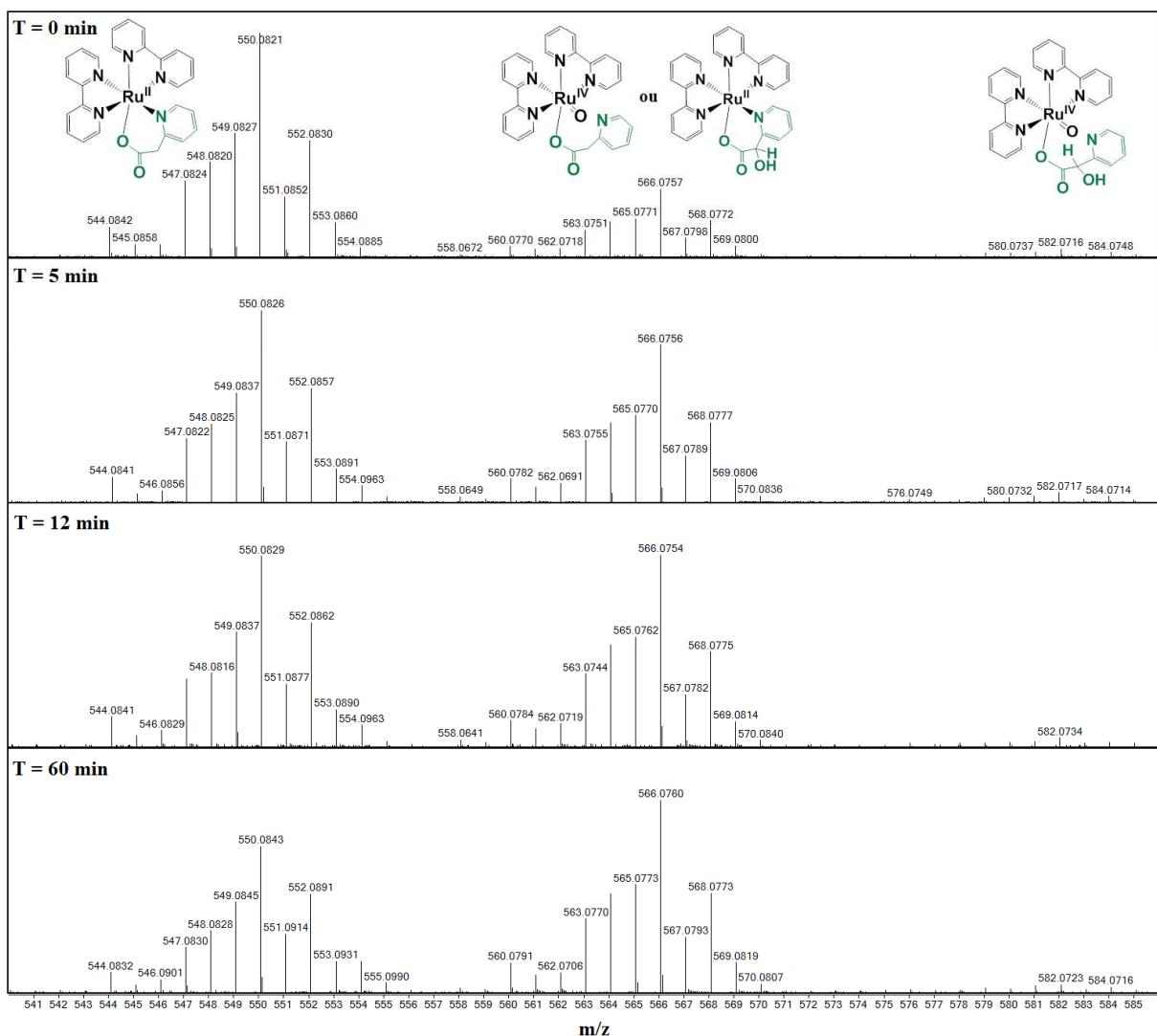
FONTE: O autor, 2019.

Observa-se que o CH₂ é consumido em sua maior parte até 24 horas de reação e que, posteriormente, há o sinal de somente um hidrogênio ligado ao Cα. Sendo a cinética dessa reação de pseudo primeira ordem até as 15 horas de reação com $k_{obs} = 8,7 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ de mesma ordem de grandeza obtida na cinética realizada por espectroscopia no UV-Visível. Após 15 horas há um desvio da linearidade e que coincide com a intensidade máxima do sinal em 10,56 ppm. Os sinais em 8,54, 8,63 e 9,14 ppm possuem o mesmo comportamento, sendo o máximo de concentração em 7,6 horas e depois um decaimento no qual o sinal em 8,63 e 9,14 ppm decaem com maior velocidade e se misturam em outros sinais com 24 horas de reação. Enquanto isso, o sinal em 8,54 ppm está presente até o final da reação.

Dessa forma, observa-se que reação de oxidação é dividida em pelo menos duas etapas. A primeira etapa da oxidação é de 0 a 15 horas, em que há um rearranjo intermolecular, pois o hidrogênio H_γ não se desloca muito. Nesse período o oxigênio molecular ataca o Ru(II) e forma Ru(IV)=O, que por sua vez, promove a oxidação do Cα para formar um produto de oxidação de dois elétrons, α-hidroxilado. Tal formação foi evidenciada na análise de espectros de massas em que, logo após o borbulhamento da solução com O₂, há

a formação de um pico com $m^+/z = 566,0757$, atribuído à espécie Ru(IV)=O. À medida que o tempo passa, os picos referentes ao composto inicial têm sua intensidade diminuída, indicando que o complexo inicial é rapidamente consumido. Tal decréscimo coincide com o aumento da intensidade do pico a $m^+/z = 566,0757$. Esse pico pode ser também associado ao produto de oxidação de dois elétrons, α -hidroxilado, que possui a mesma massa do intermediário Ru(IV)=O. Nos espectros de massa, observam-se também um terceiro conjunto de picos de maior massa, relativos ao intermediário Ru(IV)=O com C-OH, Figura 51.

Figura 51. Variação dos espectros de massas em modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ em função do tempo; T = 295 K.

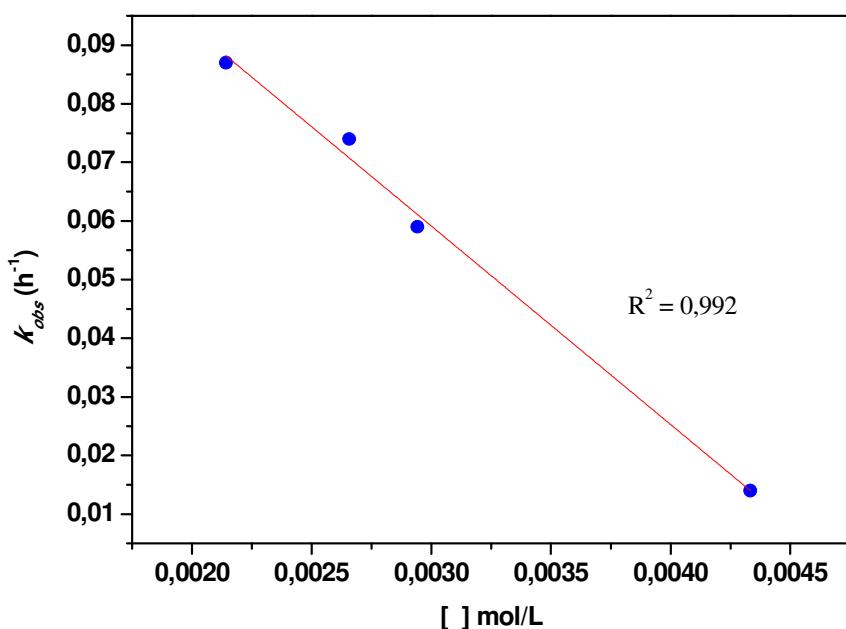


FONTE: O autor, 2019.

A formação de espécies de Ru(IV) para as reações de oxidação já foi descrita em trabalhos anteriores (TOVROG *et al.*, 1979; MOYER e MEYER, 1981; KEENE *et al.*, 1983;

BÄCKVALL *et al.*, 1991; RIDD *et al.*, 1992; RICHARD KEENE, 1999; MURAHASHI *et al.*, 2000; AN, J. *et al.*, 2012; KANG *et al.*, 2014; SHAFFER, DAVID W. *et al.*, 2017). Já entre os tempos de 15 a 63 horas, segunda etapa da reação, observa-se que o átomo de oxigênio é transferido para a ligação C-H devido ao grande deslocamento do carbono H_γ. Essa etapa aparenta ser a etapa lenta do processo oxidativo. O efeito da concentração do complexo inicial sobre a velocidade da reação determinada por RMN ¹H também foi avaliado, Figura 52.

Figura 52. Curva da velocidade de reação no consumo do complexo [Ru(bpy)₂(acpy)]⁺ em relação ao tempo; T = 298 K.

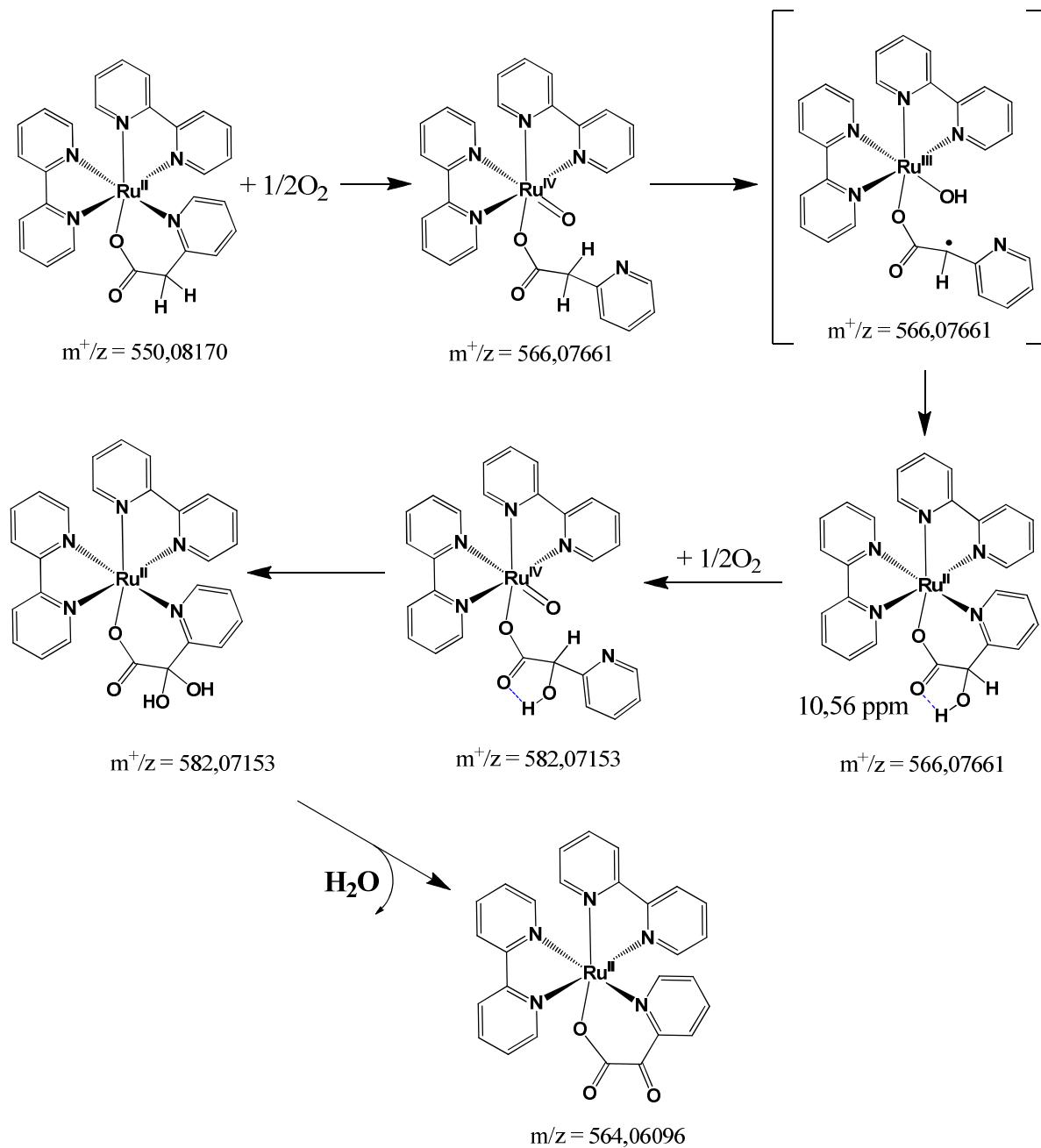


FONTE: O autor, 2019.

Observa-se uma diminuição linear da velocidade de reação com o aumento da concentração do reagente inicial, indicando que a etapa limitante do processo envolve, de fato, o consumo do intermediário formado. O processo de ativação da ligação C-H é limitante e então o Ru^{IV}=O deve oxidar a ligação C-H para gerar um intermediário estável Ru^{III}-OH. Depois, o intermediário sofre um rearranjo molecular (etapa lenta) para formar o produto α-hidroxilado, C-OH, de mesma massa molecular. No RMN ¹H, esse produto pode ser identificado a partir do pico em 10,36 ppm e a observação de apenas um pico na região do CH₂ alquílico com 27 horas. Por fim, a oxidação do álcool deve ocorrer pelo mesmo mecanismo do composto inicial para gerar o ligante α-oxo-2-piridilacetato coordenado ao

centro metálico. Com os dados experimentais apresentados, pode-se propor o mecanismo mostrado na Figura 53.

Figura 53. Possível mecanismo de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ pelo oxigênio molecular em acetona a 298 K.



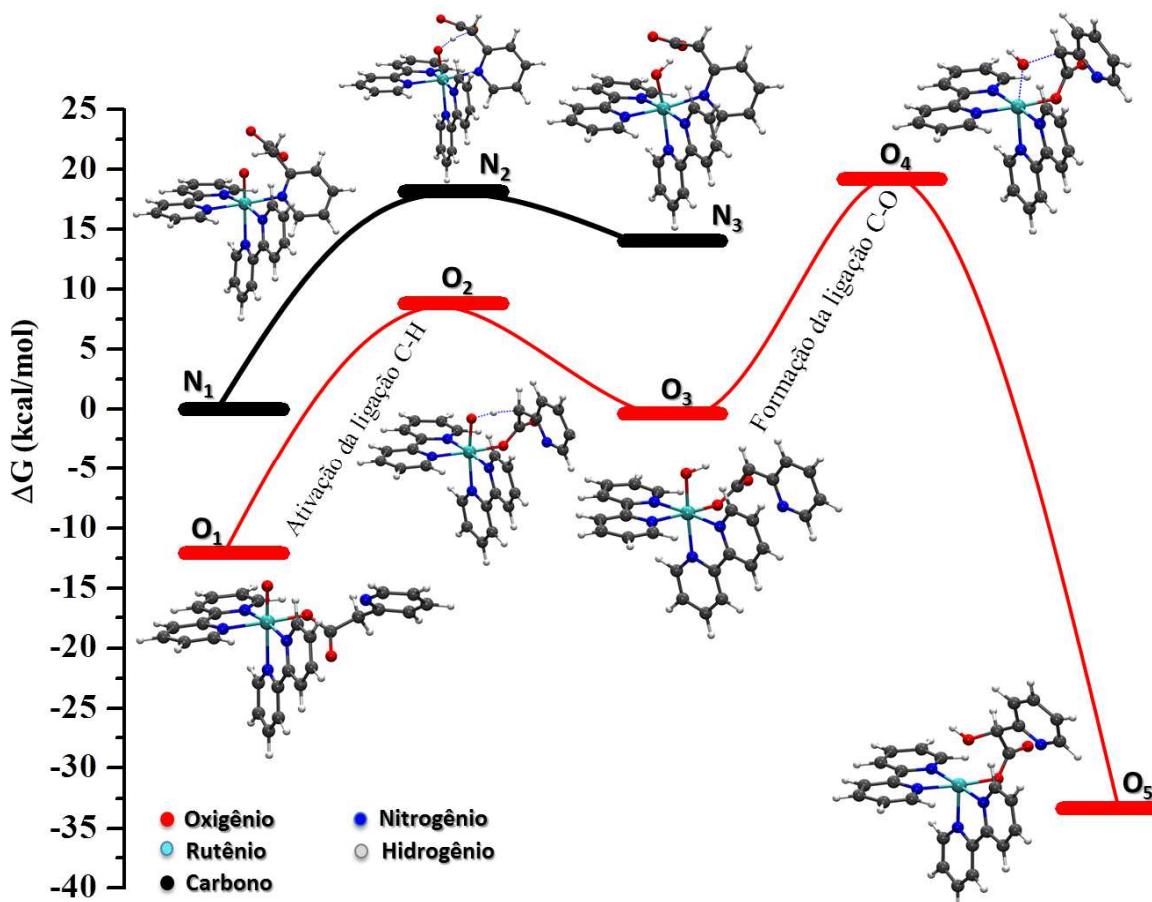
FONTE: O autor, 2019.

Com o auxílio de cálculos teóricos, buscou-se analisar a termodinâmica do caminho de reação proposto e os possíveis estados de transição para as transformações. Os cálculos foram realizados pelos Drs. Mehmed Zahid Ertem e Javier Concepcion do Brookhaven National

Laboratory, EUA. Para tal, diversos cenários foram considerados, como por exemplo, a transferência de elétrons de esfera externa entre a molécula de O₂ e o ligante coordenado sem participação do centro metálico ou a formação de espécies Ru^{III}-O-O. Todas essas alternativas se mostraram termodinamicamente desfavoráveis em relação ao caminho de reação que envolve a formação de espécies Ru^{IV}=O e cujos dados serão apresentados a seguir. A formação de espécies Ru^{IV}=O a partir do complexo inicial e O₂ ainda está em investigação. Os dados experimentais indicam que essa etapa é rápida e deve ser facilitada pela distorção do anel de seis membros formado entre o centro Ru(II) e o ligante acpy. De fato, o ligante acpy tende a se labilizar em solventes coordenantes, como acetonitrila. Em solventes não coordenantes, o ataque da molécula de O₂ ao centro metálico deve ser facilitado pela labilização de um dos pontos de coordenação. A presença do grupo carboxilato, por sua vez, deve estabilizar o centro metálico oxidado. Cálculos iniciais mostram que o ataque de uma molécula de O₂ a um único centro metálico em uma reação 1:1 é termodinamicamente improvável. Provavelmente, a reação deve envolver dois centros metálicos em um mecanismo similar ao relatado por Gimbert-Suriñach et al. (GIMBERT-SURIÑACH *et al.*, 2016) para a reação de aquo complexos de cobalto com oxigênio molecular formando intermediários μ -peróxido, que em seguida formam espécies oxo (M=O).

Uma vez que as espécies Ru^{IV}=O são formadas, a ativação da ligação C-H no ligante deve ocorrer em duas etapas, como mostrado na Figura 54. Os dados termodinâmicos foram calculados para dois isômeros de ligação diferentes. Um primeiro (N1) em que o ligante acpy está coordenado ao Ru^{IV} pelo anel piridínico e um segundo (O1) em que o ligante está coordenado pelo grupo carboxilato. Como esperado, o isômero O1 é termodinamicamente mais estável que N1 e deve ser a espécie predominante em solução.

Figura 54. Diagrama de energia do mecanismo de reação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$, com o metal rutênio (—) ligado ao N e (—) ligado ao O, com o oxigênio molecular em diclorometano a $T = 298\text{ K}$.



FONTE: O autor, 2019.

Na ativação da ligação C-H, há uma primeira transferência de hidrogênio para formar um intermediário $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$ (O₃) com um radical alquila. São necessários $22,5\text{ kcal mol}^{-1}$ ($94,14\text{ kJ mol}^{-1}$) para atingir o estado de transição (O_2) de menor energia para essa etapa. Sendo assim, a energia necessária é menor que a energia de dissociação de ligação C-H no metanol de $96,0\text{ kcal mol}^{-1}$ ($401,7\text{ kJ mol}^{-1}$) (LUO, 2002). Em seguida, há a formação da ligação C-O, em que o segundo elétron é transferido ao centro metálico e o grupo hidroxila se liga ao carbono para gerar o ligante α -hidroxi carboxilato (O₅). A geração desse produto leva a uma estabilização de cerca de 20 kcal mol^{-1} ($83,68\text{ kJ mol}^{-1}$) em relação à espécie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ e o estado de transição (O₄) para essa etapa está cerca de 20 kcal mol^{-1} ($83,68\text{ kJ mol}^{-1}$) em relação à O₃. A oxidação da espécie O₅ para formação do produto α -ceto carboxilato deve seguir caminho similar. Os dados teóricos são condizentes aos resultados experimentais e

corroboram para a conclusão que a oxidação do ligante coordenado é mediada pela formação de espécies Ru(IV)=O. Os cálculos da segunda etapa e formação do produto final, bem como propostas para a ativação da molécula de O₂ pelo complexo inicial estão em andamento.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os complexos de Ru(II) com ligantes bipiridina e piridil-carboxilatos foram sintetizados e caracterizados quanto às suas propriedades espectrais e eletroquímicas. Os complexos são caracterizados por bandas de menor energia atribuídas a transições MLCT_{Ru→bpy}, com alguma influência dos ligantes carboxilatos. Os complexos [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆ e [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆ possuem propriedades e estrutura bem similares. As voltametrias cíclicas desses compostos se caracterizam por um pico reversível atribuído ao par redox Ru(II)/Ru(III). Já o complexo com o ligante acpy = 2-piridilacetato apresentou características eletroquímicas diferenciadas. Observou-se três picos de oxidação que foram atribuídas aos pares redox Ru(II)/Ru(III) ($E_{1/2} = +0,55$ V), Ru(III)/Ru(IV) ($E_{1/2} = +0,92$ V) e à oxidação do ligante acpy ($E_{pa} = +1,18$ V) que induz a uma reação química irreversível. O estado de oxidação Ru(IV) apresenta a perspectiva de aplicação em reações de catalise. Quando exposto à atmosfera ambiente e/ou em solução, observou-se uma mudança de coloração do complexo precursor [Ru(bpy)₂(acpy)]PF₆ e essa pode ser associada à oxidação do carbono α (CH₂) no ligante acpy dando origem ao complexo inédito e estável [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆. Essa reação tornou-se o ponto principal desse trabalho, pois temos uma reação de oxidação de hidrocarboneto em condições brandas e com O₂ como agente oxidante. Foram realizados estudos cinéticos da reação de oxidação por UV-Vis e RMN ¹H indicando que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem com $k_{obs} \approx 10^{-2}$ h⁻¹ a 298 K. Experimentos envolvendo espectrometria de massas e espectroscopia de RMN ¹H permitiram identificar alguns intermediários de reação. Foi observado a formação de espécies Ru^{IV}=O e de um intermediário α -hidroxi-carboxilato. Cálculos teóricos permitiram estimar a energia livre para as diferentes etapas do processo de ativação da ligação C-H, que é a etapa determinante para a reação. Os estudos, de caráter fundamental, fornecem novas informações sobre o papel do centro metálico na ativação de ligações C-H e podem contribuir para o desenvolvimento de novos catalisadores para oxidação seletiva de hidrocarbonetos e também para o entendimento do mecanismo de desativação de catalisadores homogêneos baseados em complexos polipiridínicos de Ru(II).

Estes resultados abrem a perspectiva para o entendimento de reações oxidativas via complexos de rutênio e também o desenvolvimento de novos complexos de Ru(II) mononucleares ou binucleares com potenciais a aplicação em reações de oxidação. Vale ressaltar que a síntese de compostos binucleares com o ligante acpyoxi = α -oxo-2-piridilacetato coordenado a dois centros metálicos. Por isso, serão realizadas tentativas para desenvolvimento de novos catalisadores binucleares com esse ligante, bem como análises mais aprofundadas dos mecanismos das reações envolvidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHORD, J. M.; HUSSEY, C. L. Determination of dissolved oxygen in nonaqueous electrochemical solvents. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 601-602, 1980. ISSN 0003-2700. <https://doi.org/10.1021/ac50053a061>.
- ALSTRUM-ACEVEDO, J. H.; BRENNAMAN, M. K.; MEYER, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis 2. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6802-6827, 2005. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic050904r>.
- AN, J.; DUAN, L.; SUN, L. Ru complexes containing pyridine dicarboxylate ligands: electronic effects on their catalytic activity toward water oxidation. **Faraday discussions**, v. 155, p. 267-275, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/C1FD00101A>
- BÄCKVALL, J.-E.; CHOWDHURY, R. L.; KARLSSON, U. Ruthenium-catalysed aerobic oxidation of alcohols via multistep electron transfer. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 473-475, 1991. ISSN 0022-4936. <http://dx.doi.org/10.1039/C39910000473>.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition**. John Wiley & Sons, 2000. ISBN 9781118312803.
- BEATTY, J. W.; STEPHENSON, C. R. J. Amine Functionalization via Oxidative Photoredox Catalysis: Methodology Development and Complex Molecule Synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 5, p. 1474-1484, 2015. ISSN 0001-4842. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00068>.
- BETLEY, T. A. et al. Electronic design criteria for O–O bond formation via metal-oxo complexes. **Inorganic chemistry**, v. 47, n. 6, p. 1849-1861, 2008. ISSN 0020-1669. <http://dx.doi.org/10.1021/ic701972n>.
- BINSTEAD, R. A.; MEYER, T. J. Hydrogen-atom transfer between metal complex ions in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 11, p. 3287-3297, 1987. ISSN 0002-7863. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00245a017>.
- BRIMBLECOMBE, R. et al. Electrochemical investigation of Mn₄O₄-cubane water-oxidizing clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 30, p. 6441-9, 2009. ISSN 1463-9076. <http://dx.doi.org/10.1039/B901419E>.

BRUDVIG, G. W.; BECK, W. F.; PAULA, J. Mechanism of photosynthetic water oxidation. **Annual review of biophysics and biophysical chemistry**, v. 18, n. 1, p. 25-46, 1989. ISSN 0084-6589.

CAPE, J. L. et al. Characterization of intermediary redox states of the water oxidation catalyst, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]_2\text{O}^{4+}$. **Inorganic chemistry**, v. 48, n. 10, p. 4400-10, 2009. ISSN 1520-510X. <http://dx.doi.org/10.1021/ic9001219>.

CARVALHO, F. et al. Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a *tris*-heteroleptic ruthenium (II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline. **Inorganica Chimica Acta**, v. 414, p. 145-152, 2014. ISSN 0020-1693. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.002>.

CONCEPCION, J. J. et al. Making oxygen with ruthenium complexes. **Accounts of chemical research**, v. 42, n. 12, p. 1954-1965, 2009. ISSN 0001-4842. <http://dx.doi.org/10.1021/ar9001526>.

CONCEPCION, J. J. et al. Mediator-assisted water oxidation by the ruthenium "blue dimer" cis,cis - $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{RuORu}(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2]^{4+}$. **Proceedings National Academy of Sciences of the USA**, v. 105, n. 46, p. 17632-5, 2008a. ISSN 1091-6490. <https://doi.org/10.1073/pnas.0807153105>.

CONCEPCION, J. J. et al. One site is enough. Catalytic water oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 49, p. 16462-3, 2008b. ISSN 0002-7863. <http://dx.doi.org/10.1021/ja8059649>.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Spectroscopic and electrochemical studies on (2-hydroxypicolinate)-bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) and related complexes. **Transition Metal Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 103-107, 1994. ISSN 1572-901X. <https://doi.org/10.1007/BF00166280>.

COX, N.; MESSINGER, J. Reflections on substrate water and dioxygen formation. **Biochimica Et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, v. 1827, n. 8-9, p. 1020-1030, 2013. ISSN 0005-2728. <https://doi.org/10.1016/j.bbabiobio.2013.01.013>.

CREUTZ, C.; FORD, P. C.; MEYER, T. J. Henry Taube: Inorganic Chemist Extraordinaire. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 18, p. 7059-7068, 2006. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic060669s>.

CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Pioneira Thomson Learning, 2006. ISBN 9788522104369.

CSJERNYIK, G. et al. Efficient Ruthenium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols Using a Biomimetic Coupled Catalytic System. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 1657-1662, 2002. ISSN 0022-3263. <https://doi.org/10.1021/jo0163750>.

DÁVILA RODRÍGUEZ, M. J. Compostos carbonílicos heterobimetálicos de Ru(II)/Fe(II): propriedades citotóxicas e estudo da interação com BSA e DNA. 2016.

DE PAULA, L. C.; DE ANDRADE, P. C. P.; LEITE, V. B. P. Modelo de Marcus, elementos de matriz de tunelamento, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 2013. ISSN 0102-4744. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172013000200015>.

DIJKSMAN, A. et al. Efficient and Selective Aerobic Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones Using Ruthenium/TEMPO as the Catalytic System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 28, p. 6826-6833, 2001. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja0103804>.

DUAN, L. et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. **Nature Chemistry**, v. 4, p. 418, 2012a. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1301>.

DUAN, L. et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 418-23, 2012. ISSN 1755-4349. <https://doi.org/10.1038/nchem.1301>.

DUAN, L. et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II. **Nature Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 418-423, 2012b. ISSN 1755-4330. <https://doi.org/10.1038/nchem.1301>.

DUAN, L. L. et al. Isolated Seven-Coordinate Ru(IV) Dimer Complex with [HOHOH]⁻ Bridging Ligand as an Intermediate for Catalytic Water Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 30, p. 10397-10399, 2009. ISSN 0002-7863. <http://doi.org/10.1021/ja9034686>.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2017. ISSN 0021-9584. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

FANTACCI, S.; DE ANGELIS, F. A computational approach to the electronic and optical properties of Ru(II) and Ir(III) polypyridyl complexes: Applications to DSC, OLED and NLO. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 21, p. 2704-2726, 2011. ISSN 0010-8545. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.008>.

FARRUGIA, L. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 5 Part 1, p. 565, 1997. ISSN 0021-8898. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889897003117>.

FERNANDEZ-MOREIRA, V.; THORP-GREENWOOD, F. L.; COOGAN, M. P. Application of d⁶ transition metal complexes in fluorescence cell imaging. **Chemical communications**, v. 46, n. 2, p. 186-202, 2010. <http://dx.doi.org/10.1039/B917757D>.

FERREIRA, K. N. et al. Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center. **Science**, v. 303, n. 5665, p. 1831-8, 2004. ISSN 1095-9203. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1093087>.

FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. Vibrational Spectroscopic Study of the Coordination of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes to the Surface of Nanocrystalline Titania. **Langmuir**, v. 14, n. 10, p. 2744-2749, 1998. ISSN 0743-7463. <https://doi.org/10.1021/la971060u>.

FLAMIGNI, L.; COLLIN, J. P.; SAUVAGE, J. P. Iridium terpyridine complexes as functional assembling units in arrays for the conversion of light energy. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 7, p. 857-71, 2008. ISSN 1520-4898. <http://dx.doi.org/10.1021/ar700282n>.

GAGLIARDI, C. J. et al. The role of proton coupled electron transfer in water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 7, p. 7704-7717, 2012. ISSN 1754-5692. <http://dx.doi.org/10.1039/C2EE03311A>.

GAGNE, R. R.; MARKS, D. N. Ruthenium complexes of 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindolines as alcohol oxidation catalysts. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 65-74, 1984. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic00169a015>.

GERSTEN, S. W.; SAMUELS, G. J.; MEYER, T. J. Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 14, p. 4029-4030, 1982. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja00378a053>.

GIMBERT-SURIÑACH, C. et al. Structural and Spectroscopic Characterization of Reaction Intermediates Involved in a Dinuclear Co-Hbpp Water Oxidation Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 47, p. 15291-15294, 2016. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08532>.

GONG, J.; LIANG, J.; SUMATHY, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5848-5860, 2012. ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>.

GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003. ISSN 1389-5567. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).

GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic0508371>.

GRAY, H. B.; WINKLER, J. R. Electron Transfer in Proteins. **Annual Review of Biochemistry**, v. 65, n. 1, p. 537-561, 1996. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.65.070196.002541>.

GUO, H.; LIU, W.-D.; YIN, G. Aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones using ruthenium(III)/Et₃N catalyst. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 25, n. 11, p. 836-842, 2011. <https://doi.org/10.1002/aoc.1848>.

GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 1, p. 40-48, 2001. ISSN 0001-4842. <https://doi.org/10.1021/ar9801301>.

GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. Solar fuels via artificial photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1890-8, 2009. ISSN 1520-4898. <https://doi.org/10.1021/ar900209b>.

GÜTLICH, P.; GARCIA, Y.; WOIKE, T. Photoswitchable coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219, p. 839-879, 2001. ISSN 0010-8545. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00381-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00381-2).

HUDLICKY, T. et al. Microbial oxidation of chloroaromatics in the enantiodivergent synthesis of pyrrolizidine alkaloids: trihydroxyheliotridanes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 55, n. 15, p. 4683-4687, 1990. ISSN 0022-3263. <https://doi.org/10.1021/jo00302a037>

HUYNH, M. H. V.; MEYER, T. J. Proton-Coupled Electron Transfer. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 5004-5064, 2007. ISSN 0009-2665. <https://doi.org/10.1021/cr0500030>.

ITO, N.; SAJI, T.; AOYAGUI, S. Electrochemical formation of stable ferrocene anion and the formal rate constant of the ferrocene^{0/-} electrode. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 247, n. 3, p. 301-305, 1983. ISSN 0022-328X. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(83\)85172-9](https://doi.org/10.1016/0022-328X(83)85172-9).

JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, 2003. <https://doi.org/10.1039/B305705B>.

JI, H.-B. et al. Highly efficient selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by ruthenium (III) meso-tetraphenylporphyrin chloride in the presence of molecular oxygen. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 17, n. 22, p. 6364-6368, 2007. ISSN 0960-894X. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2007.08.063>.

JURIS, A. et al. Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 84, p. 85-277, 1988. ISSN 0010-8545. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)80032-8](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80032-8).

KADISH, K. M.; SU, C. H. Relationships between electron-transfer rate constants of bis(ligated)(octaethylporphinato)iron(III) perchlorate and the presence of a spin equilibrium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 2, p. 177-180, 1983. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja00340a005>.

KANG, R. et al. Probing Ligand Effects on O–O Bond Formation of Ru-Catalyzed Water Oxidation: A Computational Survey. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 14, p. 7130-7136, 2014. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic500008c>.

KEENE, F. R.; RIDD, M. J.; SNOW, M. R. Investigations of the nature of dehydrogenation of the α -carbon atom in the oxidation of amines coordinated to ruthenium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 24, p. 7075-7081, 1983. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja00362a010>.

KIM, M. et al. Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting

Diodes. **Advanced Materials**, v. 27, n. 15, p. 2515-2520, 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201500267>.

KOK, B.; FORBUSH, B.; MCGLOIN, M. Cooperation of charges in photosynthetic O₂ evolution-I. A linear four step mechanism. **Photochemistry Photobiology**, v. 11, n. 6, p. 457-75, 1970. ISSN 0031-8655. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1970.tb06017.x>.

KREWALD, V.; NEESE, F.; PANTAZIS, D. A. On the magnetic and spectroscopic properties of high-valent Mn₃CaO₄ cubanes as structural units of natural and artificial water-oxidizing catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 15, p. 5726-5739, 2013. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja312552f>.

KUHN, A.; VON ESCHWEGE, K. G.; CONRADIE, J. Electrochemical and density functional theory modeled reduction of enolized 1,3-diketones. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 17, p. 6211-6218, 2011. ISSN 0013-4686. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.083>.

LASHGARI, K.; NORRESTAM, R.; AKERMARK, B. Bis(2,2'-bipyridine)(pyridine-2-carboxylate)ruthenium(II) hexafluorophosphate at 173K. **Acta Crystallographica Section C**, v. 55, n. 9, 1999. ISSN 0108-2701. <https://doi.org/10.1107/S0108270199098881>.

LEY, S. V. et al. Tetrapropylammonium Perruthenate, Pr₄N⁺RuO₄⁻, TPAP: A Catalytic Oxidant for Organic Synthesis. **Synthesis**, v. 1994, n. 07, p. 639-666, 1994. ISSN 0039-7881. <https://doi.org/10.1055/s-1994-2538>.

LIEVEN, C.; HERRGÅRD, M. J.; SONNENSCHEIN, N. Microbial Methylotrophic Metabolism: Recent Metabolic Modeling Efforts and Their Applications In Industrial Biotechnology. **Biotechnology Journal**, v. 13, n. 8, p. 1800011, 2018. <https://doi.org/10.1002/biot.201800011>.

LIN, J.-L. et al. Photoswitching tetranuclear rhenium (I) tricarbonyl diimine complexes with a stilbene-like bridging ligand. **Chemical Communications**, v. 47, n. 21, p. 6030-6032, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1CC11272D>.

LIU, F. et al. Mechanisms of water oxidation from the blue dimer to photosystem II. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 1727-52, 2008. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic701249s>.

LUO, Y.-R. **Handbook of bond dissociation energies in organic compounds**. CRC press, 2002. ISBN 1420039865.

MA, Z.; BOBBITT, J. M. Organic oxoammonium salts. 3. A new convenient method for the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 56, n. 21, p. 6110-6114, 1991. ISSN 0022-3263. <https://doi.org/10.1021/jo00021a027>.

MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, p. 453-457, 2006. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.

MAJI, S. et al. Mononuclear ruthenium-water oxidation catalysts: discerning between electronic and hydrogen-bonding effects. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 3591-3, 2013. ISSN 1520-510X. [DOI: 10.1021/ic3028176](https://doi.org/10.1021/ic3028176).

MARCUS, R. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, n. 4, p. 867-871, 1957a. ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.1743423>.

MARCUS, R. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, n. 4, p. 872-877, 1957b. ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.1743424>.

MARCUS, R. A. Tutorial on rate constants and reorganization energies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 483, n. 1-2, p. 2-6, 2000. ISSN 1572-6657. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00011-5).

MARCUS, R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966-978, 1956. ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>.

MARCUS, R. A. On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 43, n. 2, p. 679-701, 1965. ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.1696792>.

MARTINS, L. S. C.; JORGE, F. E.; MACHADO, S. F. All-electron segmented contraction basis sets of triple zeta valence quality for the fifth-row elements. **Molecular Physics**, v. 113, n. 22, p. 3578-3586, 2015. ISSN 0026-8976. <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1040095>.

MASEK, A.; CHRZESCIJANSKA, E.; ZABORSKI, M. Characteristics of curcumin using cyclic voltammetry, UV-vis, fluorescence and thermogravimetric analysis. **Electrochimica Acta**, v. 107, p. 441-447, 2013. ISSN 0013-4686. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.037>.

MATIAS, T. A. et al. Catalytic Water-Oxidation Activity of a Weakly Coupled Binuclear Ruthenium Polypyridyl Complex. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2016, n. 36, p. 5547-5556, 2016. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600889>.

MCDANIEL, N. D. et al. Cyclometalated iridium(III) Aquo complexes: efficient and tunable catalysts for the homogeneous oxidation of water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 1, p. 210-7, 2008. ISSN 1520-5126. <https://doi.org/10.1021/ja074478f>.

MERINO, E.; RIBAGORDA, M. Control over molecular motion using the *cis-trans* photoisomerization of the azo group. **Beilstein journal of organic chemistry**, v. 8, n. 1, p. 1071-1090, 2012. ISSN 1860-5397. <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.119>.

MEYER, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 22, n. 5, p. 163-170, 1989. ISSN 0001-4842. <https://doi.org/10.1021/ar00161a001>.

MIZOGUCHI, H. et al. Ru(PPh₃)(OH)⁻ salen complex: a designer catalyst for chemoselective aerobic oxidation of primary alcohols. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 26, p. 3432-3435, 2009. ISSN 0040-4039. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.02.169>.

MOYER, B. A.; MEYER, T. J. Properties of the oxo/aqua system (bpy)₂(py)RuO²⁺/(bpy)₂(py)Ru(OH₂)²⁺. **Inorganic Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 436-444, 1981. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic50216a024>.

MURAHASHI, S.-I. et al. Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Alkanes with tert-Butyl Hydroperoxide and Peracetic Acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 65, n. 26, p. 9186-9193, 2000. ISSN 0022-3263. <https://doi.org/10.1021/jo001348f>.

NELSON, J. H. A Review of: "ELECTROCHEMISTRY FOR CHEMISTS". **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1765-1766, 1996. ISSN 0094-5714. <https://doi.org/10.1080/00945719608004406>.

NORRBY, T. et al. Synthesis, structure, and photophysical properties of novel ruthenium (II) carboxypyridine type complexes. **Inorganic chemistry**, v. 36, n. 25, p. 5850-5858, 1997a. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic9705812>.

OHZU, S. et al. Mechanistic insight into catalytic oxidations of organic compounds by ruthenium (IV)-oxo complexes with pyridylamine ligands. **Chemical science**, v. 3, n. 12, p. 3421-3431, 2012. <https://doi.org/10.1039/C2SC21195E>.

PARMEGGIANI, C.; CARDONA, F. Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. **Green Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 547-564, 2012. ISSN 1463-9262. <http://dx.doi.org/10.1039/C2GC16344F>.

PATROCINIO, A. O. T.; FRIN, K. P.; MURAKAMI IHA, N. Y. Solid state molecular device based on a rhenium (I) polypyridyl complex immobilized on TiO₂ films. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 10, p. 5889-5896, 2013. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic3028572>.

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

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. ISSN 10106030. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.003>.

PRIER, C. K.; RANKIC, D. A.; MACMILLAN, D. W. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. **Chemical reviews**, v. 113, n. 7, p. 5322-5363, 2013. ISSN 0009-2665. <https://doi.org/10.1021/cr300503r>.

RADARAM, B. et al. Water oxidation by mononuclear ruthenium complexes with TPA-based ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 10564-71, 2011. ISSN 1520-510X. <https://doi.org/10.1021/ic200050g>.

RAY, R. et al. Simple and Efficient Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Primary Alcohols with Molecular Oxygen. **Chemistry—A European Journal**, v. 22, n. 26, p. 8814-8822, 2016. ISSN 0947-6539. <https://doi.org/10.1002/chem.201601800>.

RICHARD KEENE, F. Metal-ion promotion of the oxidative dehydrogenation of coordinated amines and alcohols. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 187, n. 1, p. 121-149, 1999. ISSN 0010-8545. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00034-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00034-X).

RIDD, M. J. et al. Mechanism of oxidative dehydrogenation of alcohols co-ordinated to ruthenium. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 12, p. 1949-1956, 1992. ISSN 0300-9246. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9920001949>.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O-and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 15-16, p. 2127-2157, 2006. ISSN 0010-8545. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.013>.

ROC, M. et al. Intermolecular Proton Transfer Boosts Water Oxidation Catalyzed by a Ru Complex. **Journal of the Chemical Society**, v. 137(33), p. 10786-10795, 2015. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06541>.

ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, v. 25, p. 624-638, 2002. ISSN 0100-4042. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000400018>.

ROESER, S. et al. Chemical, electrochemical, and photochemical catalytic oxidation of water to dioxygen with mononuclear ruthenium complexes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 2, p. 197-207, 2011. ISSN 1864-564X. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000358>.

SCHULTZ, M. J.; SIGMAN, M. S. Recent advances in homogeneous transition metal-catalyzed aerobic alcohol oxidations. **Tetrahedron**, v. 62, n. 35, p. 8227-8241, 2006. ISSN 0040-4020. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.06.065>.

SHAFFER, D. W.; XIE, Y.; CONCEPCION, J. J. O-O bond formation in ruthenium-catalyzed water oxidation: single-site nucleophilic attack vs. O-O radical coupling. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 20, p. 6170-6193, 2017. ISSN 0306-0012. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00542C>.

SHAFFER, D. W. et al. Lability and Basicity of Bipyridine-Carboxylate-Phosphonate Ligand Accelerate Single-Site Water Oxidation by Ruthenium-Based Molecular Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 43, p. 15347-15355, 2017. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06096>.

SHAW, M. H.; TWILTON, J.; MACMILLAN, D. W. C. Photoredox Catalysis in Organic Chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 81, n. 16, p. 6898-6926, 2016. ISSN 0022-3263. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01449>.

SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W. C. E.; DIJKSMAN, A. New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. **Catalysis Today**, v. 57, n. 1, p. 157-166, 2000. ISSN 0920-5861. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00317-X).

SHELDON, R. A. et al. Green, Catalytic Oxidations of Alcohols. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 774-781, 2002. ISSN 0001-4842. <https://doi.org/10.1021/ar010075n>.

SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, p. 112-122, 2008. ISSN 0108-7673. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>.

SHEN, J.-R. The structure of photosystem II and the mechanism of water oxidation in photosynthesis. **Annual review of plant biology**, v. 66, p. 23-48, 2015. ISSN 1543-5008. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050312-120129>.

SHEVELA, D. et al. Calcium manganese oxides as oxygen evolution catalysts: O₂ formation pathways indicated by ¹⁸O-labelling studies. **Chemistry—A European Journal**, v. 17, n. 19, p. 5415-5423, 2011. ISSN 1521-3765. <https://doi.org/10.1002/chem.201002548>.

SOUZA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T. Coordination chemistry and solar fuel production. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 886-895, 2014. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140140>.

SPROVIERO, E. M. et al. Computational studies of the O₂-evolving complex of photosystem II and biomimetic oxomanganese complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 3-4, p. 395-415, 2008. ISSN 0010-8545. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.006>.

STEVENS, W. J. et al. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 612-630, 1992. ISSN 0008-4042. <https://doi.org/10.1139/v92-085>.

STOEFFLER, H. D. et al. Unusual photophysics of a rhenium (I) dipyridophenazine complex in homogeneous solution and bound to DNA. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 27, p. 7119-7128, 1995. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja00132a012>.

SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3334-3341, 1978. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic50190a006>.

SUZUKI, K. et al. Triarylboron-Based Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiencies Exceeding 20 %. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 50, p. 15231-15235, 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201508270>.

TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes - A retrospective view (Nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 23, n. 5, p. 329-339, 1984. ISSN 0570-0833. <https://doi.org/10.1002/anie.198403293>.

TAUBE, H.; MYERS, H.; RICH, R. L. OBSERVATIONS ON THE MECHANISM OF ELECTRON TRANSFER IN SOLUTION1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 16, p. 4118-4119, 1953. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja01112a546>.

TOCHER, D. A. et al. Areneruthenium(II) carboxylates: reactions with ligands and the X-ray structure of the p-cymene pyrazine complex [Ru([smalleta]-p-eC₆H₄CHMe₂)Cl(pyz)₂]PF₆.

Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, n. 8, p. 1571-1581, 1983. ISSN 0300-9246. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9830001571>.

TOJO, G.; FERNÁNDEZ, M. I. Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones: a guide to current common practice. **Springer Science & Business Media**, 2006. ISBN 038725725X.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999-3094, 2005. ISSN 0009-2665. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>.

TOMMOS, C.; BABCOCK, G. T. Oxygen Production in Nature: A Light-Driven Metalloradical Enzyme Process. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, n. 1, p. 18-25, 1998. ISSN 0001-4842. <https://doi.org/10.1021/ar9600188>.

TONG, L. et al. Structural Modifications of Mononuclear Ruthenium Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Study on the Kinetics of Ruthenium-Catalyzed Water Oxidation. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 50, p. 445-449, 2011. ISSN 1433-7851. <https://doi.org/10.1002/anie.201005141>.

TONG, L. et al. Catalytic Water Oxidation by Mononuclear Ru Complexes with an Anionic Ancillary Ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 5, p. 2505-2518, 2013. ISSN 0020-1669. <https://doi.org/10.1021/ic302446h>.

TONG, L.; THUMMEL, R. P. Mononuclear ruthenium polypyridine complexes that catalyze water oxidation. **Chemical science**, v. 7, n. 11, p. 6591-6603, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6SC02766K>.

TOVROG, B. S.; DIAMOND, S. E.; MARES, F. Oxidation of ruthenium coordinated alcohols by molecular oxygen to ketones and hydrogen peroxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 17, p. 5067-5069, 1979. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja00511a048>.

TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248,15 to 298,15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 289-302, 2007. ISSN 1572-8927. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9119-9>.

VLCEK, A. The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 200, p. 933-977, 2000. ISSN 0010-8545. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00308-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00308-8).

VLCEK, A. A. Electrochemistry of coordination compounds - origin, development and outlook. A personal essay. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 200, p. 979-990, 2000. ISSN 0010-8545.

VOS, J. G.; HAASNOOT, J. G.; VOS, G. Ruthenium(II)bis(2,2-bipyridyl) complexes of some 1,2,4-triazoles. **Inorganica Chimica Acta**, v. 71, p. 155-162, 1983. ISSN 0020-1693. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83653-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83653-1).

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. Wiley, 2006. ISBN 9780471790297.

WANG, L. et al. Highly efficient and robust molecular water oxidation catalysts based on ruthenium complexes. **Chemical Communications**, v. 50, n. 85, p. 12947-12950, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4CC05069J>.

WASIELEWSKI, M. R. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 3, p. 435-461, 1992. ISSN 0009-2665. <https://doi.org/10.1021/cr00011a005>.

WHANG, D. R.; APAYDIN, D. H. Artificial Photosynthesis: Learning from Nature. **ChemPhotoChem**, v. 2, n. 3, p. 148-160, 2018. <https://doi.org/10.1002/cptc.201700163>.

WONG, K. M.-C.; CHAN, M. M.-Y.; YAM, V. W.-W. Supramolecular Assembly of Metal-Ligand Chromophores for Sensing and Phosphorescent OLED Applications. **Advanced Materials**, v. 26, n. 31, p. 5558-5568, 2014. <https://doi.org/10.1002/adma.201306327>.

XU, Y. H. et al. Chemical and Light-Driven Oxidation of Water Catalyzed by an Efficient Dinuclear Ruthenium Complex. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 49, n. 47, p. 8934-8937, 2010. ISSN 1433-7851. <https://doi.org/10.1002/ange.201004278>.

YAGI, M. et al. Molecular catalysts for water oxidation toward artificial photosynthesis. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 2, p. 139-147, 2009. <https://doi.org/10.1039/B811098K>.

YAGI, M. et al. Highly active and tunable catalysts for O₂ evolution from water based on mononuclear ruthenium(II) monoquo complexes. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 15, p. 3802-4, 2011. ISSN 1477-9234. <https://doi.org/10.1039/C0DT01826K>.

YANG, X.; BAIK, M.-H. *cis,cis*-[(bpy)₂Ru^VO]₂O⁴⁺ Catalyzes Water Oxidation Formally via *In Situ* Generation of Radicaloid Ru^{IV}-O•. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 23, p. 7476-7485, 2006. ISSN 0002-7863. <https://doi.org/10.1021/ja053710j>.

YANO, J. et al. Where water is oxidized to dioxygen: structure of the photosynthetic Mn₄Ca cluster. **Science**, v. 314, n. 5800, p. 821-5, 2006. ISSN 1095-9203. <https://doi.org/10.1126/science.1128186>.

YE, R. R. et al. Mono-and Dinuclear Phosphorescent Rhenium (I) Complexes: Impact of Subcellular Localization on Anticancer Mechanisms. **Chemistry-A European Journal**, v. 22, n. 23, p. 7800-7809, 2016. ISSN 0947-6539. <https://doi.org/10.1002/chem.201505160>.

YOUNGBLOOD, W. J. et al. Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1966-73, 2009. ISSN 1520-4898. <https://doi.org/10.1021/ar9002398>.

ZANELLO, P. **Inorganic electrochemistry: theory, practice and application**. Royal Society of Chemistry, 2007. ISBN 1847551149.

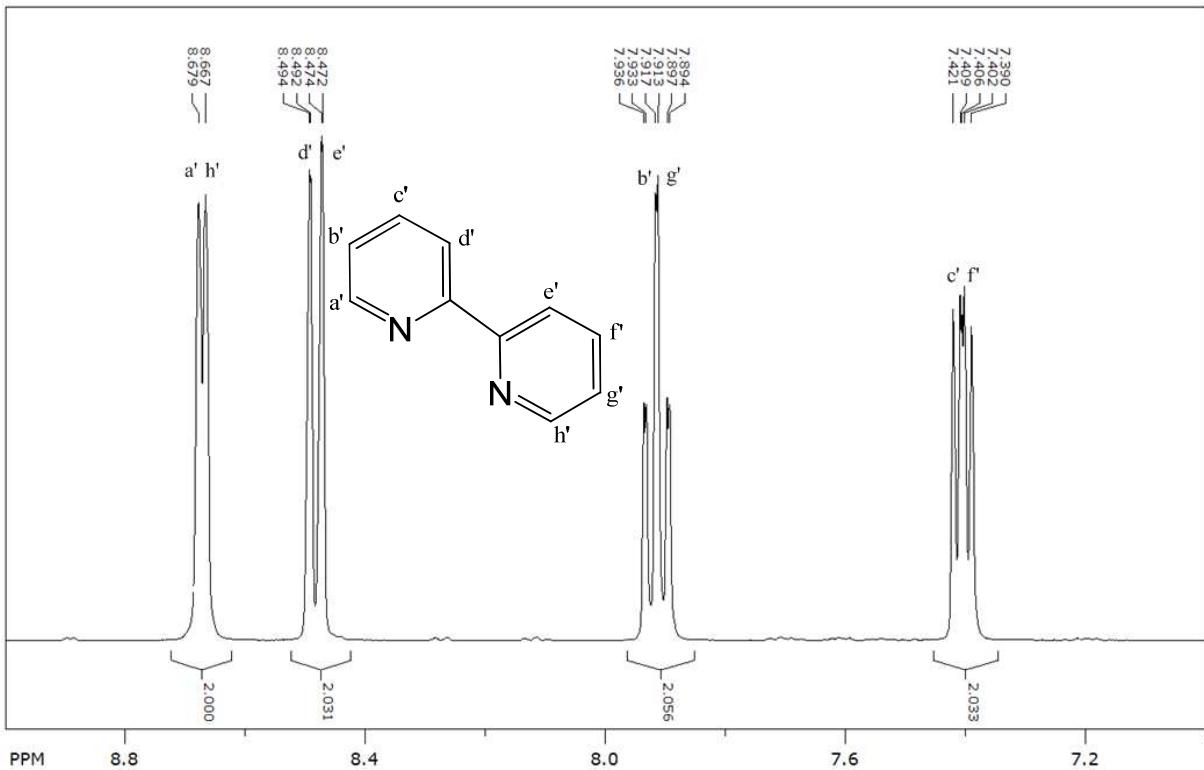
ZENG, J. et al. Pt nanoparticles supported on sandwiched Ru/carbon nanocomposite as a bimetallic catalyst for methanol electrooxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 40, p. 15908-15914, 2008. ISSN 1932-7447. <https://doi.org/10.1021/jp8048229>.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1, p. 215-241, 2008. ISSN 1432-2234. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.

7. APÊNDICE

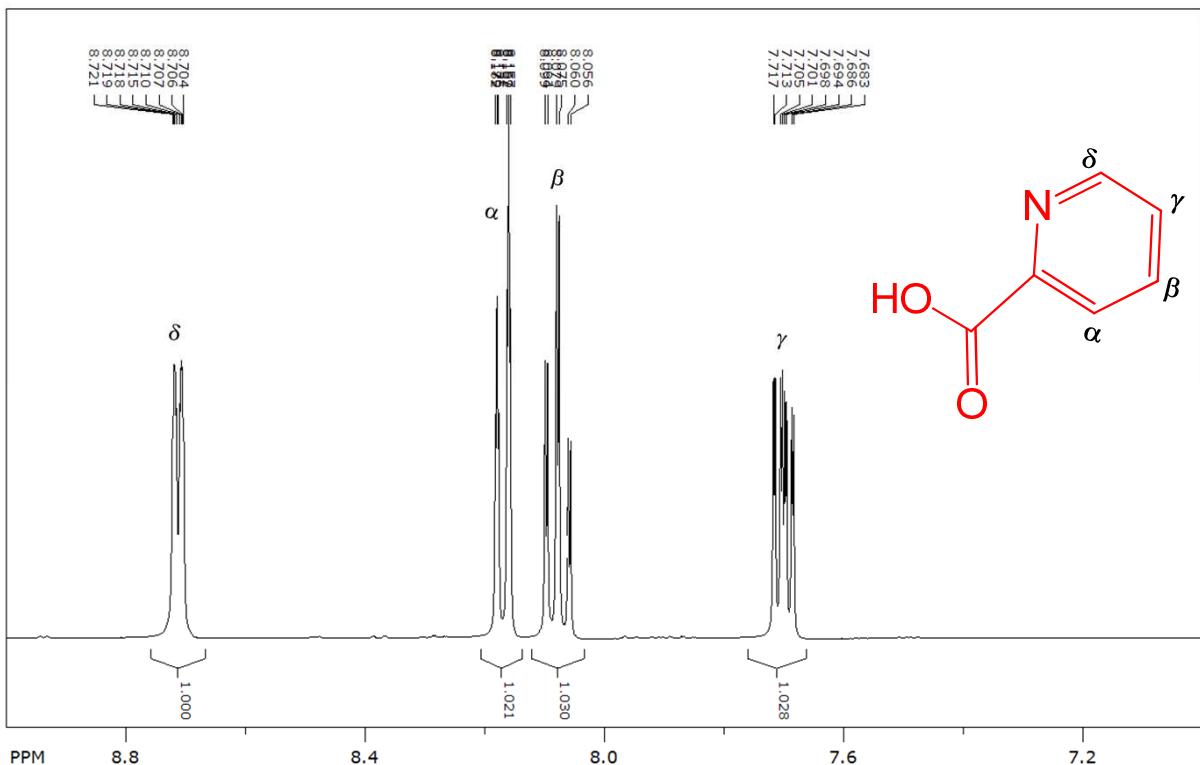
A. Espectros de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ dos ligantes bpy, Hpirc, Hacpy e Hqui livres

Figura A1. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do ligante bpy; 400 MHz.



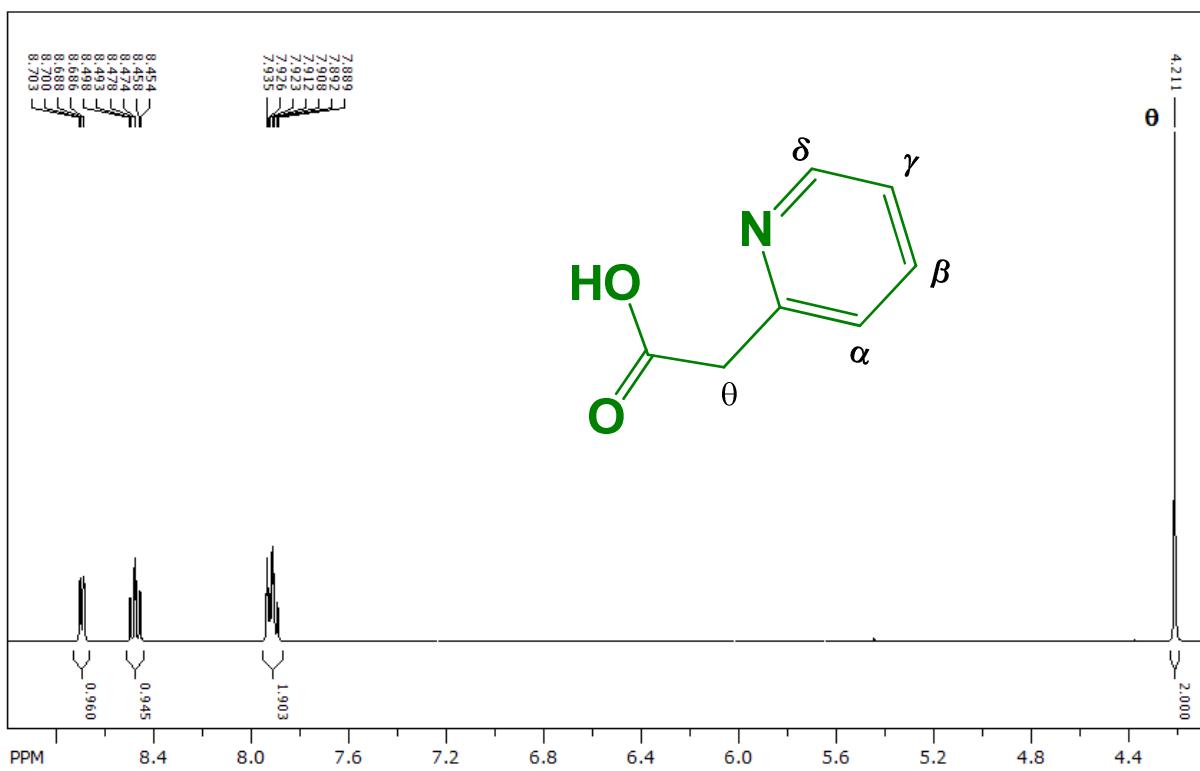
FONTE: O autor, 2019.

Figura A2. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do ligante Hpirc; 400 MHz.



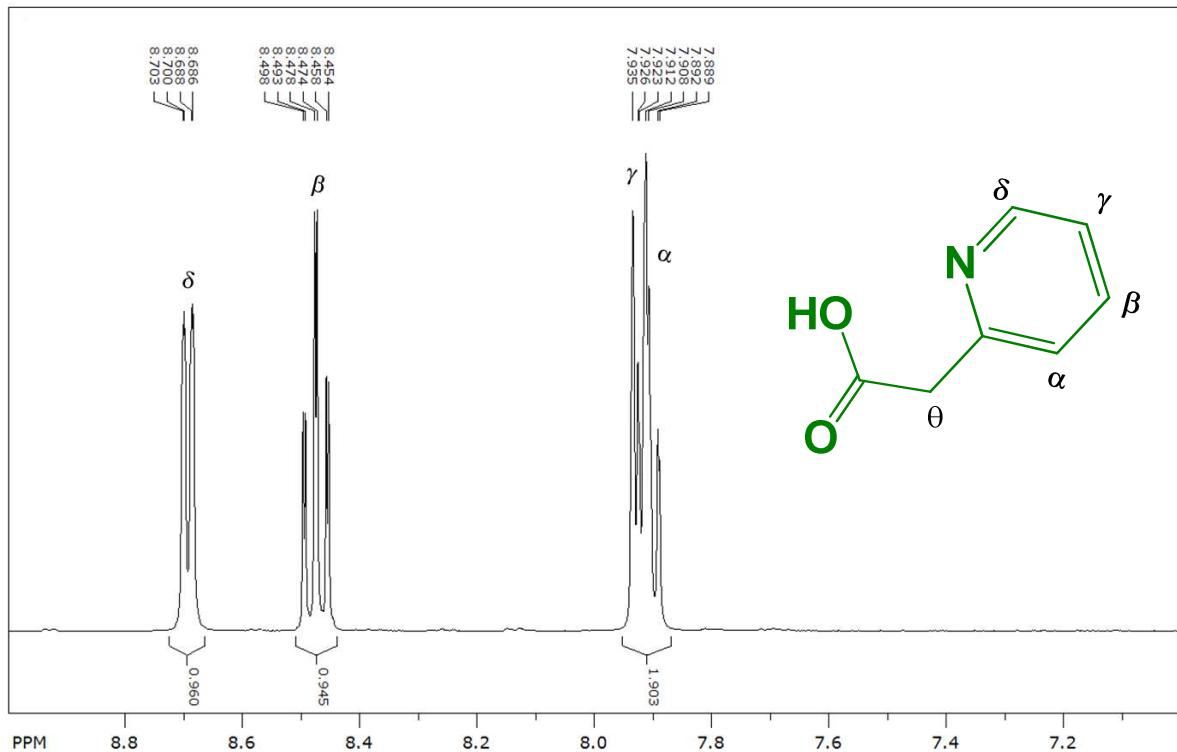
FONTE: O autor, 2019.

Figura A3. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do ligante Hacpy; 400 MHz.



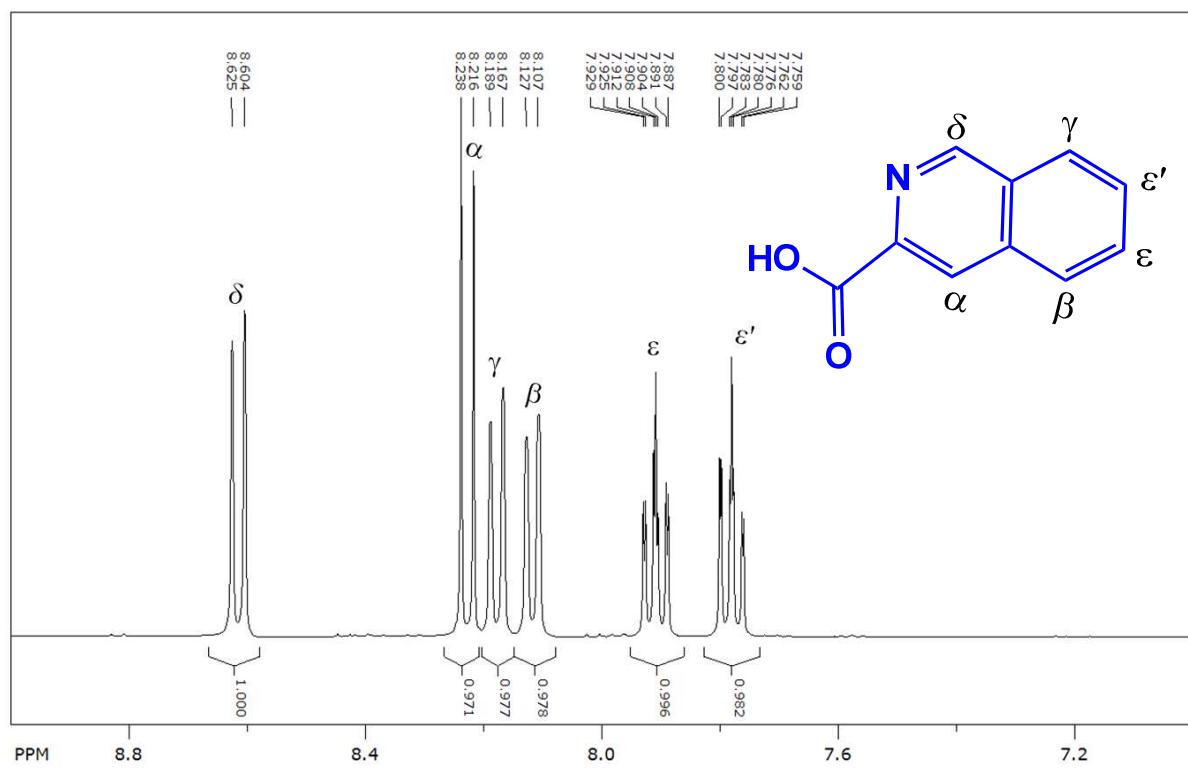
FONTE: O autor, 2019.

Figura A3a. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do ligante Hacpy; 400 MHz.



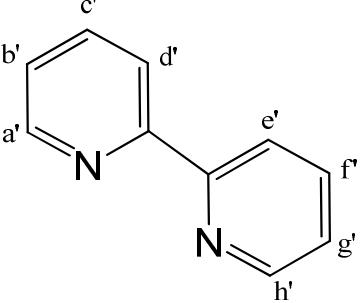
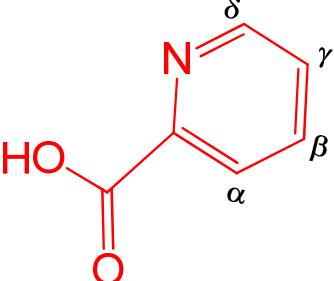
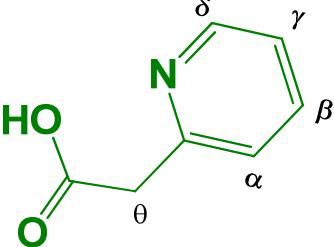
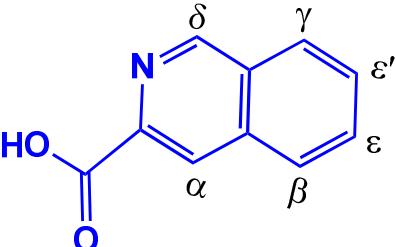
FONTE: O autor, 2019.

Figura A4. Espectro de RMN ^1H em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ do ligante Hqui; 400 MHz.



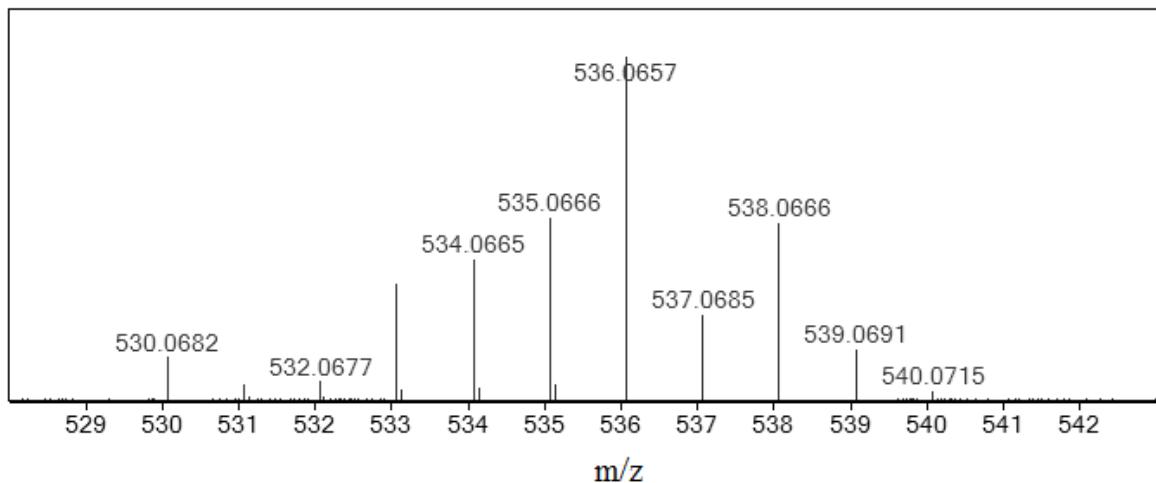
FONTE: O autor, 2019.

Tabela A. Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento dos ligantes bpy, **Hpirc**, **Hacpy** e **Hqui** em $(CD_3)_2CO$.

Composto	Próton	δ / ppm	J / Hz
	$H_{a'} \text{ e } H_{h'}$ $H_{d'} \text{ e } H_{e'}$ $H_{b'} \text{ e } H_{g'}$ $H_{c'} \text{ e } H_f$	8,67 (d, 2H) 8,48 (d, 2H) 7,91 (t, 2H) 7,40 (t, 2H)	4,8 8,0 8,0 6,4
	H_δ H_α H_β H_γ	8,71 (d, 1H) 8,17 (d, 1H) 7,91 (t, 1H) 7,41 (t, 2H)	4,8 8,0 8,0 4,8
	H_θ H_δ H_β $H_\alpha \text{ e } H_\gamma$	4,21 (s, 2H) 8,69 (d, 1H) 8,47 (t, 1H) 7,91 (m, 2H)	
	H_δ H_α H_γ H_β H_ϵ $H_{\epsilon'}$	8,61 (d, 1H) 8,22 (d, 1H) 8,17 (d, 1H) 8,11 (d, 1H) 7,91 (t, 1H) 7,79 (t, 1H)	8,4 8,8 8,8 8,0 8,4 8,0

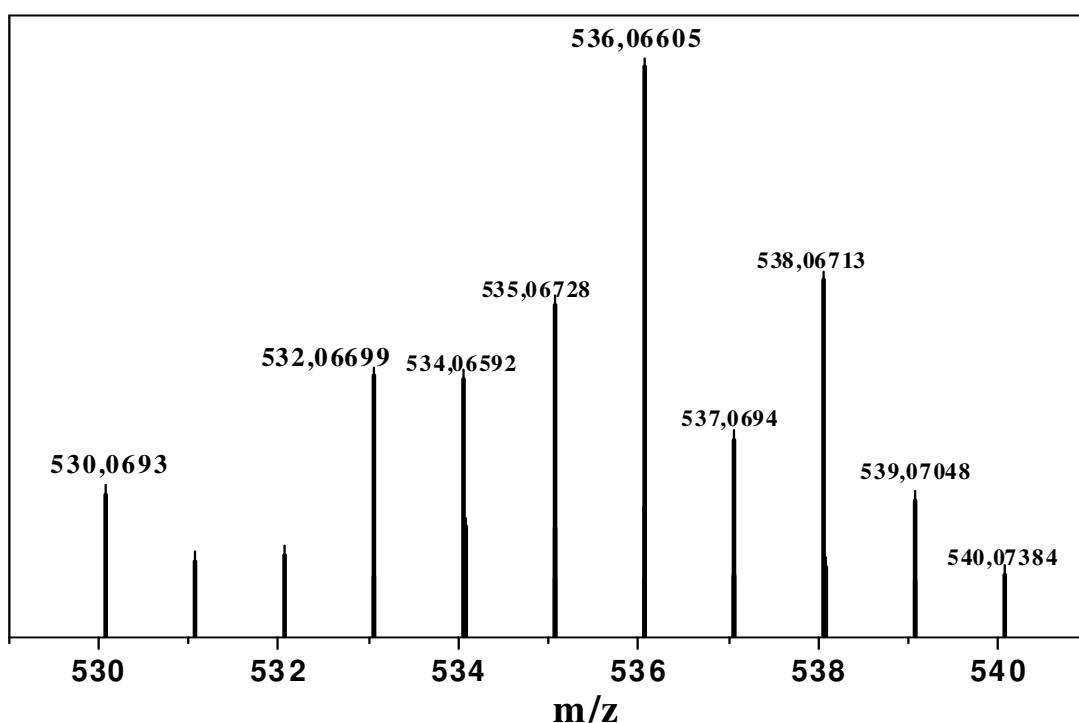
B. Espectros de massas dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$ e suas distribuições isotópicas

Figura B1. Espectro experimental de massas modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$.



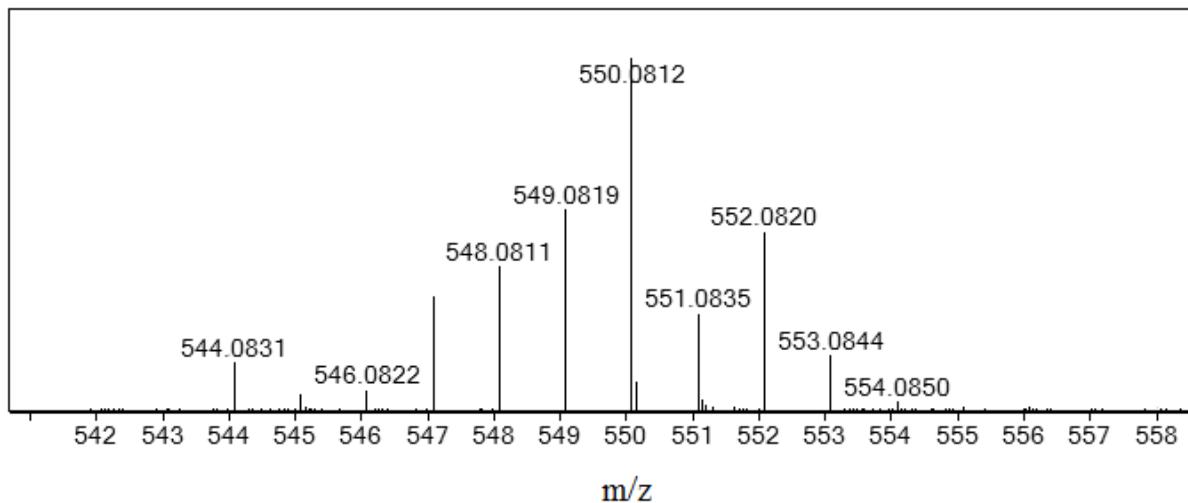
FONTE: O autor, 2019.

Figura B1a. Espectro teórico de massas modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]^+$.



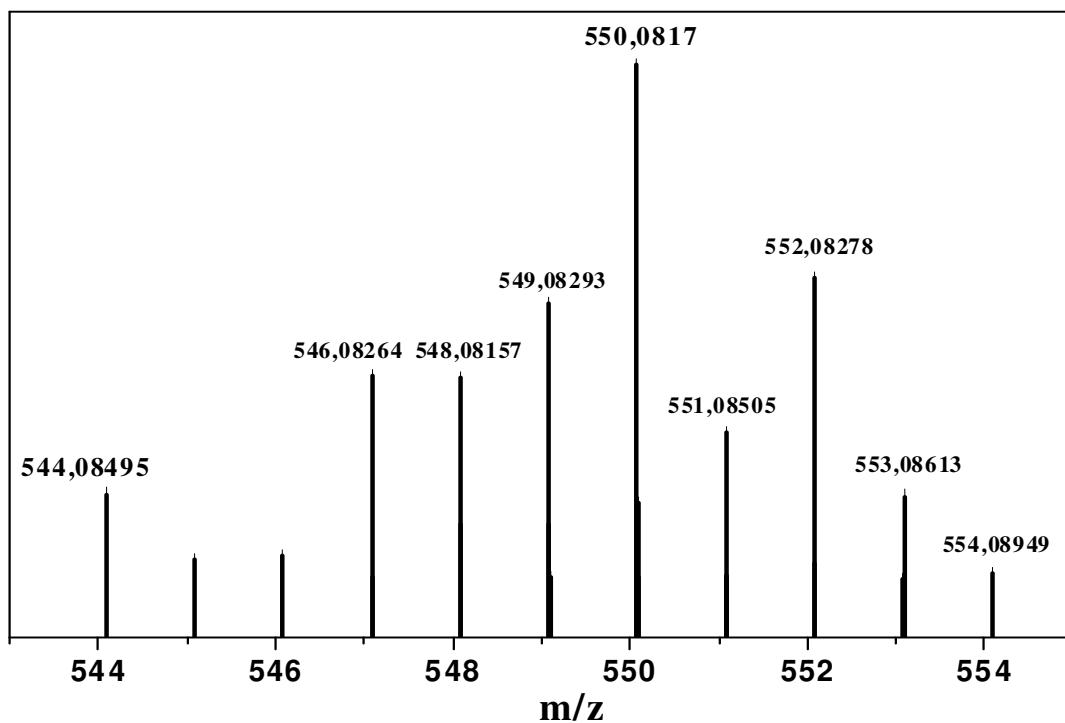
FONTE: O autor, 2019.

Figura B2. Espectro experimental de massas modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$.



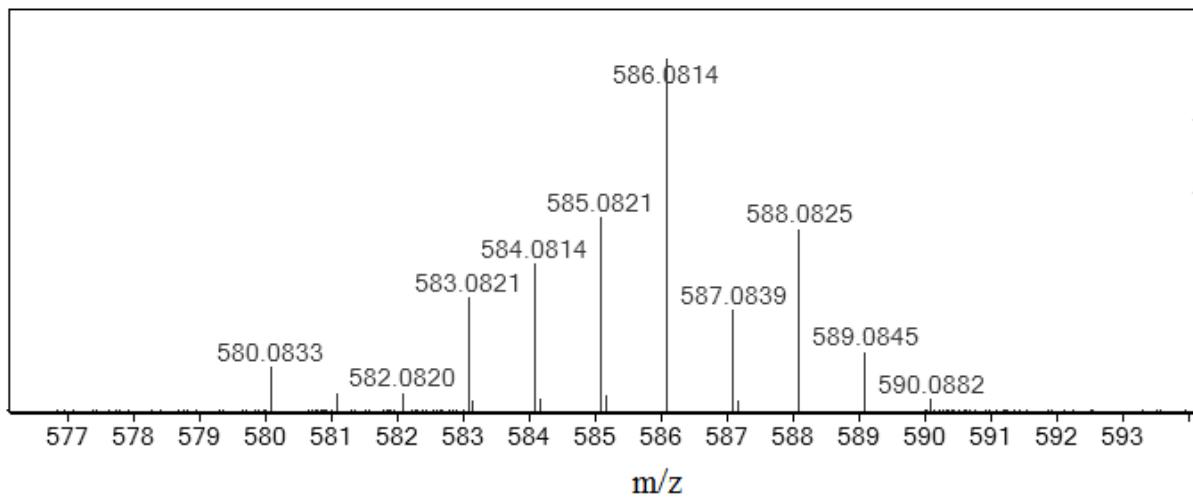
FONTE: O autor, 2019.

Figura B2a. Espectro teórico de massas modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$.



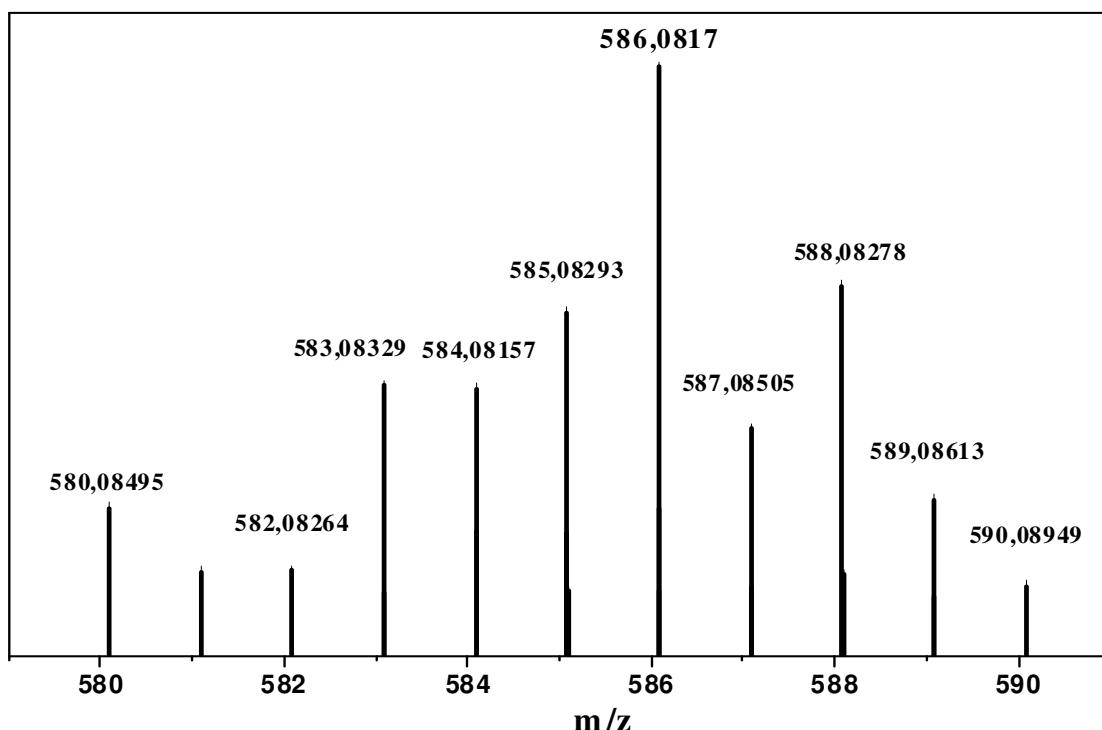
FONTE: O autor, 2019.

Figura B3. Espectro experimental de massas modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$.



FONTE: O autor, 2019.

Figura B3a. Espectro teórico de massas modo positivo do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]^+$.



FONTE: O autor, 2019.

C. Dados cristalográficos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$

Tabela C1. Dados Cristalográficos do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pirc})]\text{PF}_6$.

Fórmula	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_2\text{PRu}$
Massa Molar (g/mol)	680,51
Temperatura de coleta (K)	296(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
Parâmetros da cela unitária ($\text{\AA}, {}^\circ$)	$a = 14,4516(4)$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11,1874(3) \text{\AA}$ $\beta = 107,7760(10)^\circ$ $c = 16,9311(4) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela (\AA^3)	2606,66(12)
Z	4
Densidade Calculada (mg/m ³)	1,734
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,742
Tamanho do cristal (mm)	0,08 x 0,07 x 0,04
F(000)	1360
Intervalo de hkl	-18 a 17 -12 a 13 -21 a 20
Intervalo de θ	1,63 para 26,40°
Coeficiente de transmissão max.; min.	0,7454; 0,6993
Reflexões coletadas	18182
Reflexões únicas [R _{int}]	5336 [R(int) = 0,0201]
Reflexões observadas [I > 2σ(I)]	5336
Parâmetros Refinados	425
S	1,042
R[I > 2σ(I)]; wR	R1 = 0,0273; wR2 = 0,0692
R (todos os dados); wR	R1 = 0,0325, wR2 = 0,0741
$\Delta\rho_{\text{máx}} ; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	0,671; -0,692

Tabela C1a. Distâncias e ângulos de ligação experimentais para o complexo [Ru(bpy)₂(pirc)]PF₆.

Átomos	Distâncias (Å)
Ru1-N(2)	2,0275(18)
Ru1-N(1)	2,0401(17)
Ru1-N(3)	2,0557(18)
Ru1-N(5)	2,0657(18)
Ru1-N(4)	2,0668(17)
Ru1-O(1)	2,0962(15)
P(1)-F(6B)	1,372(14)
P(1)-F(1B)	1,384(10)
P(1)-F(2B)	1,486(14)
P(1)-F(3B)	1,49(2)
P(1)-F(4A)	1,521(5)
P(1)-F(4B)	1,535(12)
P(1)-F(3A)	1,546(5)
P(1)-F(5B)	1,552(11)
P(1)-F(2A)	1,555(5)
P(1)-F(5A)	1,570(5)
P(1)-F(1A)	1,608(5)
P(1)-F(6A)	1,614(7)
O(2)-C(21)	1,223(3)
O(1)-C(21)	1,281(3)
N(2)-C(1)	1,343(3)
N(2)-C(5)	1,364(3)
N(1)-C(7)	1,344(3)
N(1)-C(6)	1,358(3)
N(4)-C(11)	1,351(3)
N(4)-C(15)	1,355(3)
N(3)-C(17)	1,344(3)
N(3)-C(16)	1,357(3)
N(5)-C(26)	1,343(3)

N(5)-C(22)	1,356(3)
C(1)-C(2)	1,373(4)
C(1)-H(1)	0,9300
C(2)-C(3)	1,372(4)
C(2)-H(8)	0,9300
C(3)-C(4)	1,375(5)
C(3)-H(2)	0,9300
C(4)-C(5)	1,378(3)
C(4)-H(3)	0,9300
C(5)-C(6)	1,462(3)
C(6)-C(10)	1,392(3)
C(7)-C(8)	1,369(3)
C(7)-H(7)	0,9300
C(8)-C(9)	1,369(4)
C(8)-H(6)	0,9300
C(9)-C(10)	1,370(5)
C(9)-H(5)	0,9300
C(10)-H(4)	0,9300
C(11)-C(12)	1,375(3)
C(11)-H(16)	0,9300
C(12)-C(13)	1,374(3)
C(12)-H(9)	0,9300
C(13)-C(14)	1,379(3)
C(13)-H(10)	0,9300
C(14)-C(15)	1,387(3)
C(14)-H(15)	0,9300
C(15)-C(16)	1,470(3)
C(16)-C(20)	1,384(3)
C(17)-C(18)	1,375(3)

C(17)-H(14)	0,9300
C(18)-C(19)	1,373(4)
C(18)-H(13)	0,9300
C(19)-C(20)	1,379(4)
C(19)-H(12)	0,9300
C(20)-H(11)	0,9300
C(22)-C(23)	1,376(3)
C(22)-C(21)	1,513(3)
C(23)-C(24)	1,381(4)
C(23)-H(17)	0,9300
C(24)-C(25)	1,376(4)
C(24)-H(18)	0,9300
C(25)-C(26)	1,382(3)
C(25)-H(19)	0,9300
C(26)-H(20)	0,9300
<hr/>	
Átomos	Ângulo (º)
<hr/>	
N(2)-Ru1-N(1)	78,96(7)
N(2)-Ru1-N(3)	89,90(7)
N(1)-Ru1-N(3)	97,38(7)
N(2)-Ru1-N(5)	94,25(7)
N(1)-Ru1-N(5)	88,87(7)
N(3)-Ru1-N(5)	173,07(7)
N(2)-Ru1-N(4)	102,01(7)
N(1)-Ru1-N(4)	175,96(7)
N(3)-Ru1-N(4)	78,74(7)
N(5)-Ru1-N(4)	94,95(7)
N(2)-Ru1-O(1)	170,94(6)
N(1)-Ru1-O(1)	95,06(7)
N(3)-Ru1-O(1)	97,67(6)
N(5)-Ru1-O(1)	78,71(6)
N(4)-Ru1-O(1)	84,43(6)
F(6B)-P(1)-F(1B)	104,6(13)
F(6B)-P(1)-F(2B)	110,6(15)

F(1B)-P(1)-F(2B)	93,2(14)
F(6B)-P(1)-F(3B)	163,5(15)
F(1B)-P(1)-F(3B)	89,1(11)
F(2B)-P(1)-F(3B)	77,1(13)
F(6B)-P(1)-F(4B)	84,1(14)
F(1B)-P(1)-F(4B)	169,6(9)
F(2B)-P(1)-F(4B)	78,3(13)
F(3B)-P(1)-F(4B)	83,2(13)
F(4A)-P(1)-F(3A)	91,8(4)
F(6B)-P(1)-F(5B)	96,5(12)
F(1B)-P(1)-F(5B)	93,3(11)
F(2B)-P(1)-F(5B)	149,4(15)
F(3B)-P(1)-F(5B)	73,2(12)
F(4B)-P(1)-F(5B)	91,2(12)
F(4A)-P(1)-F(2A)	92,2(5)
F(3A)-P(1)-F(2A)	94,0(5)
F(4A)-P(1)-F(5A)	96,9(5)
F(3A)-P(1)-F(5A)	90,4(4)
F(2A)-P(1)-F(5A)	169,8(5)
F(4A)-P(1)-F(1A)	174,5(4)
F(3A)-P(1)-F(1A)	93,0(5)
F(2A)-P(1)-F(1A)	85,0(4)
F(5A)-P(1)-F(1A)	85,5(4)
F(4A)-P(1)-F(6A)	89,2(4)
F(3A)-P(1)-F(6A)	175,9(4)
F(2A)-P(1)-F(6A)	89,9(5)
F(5A)-P(1)-F(6A)	85,6(4)
F(1A)-P(1)-F(6A)	86,1(5)
C(21)-O(1)-Ru1	115,69(14)
C(1)-N(2)-C(5)	118,2(2)
C(1)-N(2)-Ru1	126,56(15)
C(5)-N(2)-Ru1	114,92(16)
C(7)-N(1)-C(6)	119,0(2)

C(7)-N(1)-Ru1	125,74(16)
C(6)-N(1)-Ru1	115,18(16)
C(11)-N(4)-C(15)	117,63(17)
C(11)-N(4)-Ru1	126,19(14)
C(15)-N(4)-Ru1	115,11(13)
C(17)-N(3)-C(16)	117,95(19)
C(17)-N(3)-Ru1	126,19(15)
C(16)-N(3)-Ru1	115,62(14)
C(26)-N(5)-C(22)	118,21(19)
C(26)-N(5)-Ru1	127,99(15)
C(22)-N(5)-Ru1	113,78(14)
N(2)-C(1)-C(2)	122,5(3)
N(2)-C(1)-H(1)	118,7
C(2)-C(1)-H(1)	118,7
C(3)-C(2)-C(1)	119,1(3)
C(3)-C(2)-H(8)	120,4
C(1)-C(2)-H(8)	120,4
C(2)-C(3)-C(4)	119,1(3)
C(2)-C(3)-H(2)	120,4
C(4)-C(3)-H(2)	120,4
C(3)-C(4)-C(5)	119,7(3)
C(3)-C(4)-H(3)	120,1
C(5)-C(4)-H(3)	120,1
N(2)-C(5)-C(4)	121,0(3)
N(2)-C(5)-C(6)	114,56(19)
C(4)-C(5)-C(6)	124,4(2)
N(1)-C(6)-C(10)	120,3(2)
N(1)-C(6)-C(5)	114,18(19)
C(10)-C(6)-C(5)	125,4(2)
N(1)-C(7)-C(8)	122,2(3)
N(1)-C(7)-H(7)	118,9
C(8)-C(7)-H(7)	118,9
C(7)-C(8)-C(9)	119,2(3)

C(7)-C(8)-H(6)	120,4
C(9)-C(8)-H(6)	120,4
C(8)-C(9)-C(10)	119,6(3)
C(8)-C(9)-H(5)	120,2
C(10)-C(9)-H(5)	120,2
C(9)-C(10)-C(6)	119,5(3)
C(9)-C(10)-H(4)	120,2
C(6)-C(10)-H(4)	120,2
N(4)-C(11)-C(12)	122,9(2)
N(4)-C(11)-H(16)	118,6
C(12)-C(11)-H(16)	118,6
C(13)-C(12)-C(11)	119,2(2)
C(13)-C(12)-H(9)	120,4
C(11)-C(12)-H(9)	120,4
C(12)-C(13)-C(14)	119,1(2)
C(12)-C(13)-H(10)	120,5
C(14)-C(13)-H(10)	120,5
C(13)-C(14)-C(15)	119,3(2)
C(13)-C(14)-H(15)	120,3
C(15)-C(14)-H(15)	120,3
N(4)-C(15)-C(14)	121,88(19)
N(4)-C(15)-C(16)	114,66(17)
C(14)-C(15)-C(16)	123,41(19)
N(3)-C(16)-C(20)	121,6(2)
N(3)-C(16)-C(15)	114,68(17)
C(20)-C(16)-C(15)	123,7(2)
N(3)-C(17)-C(18)	122,7(2)
N(3)-C(17)-H(14)	118,6
C(18)-C(17)-H(14)	118,6
C(19)-C(18)-C(17)	119,3(2)
C(19)-C(18)-H(13)	120,4
C(17)-C(18)-H(13)	120,4
C(18)-C(19)-C(20)	118,9(2)

C(18)-C(19)-H(12)	120,5
C(20)-C(19)-H(12)	120,5
C(19)-C(20)-C(16)	119,5(2)
C(19)-C(20)-H(11)	120,3
C(16)-C(20)-H(11)	120,3
N(5)-C(22)-C(23)	121,8(2)
N(5)-C(22)-C(21)	115,49(18)
C(23)-C(22)-C(21)	122,7(2)
O(2)-C(21)-O(1)	125,8(2)
O(2)-C(21)-C(22)	119,2(2)
O(1)-C(21)-C(22)	114,97(18)
C(22)-C(23)-C(24)	119,6(2)
C(22)-C(23)-H(17)	120,2
C(24)-C(23)-H(17)	120,2
C(25)-C(24)-C(23)	118,7(2)
C(25)-C(24)-H(18)	120,6
C(23)-C(24)-H(18)	120,6
C(24)-C(25)-C(26)	119,3(2)
C(24)-C(25)-H(19)	120,4
C(26)-C(25)-H(19)	120,4
N(5)-C(26)-C(25)	122,3(2)
N(5)-C(26)-H(20)	118,8
C(25)-C(26)-H(20)	118,8

D. Dados cristalográficos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$

Tabela D1. Dados Cristalográficos do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{qui})]\text{PF}_6$.

Fórmula	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_2\text{PRu}$
Massa Molar (g/mol)	730,57
Temperatura de coleta (K)	296(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
GRupo Espacial	$P2_1/c$
Parâmetros da cela unitária ($\text{\AA}, {}^\circ$)	$a = 10,9010(9) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,9465(11) \text{\AA}$ $\beta = 100,925(2)^\circ$ $c = 19,4711(16) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela (\AA^3)	2906,6(4)
Z	4
Densidade Calculada (mg/m ³)	1,670
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,672
Tamanho do cristal (mm)	0,07 x 0,06 x 0,05
F(000)	1464
Intervalo de hkl	-13 a 13 -17 a 17 -24 a 23
Intervalo de θ	1,81 para 26,41°
Coeficiente de transmissão max.; min.	0,7454; 0,6043
Reflexões coletadas	29744
Reflexões únicas [R _{int}]	5954 [R(int) = 0,0607]
Reflexões observadas [I > 2σ(I)]	5954
Parâmetros Refinados	461
S	1,117
R[I > 2σ(I)]; wR	R1 = 0,0490; wR2 = 0,1083
R (todos os dados); wR	R1 = 0,0973, wR2 = 0,1404
$\Delta\rho_{\text{máx}} ; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e \AA^{-3})	1,304; -0,961

Tabela D1a. Distâncias e ângulos de ligação experimentais para o complexo [Ru(bpy)₂(qui)]PF₆.

Átomos	Distâncias (Å)
Ru1-N(3)	2,042(5)
Ru1-N(2)	2,051(5)
Ru1-N(4)	2,055(5)
Ru1-N(1)	2,058(5)
Ru1-O(1)	2,065(4)
Ru1-N(5)	2,152(5)
O(1)-C(21)	1,278(7)
O(2)-C(21)	1,233(7)
N(2)-C(10)	1,353(7)
N(2)-C(6)	1,354(7)
N(1)-C(1)	1,346(7)
N(1)-C(5)	1,358(7)
N(4)-C(20)	1,345(8)
N(4)-C(16)	1,374(7)
N(3)-C(11)	1,336(8)
N(3)-C(15)	1,367(7)
C(29)-C(30)	1,369(11)
C(29)-C(28)	1,378(10)
C(29)-H(29)	0,9300
C(16)-C(17)	1,386(8)
C(16)-C(15)	1,464(9)
C(17)-C(18)	1,366(10)
C(17)-H(17)	0,9300
C(18)-C(19)	1,368(10)
C(18)-H(18)	0,9300
C(19)-C(20)	1,376(9)
C(19)-H(19)	0,9300
C(20)-H(20)	0,9300
C(15)-C(14)	1,382(8)

C(11)-C(12)	1,376(10)
C(11)-H(11)	0,9300
C(12)-C(13)	1,363(11)
C(12)-H(12)	0,9300
C(13)-C(14)	1,376(10)
C(13)-H(13)	0,9300
C(14)-H(14)	0,9300
C(21)-C(22)	1,491(8)
C(22)-N(5)	1,349(7)
C(22)-C(23)	1,397(8)
N(5)-C(26)	1,379(7)
C(26)-C(27)	1,414(8)
C(26)-C(25)	1,416(8)
C(25)-C(24)	1,412(9)
C(25)-C(30)	1,418(9)
C(24)-C(23)	1,355(9)
C(24)-H(24)	0,9300
C(23)-H(23)	0,9300
C(30)-H(30)	0,9300
C(28)-C(27)	1,365(9)
C(28)-H(28)	0,9300
C(27)-H(27)	0,9300
C(10)-C(9)	1,369(8)
C(10)-H(10)	0,9300
C(9)-C(8)	1,367(9)
C(9)-H(9)	0,9300
C(8)-C(7)	1,378(9)
C(8)-H(8)	0,9300
C(7)-C(6)	1,395(8)
C(7)-H(7)	0,9300
C(6)-C(5)	1,471(8)

C(5)-C(4)	1,394(8)
C(1)-C(2)	1,373(8)
C(1)-H(1)	0,9300
C(2)-C(3)	1,383(9)
C(2)-H(2)	0,9300
C(3)-C(4)	1,374(9)
C(3)-H(3)	0,9300
C(4)-H(4)	0,9300
P(1)-F(6)	1,472(7)
P(1)-F(4)	1,492(6)
P(1)-F(5)	1,541(5)
P(1)-F(1)	1,548(6)
P(1)-F(2)	1,550(6)
P(1)-F(3)	1,561(6)
<hr/>	
Átomos	Ângulo (º)
<hr/>	
N(3)-Ru1-N(2)	88,51(18)
N(3)-Ru1-N(4)	79,79(19)
N(2)-Ru1-N(4)	95,65(18)
N(3)-Ru1-N(1)	93,37(19)
N(2)-Ru1-N(1)	79,08(18)
N(4)-Ru1-N(1)	171,54(18)
N(3)-Ru1-O(1)	88,64(17)
N(2)-Ru1-O(1)	172,02(17)
N(4)-Ru1-O(1)	91,19(17)
N(1)-Ru1-O(1)	93,65(17)
N(3)-Ru1-N(5)	165,76(18)
N(2)-Ru1-N(5)	105,04(17)
N(4)-Ru1-N(5)	94,26(18)
N(1)-Ru1-N(5)	93,50(18)
O(1)-Ru1-N(5)	78,49(16)
C(21)-O(1)-Ru1	117,5(4)
C(10)-N(2)-C(6)	117,2(5)
C(10)-N(2)-Ru1	127,1(4)

C(6)-N(2)-Ru1	115,6(4)
C(1)-N(1)-C(5)	118,8(5)
C(1)-N(1)-Ru1	125,3(4)
C(5)-N(1)-Ru1	115,2(4)
C(20)-N(4)-C(16)	118,0(5)
C(20)-N(4)-Ru1	127,2(4)
C(16)-N(4)-Ru1	114,7(4)
C(11)-N(3)-C(15)	117,8(5)
C(11)-N(3)-Ru1	126,7(4)
C(15)-N(3)-Ru1	115,1(4)
C(30)-C(29)-C(28)	120,2(7)
C(30)-C(29)-H(29)	119,9
C(28)-C(29)-H(29)	119,9
N(4)-C(16)-C(17)	121,1(6)
N(4)-C(16)-C(15)	114,8(5)
C(17)-C(16)-C(15)	124,1(6)
C(18)-C(17)-C(16)	119,4(7)
C(18)-C(17)-H(17)	120,3
C(16)-C(17)-H(17)	120,3
C(17)-C(18)-C(19)	119,9(6)
C(17)-C(18)-H(18)	120,1
C(19)-C(18)-H(18)	120,1
C(18)-C(19)-C(20)	119,2(7)
C(18)-C(19)-H(19)	120,4
C(20)-C(19)-H(19)	120,4
N(4)-C(20)-C(19)	122,4(7)
N(4)-C(20)-H(20)	118,8
C(19)-C(20)-H(20)	118,8
N(3)-C(15)-C(14)	120,8(6)
N(3)-C(15)-C(16)	115,4(5)
C(14)-C(15)-C(16)	123,9(6)
N(3)-C(11)-C(12)	123,2(7)
N(3)-C(11)-H(11)	118,4

C(12)-C(11)-H(11)	118,4
C(13)-C(12)-C(11)	119,1(7)
C(13)-C(12)-H(12)	120,4
C(11)-C(12)-H(12)	120,4
C(12)-C(13)-C(14)	118,9(7)
C(12)-C(13)-H(13)	120,6
C(14)-C(13)-H(13)	120,6
C(13)-C(14)-C(15)	120,2(7)
C(13)-C(14)-H(14)	119,9
C(15)-C(14)-H(14)	119,9
O(2)-C(21)-O(1)	124,2(6)
O(2)-C(21)-C(22)	120,2(5)
O(1)-C(21)-C(22)	115,5(5)
N(5)-C(22)-C(23)	122,9(6)
N(5)-C(22)-C(21)	117,7(5)
C(23)-C(22)-C(21)	119,3(5)
C(22)-N(5)-C(26)	117,2(5)
C(22)-N(5)-Ru1	110,7(4)
C(26)-N(5)-Ru1	132,0(4)
N(5)-C(26)-C(27)	119,9(5)
N(5)-C(26)-C(25)	121,8(5)
C(27)-C(26)-C(25)	118,2(6)
C(24)-C(25)-C(26)	118,9(6)
C(24)-C(25)-C(30)	122,0(6)
C(26)-C(25)-C(30)	119,1(6)
C(23)-C(24)-C(25)	118,3(6)
C(23)-C(24)-H(24)	120,8
C(25)-C(24)-H(24)	120,8
C(24)-C(23)-C(22)	120,9(6)
C(24)-C(23)-H(23)	119,6
C(22)-C(23)-H(23)	119,6
C(29)-C(30)-C(25)	120,5(7)
C(29)-C(30)-H(30)	119,7

C(25)-C(30)-H(30)	119,7
C(27)-C(28)-C(29)	121,2(7)
C(27)-C(28)-H(28)	119,4
C(29)-C(28)-H(28)	119,4
C(28)-C(27)-C(26)	120,8(6)
C(28)-C(27)-H(27)	119,6
C(26)-C(27)-H(27)	119,6
N(2)-C(10)-C(9)	123,5(6)
N(2)-C(10)-H(10)	118,2
C(9)-C(10)-H(10)	118,2
C(8)-C(9)-C(10)	119,0(6)
C(8)-C(9)-H(9)	120,5
C(10)-C(9)-H(9)	120,5
C(9)-C(8)-C(7)	119,2(6)
C(9)-C(8)-H(8)	120,4
C(7)-C(8)-H(8)	120,4
C(8)-C(7)-C(6)	119,3(6)
C(8)-C(7)-H(7)	120,3
C(6)-C(7)-H(7)	120,3
N(2)-C(6)-C(7)	121,6(5)
N(2)-C(6)-C(5)	115,0(5)
C(7)-C(6)-C(5)	123,4(5)
N(1)-C(5)-C(4)	121,2(5)
N(1)-C(5)-C(6)	115,0(5)
C(4)-C(5)-C(6)	123,7(5)
N(1)-C(1)-C(2)	122,0(6)
N(1)-C(1)-H(1)	119,0
C(2)-C(1)-H(1)	119,0
C(1)-C(2)-C(3)	119,7(6)
C(1)-C(2)-H(2)	120,1
C(3)-C(2)-H(2)	120,1
C(4)-C(3)-C(2)	119,0(6)
C(4)-C(3)-H(3)	120,5

C(2)-C(3)-H(3)	120,5
C(3)-C(4)-C(5)	119,3(6)
C(3)-C(4)-H(4)	120,3
C(5)-C(4)-H(4)	120,3
F(6)-P(1)-F(4)	102,0(8)
F(6)-P(1)-F(5)	92,5(6)
F(4)-P(1)-F(5)	93,0(5)
F(6)-P(1)-F(1)	86,5(7)
F(4)-P(1)-F(1)	171,4(7)
F(5)-P(1)-F(1)	87,5(4)
F(6)-P(1)-F(2)	90,7(6)
F(4)-P(1)-F(2)	91,8(5)
F(5)-P(1)-F(2)	173,5(5)
F(1)-P(1)-F(2)	87,1(4)
F(6)-P(1)-F(3)	173,0(8)
F(4)-P(1)-F(3)	84,8(6)
F(5)-P(1)-F(3)	88,5(4)
F(1)-P(1)-F(3)	86,6(6)
F(2)-P(1)-F(3)	87,7(5)

E. Dados cristalográficos do complexo [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆

Tabela E1. Dados Cristalográficos do composto [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆.

Fórmula	C ₂₇ H ₂₀ F ₆ N ₅ O ₃ PRu
Massa Molar (g/mol)	708,52
Temperatura de coleta (K)	296(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico
GRupo Espacial	C2/c
Parâmetros da cela unitária (Å, °)	$a = 23,0634(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 14,3894(3)$ Å $\beta = 118,3840(10)^\circ$ $c = 18,5070(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume da cela (Å ³)	5403,5(3)
Z	8
Densidade Calculada (mg/m ³)	1,742
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,722
Tamanho do cristal (mm)	0,14 x 0,06 x 0,03
F(000)	2832
Intervalo de <i>hkl</i>	-28 a 20 -17 a 17 -22 a 23
Intervalo de θ	1,73 para 26,41°
Coeficiente de transmissão max.; min.	0,7454; 0,7040
Reflexões coletadas	20493
Reflexões únicas [R _{int}]	5528 [R(int) = 0,0247]
Reflexões observadas [I > 2σ(I)]	5528
Parâmetros Refinados	431
S	1,033
R[I > 2σ(I)]; wR	R1 = 0,0324; wR2 = 0,0877
R (todos os dados); wR	R1 = 0,0399, wR2 = 0,0940
$\Delta\rho_{\text{máx}}$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,718; -0,671

Tabela E1a. Distâncias e ângulos de ligação experimentais para o complexo [Ru(bpy)₂(acpyoxi)]PF₆.

Átomos	Distâncias (Å)
Ru1-N(2)	2,043(2)
Ru1-N(1)	2,046(2)
Ru1-N(3)	2,056(2)
Ru1-N(4)	2,067(2)
Ru1-O(1)	2,0854(19)
Ru1-N(5)	2,086(2)
P(1)-F(6B)	1,422(14)
P(1)-F(1B)	1,44(2)
P(1)-F(3A)	1,496(10)
P(1)-F(4B)	1,543(17)
P(1)-F(2B)	1,55(2)
P(1)-F(2A)	1,544(8)
P(1)-F(3B)	1,578(17)
P(1)-F(5A)	1,579(7)
P(1)-F(4A)	1,578(9)
P(1)-F(5B)	1,584(12)
P(1)-F(1A)	1,600(12)
P(1)-F(6A)	1,635(8)
O(1)-C(21)	1,257(4)
O(2)-C(21)	1,223(4)
N(5)-C(23)	1,344(4)
N(5)-C(24)	1,361(4)
N(1)-C(1)	1,346(4)
N(1)-C(5)	1,358(3)
N(2)-C(7)	1,353(4)
N(2)-C(6)	1,360(4)
N(3)-C(11)	1,340(4)
N(3)-C(15)	1,359(4)
N(4)-C(17)	1,346(4)

N(4)-C(16)	1,357(4)
O(3)-C(22)	1,215(5)
C(1)-C(2)	1,359(5)
C(1)-H(1)	0,9300
C(2)-C(3)	1,378(5)
C(2)-H(8)	0,9300
C(3)-C(4)	1,361(5)
C(3)-H(2)	0,9300
C(4)-C(5)	1,388(4)
C(4)-H(3)	0,9300
C(5)-C(6)	1,468(4)
C(6)-C(10)	1,394(4)
C(7)-C(8)	1,378(4)
C(7)-H(7)	0,9300
C(8)-C(9)	1,360(5)
C(8)-H(6)	0,9300
C(9)-C(10)	1,382(5)
C(9)-H(5)	0,9300
C(10)-H(4)	0,9300
C(11)-C(12)	1,383(4)
C(11)-H(16)	0,9300
C(12)-C(13)	1,362(6)
C(12)-H(15)	0,9300
C(13)-C(14)	1,377(5)
C(13)-H(14)	0,9300
C(14)-C(15)	1,382(4)
C(14)-H(13)	0,9300
C(15)-C(16)	1,467(4)
C(16)-C(20)	1,389(4)

C(17)-C(18)	1,369(5)
C(17)-H(9)	0,9300
C(18)-C(19)	1,361(6)
C(18)-H(10)	0,9300
C(19)-C(20)	1,377(5)
C(19)-H(11)	0,9300
C(20)-H(12)	0,9300
C(21)-C(22)	1,515(4)
C(22)-C(23)	1,488(5)
C(23)-C(27)	1,396(5)
C(24)-C(25)	1,372(4)
C(24)-H(17)	0,9300
C(25)-C(26)	1,373(5)
C(25)-H(18)	0,9300
C(26)-C(27)	1,362(5)
C(26)-H(19)	0,9300
C(27)-H(20)	0,9300
<hr/>	
Átomos	Ângulo (º)
<hr/>	
N(2)-Ru1-N(1)	79,01(9)
N(2)-Ru1-N(3)	95,00(9)
N(1)-Ru1-N(3)	95,70(9)
N(2)-Ru1-N(4)	97,41(9)
N(1)-Ru1-N(4)	173,67(9)
N(3)-Ru1-N(4)	79,32(10)
N(2)-Ru1-O(1)	170,79(9)
N(1)-Ru1-O(1)	91,92(9)
N(3)-Ru1-O(1)	84,21(8)
N(4)-Ru1-O(1)	91,46(9)
N(2)-Ru1-N(5)	92,73(9)
N(1)-Ru1-N(5)	90,93(9)
N(3)-Ru1-N(5)	170,65(9)
N(4)-Ru1-N(5)	94,48(9)
O(1)-Ru1-N(5)	88,99(9)

F(6B)-P(1)-F(1B)	95,0(14)
F(6B)-P(1)-F(4B)	97,3(13)
F(1B)-P(1)-F(4B)	103,6(18)
F(6B)-P(1)-F(2B)	84,9(14)
F(1B)-P(1)-F(2B)	171,5(17)
F(4B)-P(1)-F(2B)	84,8(12)
F(3A)-P(1)-F(2A)	91,0(6)
F(6B)-P(1)-F(3B)	169,8(17)
F(1B)-P(1)-F(3B)	93,6(13)
F(4B)-P(1)-F(3B)	85,9(11)
F(2B)-P(1)-F(3B)	85,7(12)
F(3A)-P(1)-F(5A)	95,4(6)
F(2A)-P(1)-F(5A)	90,4(5)
F(3A)-P(1)-F(4A)	90,3(7)
F(2A)-P(1)-F(4A)	94,0(5)
F(5A)-P(1)-F(4A)	172,8(7)
F(6B)-P(1)-F(5B)	94,8(11)
F(1B)-P(1)-F(5B)	82,9(16)
F(4B)-P(1)-F(5B)	165,7(11)
F(2B)-P(1)-F(5B)	88,6(11)
F(3B)-P(1)-F(5B)	80,9(9)
F(3A)-P(1)-F(1A)	93,5(7)
F(2A)-P(1)-F(1A)	175,2(7)
F(5A)-P(1)-F(1A)	90,9(6)
F(4A)-P(1)-F(1A)	84,3(6)
F(3A)-P(1)-F(6A)	178,3(6)
F(2A)-P(1)-F(6A)	90,1(5)
F(5A)-P(1)-F(6A)	85,8(6)
F(4A)-P(1)-F(6A)	88,5(5)
F(1A)-P(1)-F(6A)	85,4(7)
C(21)-O(1)-Ru1	125,88(19)
C(23)-N(5)-C(24)	116,4(3)
C(23)-N(5)-Ru1	121,7(2)

C(24)-N(5)-Ru1	121,4(2)
C(1)-N(1)-C(5)	118,2(2)
C(1)-N(1)-Ru1	125,9(2)
C(5)-N(1)-Ru1	115,85(18)
C(7)-N(2)-C(6)	117,6(2)
C(7)-N(2)-Ru1	126,4(2)
C(6)-N(2)-Ru1	115,76(18)
C(11)-N(3)-C(15)	118,7(3)
C(11)-N(3)-Ru1	125,9(2)
C(15)-N(3)-Ru1	114,58(19)
C(17)-N(4)-C(16)	118,2(3)
C(17)-N(4)-Ru1	127,3(2)
C(16)-N(4)-Ru1	114,5(2)
N(1)-C(1)-C(2)	122,4(3)
N(1)-C(1)-H(1)	118,8
C(2)-C(1)-H(1)	118,8
C(1)-C(2)-C(3)	119,5(3)
C(1)-C(2)-H(8)	120,3
C(3)-C(2)-H(8)	120,3
C(4)-C(3)-C(2)	119,3(3)
C(4)-C(3)-H(2)	120,3
C(2)-C(3)-H(2)	120,3
C(3)-C(4)-C(5)	119,4(3)
C(3)-C(4)-H(3)	120,3
C(5)-C(4)-H(3)	120,3
N(1)-C(5)-C(4)	121,2(3)
N(1)-C(5)-C(6)	114,5(2)
C(4)-C(5)-C(6)	124,3(3)
N(2)-C(6)-C(10)	121,4(3)
N(2)-C(6)-C(5)	114,8(2)
C(10)-C(6)-C(5)	123,7(3)
N(2)-C(7)-C(8)	122,8(3)
N(2)-C(7)-H(7)	118,6

C(8)-C(7)-H(7)	118,6
C(9)-C(8)-C(7)	119,5(3)
C(9)-C(8)-H(6)	120,3
C(7)-C(8)-H(6)	120,3
C(8)-C(9)-C(10)	119,3(3)
C(8)-C(9)-H(5)	120,3
C(10)-C(9)-H(5)	120,3
C(9)-C(10)-C(6)	119,4(3)
C(9)-C(10)-H(4)	120,3
C(6)-C(10)-H(4)	120,3
N(3)-C(11)-C(12)	122,1(3)
N(3)-C(11)-H(16)	119,0
C(12)-C(11)-H(16)	119,0
C(13)-C(12)-C(11)	119,6(3)
C(13)-C(12)-H(15)	120,2
C(11)-C(12)-H(15)	120,2
C(12)-C(13)-C(14)	118,8(3)
C(12)-C(13)-H(14)	120,6
C(14)-C(13)-H(14)	120,6
C(13)-C(14)-C(15)	120,2(3)
C(13)-C(14)-H(13)	119,9
C(15)-C(14)-H(13)	119,9
N(3)-C(15)-C(14)	120,7(3)
N(3)-C(15)-C(16)	115,4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	123,9(3)
N(4)-C(16)-C(20)	121,0(3)
N(4)-C(16)-C(15)	115,3(3)
C(20)-C(16)-C(15)	123,7(3)
N(4)-C(17)-C(18)	122,3(3)
N(4)-C(17)-H(9)	118,9
C(18)-C(17)-H(9)	118,9
C(19)-C(18)-C(17)	120,1(4)
C(19)-C(18)-H(10)	120,0

C(17)-C(18)-H(10)	120,0
C(18)-C(19)-C(20)	118,7(3)
C(18)-C(19)-H(11)	120,7
C(20)-C(19)-H(11)	120,7
C(19)-C(20)-C(16)	119,8(4)
C(19)-C(20)-H(12)	120,1
C(16)-C(20)-H(12)	120,1
O(2)-C(21)-O(1)	125,2(3)
O(2)-C(21)-C(22)	116,7(3)
O(1)-C(21)-C(22)	118,1(3)
O(3)-C(22)-C(23)	119,2(3)
O(3)-C(22)-C(21)	118,7(3)
C(23)-C(22)-C(21)	122,1(3)
N(5)-C(23)-C(27)	122,2(3)
N(5)-C(23)-C(22)	119,4(3)
C(27)-C(23)-C(22)	118,4(3)
N(5)-C(24)-C(25)	124,3(3)
N(5)-C(24)-H(17)	117,9
C(25)-C(24)-H(17)	117,9
C(24)-C(25)-C(26)	117,7(3)
C(24)-C(25)-H(18)	121,1
C(26)-C(25)-H(18)	121,1
C(27)-C(26)-C(25)	120,0(3)
C(27)-C(26)-H(19)	120,0
C(25)-C(26)-H(19)	120,0
C(26)-C(27)-C(23)	119,3(3)
C(26)-C(27)-H(20)	120,3
C(23)-C(27)-H(20)	120,3

8. PRODUÇÕES REALIZADAS NO PERÍODO DO DOUTORADO

8.1. Participação em congresso e publicações:

- 1- Participação no evento: “XXIX Encontro Regional da SBQ-MG”, realizado no Centro de Atividades Didáticas I da UFMG, em Belo Horizonte, no período de 31 de outubro a 02 de novembro de 2015. Apresentação oral do trabalho intitulado “Síntese e caracterização espectroelectroquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]\text{Cl}$ para aplicação em fotossíntese artificial”, de autoria de Sinval F. de Sousa, Pedro I. S. Maia, Antonio Otavio de T. Patrocínio, em sessão coordenada no evento supracitado.
- 2- O trabalho intitulado “Síntese e caracterização do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{acpy})]^+$ e avaliação de sua reatividade com oxigênio molecular”, com autoria de Sousa, S.F., Maia, P.I.S., Machado, A.E.H., Patrocínio, A.O.T., foi apresentado na sessão de pôster, no XXX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, que ocorreu entre os dias 13 e 15 de novembro de 2016.
- 3- O trabalho intitulado "Cu(I) complexes with thiosemicarbazides derived from *p*-toluenesulfonyhydrazide: stRuctural and luminescence studies", autoria de Borges, A. P.; Maia, P. I. S.; Sousa, S. F.; Patrocínio, A. O. T.; Oliveira, C. G.; Deflon, V. M. foi apresentado na forma de pôster durante a 39^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada entre os dias 30 de maio e 2 de junho de 2016.
- 4- A publicação do artigo na JBCS (Journal of the Brazilian Chemical Society) intitulado “Influence of the Protonatable Site in the Photo-Induced Proton-Coupled Electron Transfer between Rhenium(I) Polypyridyl Complexes and Hydroquinone”, com autoria de Fernando S. Prado, Sinval F. Sousa, Antonio Eduardo H. Machado and Antonio Otavio T. Patrocínio. Data de publicação: setembro de 2017. Vol. 28, nº 9. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170022>.
- 5- A publicação do artigo intitulado “Photophysical and DFT Studies of Cationic Ag(I) Complexes with Thiosemicarbazides Derived from *p*-Toluenesulfonyhydrazide”, com autoria de Alice P. Borges, Ana P. S. Gaspari, Dr. Carolina G. Oliveira, Sinval F. de Sousa, Prof. Roberto S. da Silva, Prof. Victor M. Deflon, Prof. Antonio E. H. Machado, Prof. Antonio O.

T. Patrocínio e Prof. Pedro I. S. Maia. Data de publicação: 20 de fevereiro de 2018. <https://doi.org/10.1002/slct.201800079>.

6- A publicação do artigo na International Journal of Photoenergy intitulado “Inorganic photochemistry and solar energy harvesting: current developments and challenges to solar fuel production” com autoria de Sinval F. Sousa, Breno L. Souza e Antonio Otavio T. Patrocinio. Data de publicação: 3 de janeiro de 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9624092>.