



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

14011
54
C2371
TES / M E M

Daniel Tizo Costa

**Síntese e Caracterização de Monômeros de Rutênio(II) e
Crômio(III) e Sistemas Polinucleares de Ru(II)-Cr(III)**

SISBI/UFU



1000218900

Uberlândia
Setembro de 2004

Daniel Tizo Costa

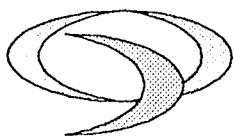
**Síntese e Caracterização de Monômeros de Rutênio(II) e
Crômio(III) e Sistemas Polinucleares de Ru(II)-Cr(III)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

Orientador
Luiz Alfredo Pavanin

Uberlândia
Setembro de 2004

Avenida João Naves de Ávila, 2121, Bairro Santa Mônica, Uberlândia – MG, Brasil.
CEP: 38408-100. Fone: (034) 3239-4174.
E-mail: cpgquimica@ufu.br
pavanin@ufu.br
danielt19@yahoo.com.br



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

e-mail: cpgquimica@ufu.br

Fone/Fax: 3239-4385

ALUNO: DANIEL TIZO COSTA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5022403-1

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Síntese de Caracterização de Monômeros de Rutênio(II)
e Crômio(III) e Sistemas Polinucleares de Ru(II)-Cr(III)”***

ORIENTADOR: PROF. DR. LUIZ ALFREDO PAVANIN

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica em 13 de setembro de 2004 às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin (IQ/UFU)
(Universidade Federal de Uberlândia)

Profª. Drª. Sandra T. de Farias Furtado (IQ/UFU)
(Universidade Federal de Uberlândia)

Profª. Drª. Clélia Mara de Paula Marques (IQ)
(Universidade Federal de São Carlos/SP)

Three handwritten signatures are present, each written over a horizontal line. The first signature is at the top, the second in the middle, and the third at the bottom. The signatures are in dark ink and appear to be cursive or semi-cursive.

Uberlândia, 13 de setembro de 2004.

"Deus é forte,
Ele é grande,
e quando Ele quer não tem quem não queira."

Ayrton Senna da Silva

À minha mãe Zenaide e à minha irmã Daniele
pela compreensão e amor
que demonstraram em mais uma etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin
por direccionar, incentivar e acreditar
neste novo caminho.

AGRADECIMENTO

A DEUS, por presenciar o amanhã chegar.

À Prof.a. Dra. **Maria Lúcia Bento**, por termos superados algumas dificuldades juntos.

Ao Prof. Dr. **Elia Tfouni** e à sua **equipe de laboratório** por nos receber com grande boa vontade.

Ao **Laboratório de Microanálise** da USP de São Paulo pela realização das medidas de microanálise.

A todos os professores do Instituto de Química que me auxiliaram ou me aturaram especialmente a **Yaico D. T. de Albuquerque, Rosana M. N. Assunção e Sandra Terezinha** pelo empréstimo de alguns aparelhos.

Ao meu velho e grande amigo **Saulo G.C.**, que mesmo distante sempre esteve ao meu lado.

Aos meus eternos amigos **D.D.T.; O.D.Z.; F.C.A.; L.H. e P.B.Z.** pelas horas de sufoco sempre estenderem suas mãos para me ajudar.

Aos meus amigos **Lucas, Juvenal, Daniela, Fernando, Luciana, Delaine, Leonardo, Mario, Elisangela, Kleber, Jader, Almir, Rodrigo, Malaquias, Flávia, Luciene e Katyuscia** por proporcionarem horas de descontração e um bate-papo agradável.

Aos antigos e novos amigos do laboratório **Wagner, André, Débora, Carla, Luiz Fernando, Silvio, Daniela, Rose, Yara, Sandra, Gabriel, Luciana e Gisele** pelo convívio e trocas de experiências não só de laboratório mas de vida.

À minha amiga da PG **Isabel** por me ajudar e apoiar para que eu sempre fosse em frente.

A todos os funcionários do Instituto de Química em especial **Borginho, Angela, Marilda, Buiate, Ivan e Edimar** pela boa disposição em me atender.

Ao Instituto de Química e à Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura oferecida.

À **CAPES, FAPEMIG, CNPq e UFU** pelo apoio financeiro.

Deixo aqui meu Obrigado.

RESUMO

Foram relatadas as sínteses e algumas propriedades dos monômeros de rutênio do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂, onde L = 4-picolina, piridina, isonicotinamida ou 4-acetilpiridina e bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano, monômero de crômio do tipo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl, onde dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e sistemas polinucleares do tipo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)Cl₃.

Estes compostos apresentam em seus espectros eletrônicos ultravioleta-visível, bandas em ambas as regiões. As bandas de absorção dos monômeros na região do ultravioleta, podem ser atribuídas a transições internas dos ligantes $\pi - \pi^*$ (IL). Na região do visível, os espectros eletrônicos dos monômeros de rutênio apresentam uma ou duas bandas denominadas de TCML (bandas de transferência de carga metal ligante). A banda mais intensa e de menor energia é denominada de TCML-1, e a mais energética, porém de menor intensidade é a TCML-2.

Os complexos de crômio, obtidos com ligantes bidentados sem grupos substituintes, têm apresentado uma série de 3 bandas no espectro de absorção, porém o composto de crômio aqui relatado, apresentou uma série de duas bandas. As bandas observadas foram atribuídas a uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a transição de campo ligante (d-d) e as transições vibracionais internas do ligante.

O sistema polinuclear formado a partir dos monômeros de crômio e rutênio, apresentou as mesmas características espectrais dos monômeros que lhe deram origem, com bandas TCML (características dos monômeros de rutênio), d-d (característico do monômero de crômio) e IL (características das transições internas dos ligantes).

Os espectros de infravermelho mostraram as diferenças e as semelhanças entre os monômeros de rutênio obtidos. Os monômeros com os ligantes isonicotinamida e 4-acetilpiridina apresentaram um pico, na região de 1600 cm⁻¹, característico do grupo substituinte -C=O. Os espectros obtidos a partir das tríades, mostraram uma diferenciação na região de 3300 cm⁻¹, devido a presença do grupo -COOH, pertencente ao monômero de crômio. Outras possíveis diferenças que poderiam existir foram mascaradas pelos grupos carboxi (-COOH), que geram no espectro bandas muito largas.

O estudo dos compostos sintetizados em vários solventes mostrou uma variação na energia das bandas de absorção (TCML). Observou-se um aumento no comprimento de

onda das bandas de TCML com o aumento do número doador de Gutmann (DN). Para os sistemas polinucleares notou-se a mesma tendência dos monômeros de rutênio, diminuição da energia das bandas com o aumento do DN.

Os potenciais formais de redução E_f , para os monômeros de rutênio e sistemas polinucleares, foram obtidos por voltametria cíclica em solução aquosa e não aquosa. Os valores de E_f aumentam com o aumento do efeito aceptor e diminuem com a capacidade doadora dos ligantes piridínicos. Os voltamogramas dos monômeros sugerem que existe apenas uma espécie de rutênio presente. Os resultados voltamétricos obtidos para os sistemas polinucleares, também apontam para um aumento do E_f com o aumento do efeito aceptor de elétrons do ligante piridínico.

O efeito de ligante para os monômeros de rutênio demonstraram uma relação linear para esta série de *trans*-tetraaminas de rutênio com o ligante bpa, que independe do solvente utilizado, ou seja, a "riqueza" eletrônica e a polarizabilidade do sítio se mantêm constantes.

Estudou-se as reações de fotoaquação para os complexos sintetizados. Os compostos foram fotolisados em vários comprimentos de onda sendo os produtos das fotólises analisados potenciométricamente (NH_3) e por troca iônica (ligantes piridínicos). Segundo a classificação adotado por Malouf e Ford, os compostos foram denominados como não reativos, devido ao baixo rendimento quântico obtido e a reação ser dependente do comprimento de onda.

ABSTRACT

The synthesis and determination of some properties of ruthenium monomers like *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ (where L = 4-picoline, pyridine, isonicotinamide or 4-acetylpyridine and bpa = 1,2-bis(4-pyridil)ethane); chromium monomer like *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl (where dcbH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridine) and polynuclear systems like *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)Cl₃}, are reported.

The electronic spectra of these compounds present bands in both the UV and visible spectral regions. The UV absorption bands of the monomers can be attributed to the $\pi - \pi^*$ internal transition of the ligands (IL). In the visible spectral region the electronic spectra of the monomers present one or two metal-ligand charge transfer bands (MLCT). The high intensity/low energy band is denominated MLCT-1 while the high energy/low intensity band is denominated MLCT-2.

The chromium complexes, synthesized using bidentate ligand without substituents, normally present a series of three bands in their absorption spectrum. However, the compound investigated by us only showed two bands which were attributed to a vibrational co-excitation of the coupling between the d-d transition and the internal vibration transition of the ligand.

The polynuclear system, produced from the chromium and ruthenium monomers, presented the same spectral characteristics as the compounds used in their synthesis or-be-it bands corresponding to MLCT (characteristic of the ruthenium monomer), d-d (characteristic of the chromium monomer) and the IL (characteristic of the internal ligand transitions).

The IR spectra show the differences and similarities between the several ruthenium monomers. The monomers containing isonicotinamide and the 4-acetylpyridine present a peak in the 1600 cm⁻¹ spectral region, characteristic of the substituted -C=O group. The triad spectra permit their differentiation analyzing the 3300 cm⁻¹ spectral region due to the COOH group of the chromium monomer. Possible other differences are masked by the very large spectral bands of the carboxy groups.

The influence of the solvent caused displacements of the MLCT band. An increase in the wavelength was observed with increasing Gutmann donor number (DN). In the case

of the polynuclear systems the behavior was similar to the ruthenium monomers: a decrease in energy of the band with increasing DN.

The reduction formal potentials, E_f , of the ruthenium monomers and polynuclear systems were determined using cyclic voltammetry for both aqueous and non-aqueous solvents. E_f -values increase with increasing drawing capacity and decreasing donor capacity of the pyridine ligands. The monomer voltammograms support the existence of a simple ruthenium specie. The polynuclear voltammograms support an increase of E_f with increasing drawing (capture) capacity of the pyridine ligand.

The effect of the ligand in the case of the ruthenium monomers was linear for this group of ruthenium *trans*-tetraammine complexes and bpa ligand which is independent on the solvent or-be-it the electronic rich and polarizability of the metal site are constant.

The photoaquation reactions of the several synthesized complexes were investigated. The compounds were photolysed at several wavelengths and the products formed analyzed potentiometrically (NH_3) and by ion exchange (pyridine ligands). According to the classification proposed by Malouf and Ford the compound can be classified as non-reactive due to the low quantum yield observed the dependence on the wavelength of the reaction.

ABREVIATURAS

4-acpy = 4-acetilpiridina

4-pic = 4-picolina

bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano

bpy = bipyridina

dcBH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina

d-d = campo ligante

DMF = N,N-dimetilformamida

DMSO = dimetilsulfóxido

DN = "donor number" ou número doador

EPH = eletrodo padrão de hidrogênio

HOMO = último orbital molecular ocupado

IL = transições internas do ligante

IR = infravermelho

isn = isonicotinamida

LF = campo ligante

LUMO = primeiro orbital molecular não ocupado

MLCT = banda de transferência de carga metal ligante

py = piridina

py-X = ligante piridínico podendo conter uma substituição

pz = pirazina

TCML = banda de transferência de carga metal ligante

UV = ultravioleta

UV-Vis = ultravioleta-visível

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - ASPECTOS GERAIS SOBRE A QUÍMICA DO RUTÊNIO(II) E (III)	2
I.2 - ASPECTOS GERAIS SOBRE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES	6
I.3 - ASPECTOS GERAIS SOBRE ALGUNS ESTUDOS REALIZADOS.....	8
II - OBJETIVO.....	12
III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
III.1 - REAGENTES, PURIFICAÇÕES E SOLUÇÕES	15
III.1.1 - Reagentes e Solventes.....	15
III.1.2 - Purificação de Alguns Reagentes e Solventes	16
III.1.3 - Solução de Perclorato de Crômio(III).....	16
III.1.4 - Amálgama de Zinco.....	16
III.1.5 - Linha de Argônio.....	17
III.2 - SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE RUTÊNIO.....	17
III.2.1 - Síntese do Composto $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	17
III.2.2 - Síntese do Composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$	18
III.2.3 - Síntese do Composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	18
III.2.4 - Síntese do Composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{L})]\text{Cl}$	19
III.2.5 - Síntese do Composto <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$	19
III.3 - SÍNTESE DO LIGANTE 4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPÍRIDINA.....	20
III.4 - SÍNTESE DO MONÔMERO <i>CIS</i> - $[\text{Cr}(\text{DCBH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	21
III.5 - SÍNTESE DO SISTEMA SUPRAMOLECULAR <i>CIS</i> -{ <i>TRANS</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{BPA})]_2[\text{Cr}(\text{DCBH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$. ONDE L = 4-PIC OU 4-ACPY}.....	21
III.6 - ANÁLISE DE RUTÊNIO	22
III.6.1 - Oxidação	22
III.6.2 - Microanálise.....	22
III.7 - EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	23
III.7.1 - Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível	23
III.7.2 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	24
III.7.3 - Voltametria Cíclica	24
III.7.4 - Estudos Fotoquímicos	27
III.7.4.a) Aparentagem Utilizada nas Fotólises.....	27
III.7.4.b) Intensidade da Luz Incidente (I_0^i)	29
(1) Síntese do Actinômetro Ferrioxalato de Potássio.....	29
(2) Procedimento para a Actinometria com Ferrioxalato de Potássio.....	29
(3) Cálculo da Intensidade de Luz Incidente (I_0^i). Utilizando o Ferrioxalato de Potássio.....	30
(4) Recristalização do Sal de Reinecke.....	31
(5) Procedimento para a Actinometria com Sal de Reinecke.....	31
(6) Cálculo da Intensidade de Luz Incidente (I_0^i). Utilizando o Sal de Reinecke.....	32

III.7.4.c)	Determinação do Número de Espécies Geradas Fotoquimicamente	33
III.7.4.d)	Procedimento para Acompanhamento Espectrofotométrico e Fotólises	33
III.7.4.e)	Análise dos Produtos de Fotólises	34
(1)	Procedimento para Determinação do Rendimento Quântico da Amônia	34
(2)	Procedimento para a Separação dos Produtos da Fotólise por Cromatografia de Troca Iônica.....	34
(3)	Verificação do Comportamento dos Compostos de coordenação na Resina.....	35
III.7.4.f)	Procedimento para a Fotólise e Análise dos Produtos por Cromatografia de Troca Iônica.....	35
III.7.4.g)	Cálculo do Rendimento Quântico	36
III.7.5 -	Medidas de pH.....	37

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....38

IV.1 -	PROCESSO SINTÉTICO	39
IV.1.1 -	Monômeros de Rutênio.....	39
IV.1.2 -	Ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina	40
IV.1.3 -	Monômero de Crômio.....	41
IV.1.4 -	Composto de coordenação polinuclear de Ru(II)-Cr(III).....	41
IV.2 -	ANÁLISE DE RUTÊNIO	42
IV.2.1 -	Oxidação.....	42
IV.2.2 -	Microanálise	42
IV.3 -	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	44
IV.3.1 -	Monômeros de Rutênio.....	44
IV.3.2 -	Ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina	51
IV.3.3 -	Monômero de Crômio.....	52
IV.3.4 -	Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)	53
IV.4 -	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	57
IV.4.1 -	Monômeros de Rutênio.....	57
IV.4.2 -	Ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina	59
IV.4.3 -	Monômero de Crômio e Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)	60
IV.5 -	SOLVATOCROMISMO	62
IV.5.1 -	Monômeros de Rutênio.....	63
IV.5.2 -	Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)	65
IV.6 -	VOLTAMETRIA CÍCLICA	65
IV.6.1 -	Monômeros de Rutênio.....	65
IV.6.2 -	Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)	73
IV.7 -	EFEITOS DE LIGANTES	76
IV.8 -	ESTUDOS FOTOQUÍMICOS	79
IV.8.1 -	Resultados das Actinometrias.....	80
IV.8.2 -	Fotólises com Acompanhamento Espectrofotométrico.....	80
IV.8.3 -	Resultados das Fotólises.....	83
IV.8.4 -	Rendimentos Quânticos	87

V - CONCLUSÕES.....92

ÍNDICE de TABELAS

Tabela 1: Resultados da microanálise de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos monômeros sintetizados.	42
Tabela 2: Posicionamento da banda e logaritmo da absorvidade molar dos compostos de coordenação <i>cis</i> ou <i>trans</i> $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}']^{2+}$, em solução aquosa.	49
Tabela 3: Comprimento de onda de absorção máxima dos ligantes piridínicos livres e ligados no composto de coordenação do tipo <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]^{2+}$, em solução aquosa.	49
Tabela 4: Posicionamento da banda e logaritmo da absorvidade molar de compostos de coordenação de cromo(III), em solução aquosa.	52
Tabela 5: Posicionamento da banda e logaritmo da absorvidade molar (ϵ), em solução aquosa, dos compostos de coordenação.	56
Tabela 6: Características do espectro de absorção na região do infravermelho das <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$	59
Tabela 7: Características específicas do espectro de absorção na região do infravermelho das <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$	59
Tabela 8: Características do espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina.	60
Tabela 9: Características gerais do espectro de absorção na região do infravermelho dos compostos que possuem o monômero de cromo.	62
Tabela 10: Comparação da variação da banda de transferência de carga metal-ligante dos compostos de coordenação de tetraaminas de rutênio com o "donor number" dos vários solventes ^{1b}	64
Tabela 11: Comparação da variação da banda de transferência de carga metal-ligante dos compostos de coordenação de <i>cis</i> - $\{trans-[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})]\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ com o "donor number" dos vários solventes.	65
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas para investigação do processo de eletrodo para compostos de coordenação <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})]^{2+}$ com concentração igual a $0,5 \text{ mmolL}^{-1}$ e NH_4PF_6 a $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e potencial ($\pm 10 \text{ mV}$).	66
Tabela 13: Comparação dos potenciais formal e banda de transferência de carga metal-ligante dos compostos de coordenação de tetraaminas de rutênio com o "donor number" dos vários solventes.	69

Tabela 14: Comparação dos potenciais formal e banda de transferência de carga metal-ligante dos sistemas tríade em solução aquosa.....	75
Tabela 15: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁻	87
Tabela 16: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁻	88
Tabela 17: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ²⁻	88
Tabela 18: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ²⁻	88
Tabela 19: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁻	89
Tabela 20: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁻	89

ÍNDICE de FIGURAS

Figura 1: Backbonding entre o metal Ru(II) e um ligante piridínico.....	3
Figura 2: Diagrama simplificado de orbitais moleculares para um composto de coordenação octaédrico, ML_6 , envolvendo ligações σ e π	8
Figura 3: Diagrama simplificado dos níveis de energia e representação de processos fotoquímicos e fotofísicos.	10
Figura 4: Espectrofotômetro HP8453 integrado a um computador HP com processador pentium.....	23
Figura 5: Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT20 integrado a um computador 486DX4.	24
Figura 6: Esquemas das celas eletroquímicas.	25
Figura 7: Parâmetros obtidos num voltamograma cíclico de um processo reversível com linhas de base catódica e anódica definidas.	26
Figura 8: Parâmetros determinados num voltamograma cíclico de um processo reversível para o cálculo da razão de correntes de pico na ausência da linha de base.....	27
Figura 9: Aparelhagem fotoquímica.....	28
Figura 10: Esquema do suporte da cela para realizar as fotólises.....	28
Figura 11: Vidrarias utilizada para desaerar as soluções a serem irradiadas.	33
Figura 12: Estruturas dos compostos de coordenação.....	43
Figura 13: Espectro eletrônico do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano, em solução aquosa...44	
Figura 14: Espectro eletrônico, do ligante 4-acetilpiridina, em solução aquosa.....45	
Figura 15: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(4\text{-acpy})(bpa)](BF_4)_2$, concentração $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$45	
Figura 16: Espectro eletrônico, em solução aquosa, do ligante 4-picolina.46	
Figura 17: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(4\text{-pic})(bpa)](BF_4)_2$, concentração $3,06 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$46	
Figura 18: Espectro eletrônico, em solução aquosa, do ligante isonicotinamida.....47	
Figura 19: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)](BF_4)_2$, concentração $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$47	
Figura 20: Espectro eletrônico, em solução aquosa, do ligante piridina.48	
Figura 21: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)](BF_4)_2$, concentração $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$48	

Figura 22: Ausência da TCML-2, alta simetria entre os substituintes no anel piridínico.	50
Figura 23: Presença da TCML-2, baixa simetria entre os substituintes no anel piridínico.	51
Figura 24: Espectro eletrônico do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, em solução aquosa alcalina.	51
Figura 25: Sobreposição dos espectros eletrônicos do $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, do dcbH_2 e do monômero de crômio, em solução aquosa.	52
Figura 26: Espectro eletrônico quantitativo do composto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, em solução aquosa alcalina, com concentração igual a $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	53
Figura 27: Sobreposição dos espectros eletrônicos dos compostos sintetizados com o ligante 4-picolina, em solução aquosa.....	54
Figura 28: Sobreposição dos espectros eletrônicos dos compostos sintetizados com o ligante 4-acetilpiridina, em solução aquosa.	54
Figura 29: Espectro eletrônico quantitativo do composto $\text{cis-}\{\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})]\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ em solução aquosa, concentração igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	55
Figura 30: Espectro quantitativo do composto $\text{cis-}\{\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})]\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ em solução aquosa, concentração igual a $9,20 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	56
Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, em KBr.	57
Figura 32: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, em KBr.	57
Figura 33: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, em KBr.....	58
Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, em KBr.....	58
Figura 35: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, em KBr.....	59
Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, em KBr.....	60
Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{cis-}\{\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})]\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$, em KBr.....	61

Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} (BF ₄) ₄ Cl ₃ , em KBr.	61
Figura 39: Diagrama simplificado que mostra a solvatação de uma molécula polar no estado fundamental (a) e estado excitado de Frank-Condon (b). O momento de dipolo muda de direção quando excitado.	62
Figura 40: Diagrama simplificado que mostra a solvatação de um composto de coordenação dinuclear polar no estado fundamental (a) e estado excitado de Frank-Condon (b).	63
Figura 41: Efeito acceptor da carbonila atenuado fracamente pela metila.	70
Figura 42: Efeito acceptor da carbonila atenuado moderadamente pela amina.	70
Figura 43: Efeito "neutro" pela ausência de substituinte no anel piridínico.	70
Figura 44: Efeito doador da metila sobre o anel piridínico.	70
Figura 45: Correlação entre os comprimentos de onda máximo (TCML-1) e os potenciais formais (E _f).	71
Figura 46: Voltamograma cíclico do eletrólito hexafluorofosfato de amônio em acetona, 0,1 mol.L ⁻¹	72
Figura 47: Voltamograma cíclico do monômero <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ em acetona, 0,5 mmol.L ⁻¹	72
Figura 48: Voltamogramas cíclicos do monômero <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ em acetona, 0,5 mmol.L ⁻¹ , em várias velocidades de varredura.	73
Figura 49: Voltamogramas cíclicos do monômero <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂ em dimetilsulfóxido, 0,5 mmol.L ⁻¹ , em várias velocidades de varredura.	73
Figura 50: Voltamograma cíclico do eletrólito suporte KCl, em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹	74
Figura 51: Voltamograma cíclico da solução de <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃ , 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹ (de 0,0 à 0,6 V).	74
Figura 52: Voltamograma cíclico da solução de <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃ , 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹ (de 0,0 à 0,6 V).	75
Figura 53: Gráfico do potencial formal de redução (E _f) vs. constante de ligante (P _L) dos compostos do tipo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (bpa)L](BF ₄) ₂	78
Figura 54: Possíveis ligantes a serem substituídos na reação de fotólise, representação através de uma tríade.	79

Figura 55: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁻	80
Figura 56: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁻	81
Figura 57: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ²⁻	81
Figura 58: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] ⁷⁻	82
Figura 59: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	83
Figura 60: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 436 nm do composto de coordenação <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ²⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	83
Figura 61: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	84
Figura 62: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 436 nm do composto de coordenação <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ²⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	84
Figura 63: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ²⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	85
Figura 64: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] ⁷⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	85
Figura 65: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 436 nm do composto de coordenação <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] ⁷⁻ , antes e após a fotólise e a reação térmica.	86

Figura 66: Possíveis fotorreações envolvendo o monômero de rutênio. (A) fotoaquação do bpa, (B) fotoaquação do NH_3 e (C) fotoaquação do ligante py-X.	86
Figura 67: Possíveis fotorreações envolvendo a tríade. (A) fotoaquação do ligante py-X, (B) fotoaquação do NH_3	87
Figura 68: Diagramas de energia. (A) composto de coordenação “reativo” homo e heterodissubstituído, (B) composto de coordenação “não reativo” homodissubstituído, (C) composto de coordenação “não reativo” heterodissubstituído.....	90

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Aspectos Gerais sobre a Química do Rutênio(II) e (III)

O rutênio pode apresentar vários estados de oxidação. Entre eles os estados de oxidação II e III são de grande importância na química de coordenação¹, sendo os primeiros compostos baseados na analogia envolvendo compostos de coordenação octaédricos de ródio(III) e cobalto(III). Os compostos de coordenação de Ru(II) e (III) apresentam, preferencialmente, coordenação seis, baixo spin e geometria octaédrica ou derivada. Os compostos de coordenação com configuração de Ru(II) têm três de seus orbitais d (t_{2g}) preenchidos, enquanto que os de Ru(III) apresentam uma vaga eletrônica. Essa diferença no estado de oxidação, Ru(II)(t_{2g})⁶ e Ru(III)(t_{2g})⁵, explica a variedade de propriedades na química do rutênio.

A química do rutênio(II) e (III), em geral, é baseada nos conceitos ácidos e bases² “duros” e “moles” de Pearson³, uma vez que a diferença entre os estados de oxidação, configuração eletrônica e número de coordenação são insuficientes para descrever ou justificar totalmente o fato do rutênio preferir ligantes diferentes variando-se apenas o estado de oxidação.

O rutênio(III) possui um sistema d^5 e configuração (t_{2g})⁵, que comporta-se normalmente como um íon metálico aceptor σ e π , foi classificado como um ácido duro de relativa inércia em relação à troca de ligantes. Com relação à reatividade, ele assemelha-se ao cobalto(III) com configuração (t_{2g})⁶ sendo este apenas receptor de elétrons σ . O rutênio(III) tende a ser estabilizado por ligantes que atuem como bases duras, ou seja, com ligantes muito eletronegativos através de interações eletrostáticas, ou por meio de interações covalentes, e que ajam como doadores no sentido σ e π , conduzindo a um abaixamento na carga formal do íon metálico central, causando sua estabilização. Exemplos destes ligantes são: H_2O , NH_3 , OH^- e Cl^- .

O rutênio(II), isoeletrônico com o ródio(III), irídio(III) e cobalto(III), tem configuração (t_{2g})⁶ e comporta-se como um íon metálico π -doador relativamente mole. Assim o Ru^{2+} tende a ser estabilizado por ligantes do tipo mole (ligantes insaturados que apresentam orbitais vazios) tais como: N_2 , CO, organonitrilas, piridinas, fosfitos, NO e outros.

As diferentes tendências do rutênio foram explicadas por Nyholm e Tobe⁴. Tendo classificado o Ru(III) como um ácido duro, e por isso prefere ligantes duros, e o Ru(II) sendo um ácido mole têm preferência por ligantes moles insaturados como é o

caso de ligantes piridínicos^{5,6}. Relataram também que a ligação covalente entre o metal e o ligante formaria um excesso de carga negativa sobre o metal, deixando-o menos estável, mas se o ligante tivesse orbitais de simetria apropriada, no caso orbitais π^* , o excesso de carga poderia ser removido através da “backbonding” ou retrodoação. Dentre outros ligantes apropriados⁷⁻¹¹, as piridinas e derivadas possuem orbitais π^* , de baixa energia e simetria adequada para a retrodoação como mostrado na Figura 1.

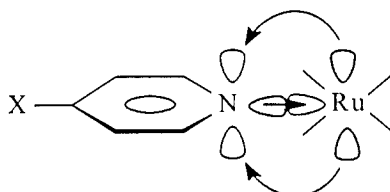


Figura 1: Backbonding entre o metal Ru(II) e um ligante piridínico.

As aminas de rutênio é um ramo da química relativamente novo que teve seu primeiro composto isolado em 1965⁷ e a partir de então houve uma intensificação dos estudos envolvendo este compostos de coordenação⁷⁻¹³.

Atualmente, não diferente da década passada, outros trabalhos têm sido desenvolvidos com estes tipos de compostos de coordenação. Entre esses trabalhos, vem recebendo muita atenção os compostos de coordenação de rutênio(II) que podem ser utilizados em vários setores da ciência como o biológico (DNA)¹⁴, tratamento anti-tumoral¹⁵, agentes bactericidas¹⁶, fotoquímico¹⁷⁻¹⁹ e outras áreas do conhecimento químico.

Nasr e Hotchandani²⁰, em estudos com compostos de coordenação de rutênio polipiridínico, associaram o íon iodeto a um papel adaptando-o numa cela solar fotoeletroquímica, onde este papel foi capaz de regenerar a oxidação do Ru(III) para Ru(II).

Baumann et al.²¹, além de caracterizar espectroeletroquimicamente os compostos binucleares de tetraaminas de rutênio(II), observaram um processo simultâneo de duas oxidações reversíveis e duas reduções simultâneas reversíveis em solvente não aquoso.

Paula, Mann e Tfouni²², sintetizaram os compostos de tetraaminas de rutênio(II) com os ligantes 2-acetilpiridina e 2-benzolpiridina caracterizando-os através de ressonância magnética nuclear, estudos dos potenciais redox, espectroscopia de ultravioleta e visível. Observaram que a banda de transferência de carga metal-ligante

(TCML), desaparece quando o metal sofre oxidação e reaparece quando o rutênio é reduzido.

Bezerra et al.²³, estudaram os compostos de *trans*-tetraaminas de rutênio(II) coordenados ao NO e H₂O e observaram o efeito da “backbonding” sobre o ligante NO.

Persoons et al.²⁴, utilizando compostos de coordenação de *trans*-tetraaminas de rutênio(II) coordenados por um ligante doador e outro acceptor demonstraram a hiperpolarizabilidade dos compostos pela técnica de solvatocromismo e que a extensão das conjugações no ligante ponte alteram significativamente a energia da banda de transição de carga metal-ligante (TCML).

Togniolo, Silva e Tedesco²⁵, demonstraram as diferenças nas reações fotoquímicas do composto de coordenação *cis*-[RuCl(bpy)₂(NO)]²⁺ comparando os sistemas aquoso e não-aquoso que, em geral, são similares quando considera-se a interconversão do aquocomplexo após a fotorreação.

Endicott et al.²⁶, ao utilizar os métodos de cálculos ab-initio modificados para ligantes piridínicos, calcularam as energias dos orbitais LUMO e LUMO+1 para uma série de compostos de coordenação de rutênio contendo os ligantes 2,2'-bipiridina e 2,3-bis-(2-piridil)pirazina demonstrando que este último pode ser utilizado como ligante ponte, mas com uma influência significativa das piridinas. Além disso, foi evidenciada a somatória das propriedades destes sistemas doadores e aceptores de elétrons. A proximidade dos valores teóricos com os valores experimentais sugerem que num futuro próximo (com o avanço dos métodos computacionais e menores aproximações) a viabilidade de um novo composto de coordenação poderá ser testada antes da produção do mesmo.

Silva et al.²⁷, descreveram a síntese, caracterização e estudos cinéticos do composto de coordenação *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ em solução aquosa, onde o cyclen é um ligante macrocíclico (1,4,7,10-tetraazaciclododecano). Demonstrando uma nova rota sintética ao utilizar o composto de coordenação [RuCl₂(DMSO)₄] (DMSO = dimetilsulfóxido) como precursor ao invés do [Ru(C₂O₄)₃]³⁻, havendo uma redução no tempo da síntese, melhores rendimentos e maior pureza. Os compostos de coordenação apresentaram reações eletroquímicas após a redução do sistema, indicando uma maior estabilidade termodinâmica do rutênio(III) ao rutênio(II). Mas esta observação pode ser invertida quando diminui o tamanho do anel macrocíclico ou muda-se a conformação *trans* para *cis*.

Franco et al.²⁸, estudaram as reações fotoquímicas dos compostos de coordenação de *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ onde L = L-histidina, 4-picolina, piridina, nicotinamida, pirazina, 4-acetilpiridina ou trietilfosfato. Estes ligantes apresentam bandas de absorção na região do ultravioleta e com a formação do composto de coordenação, foi evidenciada as bandas pertencentes ao ligante e a interação do metal com o ligante NO (TCML). O processo de fotoaquação foi observado para comprimentos de onda inferiores a 370 nm através da labilização do NO e os rendimentos quânticos calculados dependem da natureza do ligante e do pH da solução analisada.

Tfouni et al.²⁹, com uma nova série de compostos de coordenação do tipo *trans*-amino nitrosil rutênio(III) observaram uma notável estabilidade do Ru(II) relativo a Ru(III) quando coordenado ao NO. A presença do nitrosil na esfera de coordenação resulta em uma ação direta nas propriedades de labilidade, acidez e potenciais redox do ligante *trans* ao NO. Observaram ainda que a dissociação do ligante NO coordenado é dependente do efeito e influência do ligante L na posição *trans*. Nos estudos fotoquímicos, os compostos de coordenação sofreram o processo de fotoaquação nos comprimentos de onda 300-350 nm pela substituição do ligante NO pelo H₂O. E alguns desses compostos {*trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(P(OC₂H₅)₃)](PF₆)₃ e *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](ClO₄)₂, onde cyclam = 1,4,8,11-tetraazociclotetradecano} apresentaram propriedades de hipotensão em ratos.

Silva et al.³⁰, demonstraram que os compostos de coordenação macrocíclicos e nitrosil de rutênio pode ser usado para liberar NO por um agente de redução ou processo fotoquímico. Outro fator analisado foi a estabilidade destes compostos de coordenação no pH fisiológico observando atividades vaso-relaxadora e relaxamento de músculos.

Sizova et al.³¹, descreveram os diagramas da TCML e estados excitados d-d das pentaaminas de rutênio(II) com ligantes piridínicos utilizando o cálculo semi-empírico CINDO/S demonstrando a proximidade dos resultados teóricos com os experimentais.

Os compostos de coordenação de rutênio(II) com ligantes piridínicos demonstram uma intensa fotoatividade absorvendo a luz visível e próxima ao ultravioleta, podendo ser utilizados como “antenas” captoras de fótons. Em geral, por apresentarem certa estabilidade fotoquímica são utilizados como monômeros em sistemas supramoleculares, o que pode intensificar suas propriedades³¹⁻³³.

Alguns ligantes contendo piridil têm sido utilizados em supramoléculas com a função de conector. Os conectores tem o papel de ligar covalentemente as unidades

moleculares, mas podem, também se, adequadamente escolhidos, determinar a organização espacial das várias partes da supramolécula e, em alguns casos, influir sobre o acoplamento eletrônico das unidades conectadas^{34,35}. Como demonstrado por Meyer et al.³⁵ o ligante 1,2-bis(4-piridil)etano pode funcionar como ligante ponte em sistemas supramoleculares.

1.2 - Aspectos Gerais sobre Sistemas Supramoleculares

Sistemas supramoleculares podem ser definidos como classes de componentes que apresentam interações eletrônicas entre si e que têm sido desenvolvidas com consideráveis detalhes nos chamados compostos de coordenação polinucleares com metais de transição em diferentes estados de oxidação. Esses sistemas químicos formados por duas ou mais unidades podem também apresentar estabilidade para cada unidade individual e quando conectadas (por um ligante ponte) constituem os sistemas supramoleculares. Cada unidade pode ser uma molécula individual ou um fragmento molecular, possuindo um conjunto distinto de propriedades físico-químicas. Com a formação da supramolécula pode ocorrer dois processos: o primeiro refere-se à manutenção das propriedades individuais dos monômeros mas gerando uma nova propriedade; o segundo efeito é o desaparecimento das propriedades encontradas nas unidades isoladas e o aparecimento de novas propriedades. Em geral, estas propriedades estão relacionadas à fotoquímica^{34,36-38}.

Nem sempre os sistemas supramoleculares são conectados covalentemente por um ligante ponte; assim, a associação de dois ou mais componentes em uma ordem distinta podem ser através das forças intermoleculares fracas, van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e labilidade da coordenação. Tais interações são fracas e algumas podem ser comparáveis às forças de cristais, como também podem existir as “competições” entre o solvente e outros componentes pelo grupo principal^{39,40}.

A definição adotada para os sistemas supramoleculares não se restringe apenas a estes tipos de compostos. De maneira geral, as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas da maioria dos compostos de coordenação envolvendo metais de transição contendo o sistema doador-aceptor podem ser representadas pela soma das propriedades dos componentes doador e acceptor isolados com uma pequena variação^{26,34,41-43}.

Em geral, os compostos polinucleares também se encaixam como materiais de valência mista, que são aqueles que contêm íons em mais de um estado de oxidação formal em uma mesma unidade molecular⁴⁴. Como exemplo deste sistema tem-se o íon complexo de Creutz-Taube⁴⁵, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$.

Atualmente, o mundo sofre com a escassez de energia elétrica. Este motivo tem incentivado a pesquisa com compostos de coordenação de rutênio II/III coordenado a ligantes heterocíclicos nitrogenados^{46,47}, pois estes sistemas mostraram uma eficiente capacidade de retrodoação de carga entre o metal e o ligante, abrindo a possibilidade da utilização desses sistemas na conversão de energia^{48,49}.

Como exemplo de outra aplicação dos sistemas supramoleculares pode-se mencionar uma estrutura supramolecular capaz de imitar, ao nível molecular, funções fotossintéticas normalmente exercitadas por sistemas naturais⁵⁰⁻⁵⁴, centros de reações artificiais⁵⁵⁻⁵⁷, interruptores moleculares⁵⁸, portões lógicos⁵⁹, trocadores de registros⁶⁰, sensores fluorescentes⁶¹, máquinas moleculares⁶², entre outros.

Estudos espectroeletrouímicos envolvendo compostos de coordenação dinucleares de rutênio⁶³, demonstraram uma fácil reversibilidade da estrutura (em acetonitrila) que foi acompanhada espectroscopicamente e observou-se a extinção da banda de transferência de carga metal-ligante.

Estudos da transferência eletrônica através da luminescência demonstraram um tempo de vida relativamente longo para compostos dinucleares de rutênio(II) e crômio(III) utilizando CN^- como ponte, o que possibilitou o aparecimento da banda de transferência de carga metal-metal⁶⁴.

Toma⁶⁵ enfatiza que a química supramolecular é apenas mais um degrau para a ciência, como por exemplo a utilização de compostos de coordenação metálicos em clusters, sistemas catalíticos, interações com o DNA e mesmo em terapia fotodinâmica, onde os compostos de coordenação podem gerar um eficiente oxidante, o oxigênio singlete. A transposição deste degrau resulta na nanotecnologia fabricando produtos nanofuncionais. Antes de chegar nesta etapa, os sistemas supramoleculares devem evoluir para as supermoléculas, que são representadas principalmente pelas porfirinas, mas também pode-se obter as supermoléculas utilizando a nanotecnologia⁶⁶.

O desenvolvimento de uma nova série de compostos de coordenação mono, di e trinuclear de benzotriazolato envolvendo aminas de rutênio, demonstraram a importância das propriedades da valência mista entre o sistema doador-aceptor, além

disso pode existir a possibilidade do benzotriazolato funcionar como um sistema ponte em “zigzag”⁶⁷.

Swavey e Brewer⁶⁸ relataram a possibilidade da quebra do DNA pela luz visível utilizando um sistema supramolecular de rutênio e ródio através da banda de transferência de carga metal-metal que difere da banda de transferência de carga metal-ligante a qual não apresenta a fotoquebra do material genético.

Sun et al.⁶⁹, montaram um composto de coordenação capaz de apresentar múltiplas bandas de transferência de carga metal-ligante, este composto de coordenação de valência mista apresentou propriedades óticas não-lineares (o conector tem diferentes ligações π deslocalizadas).

1.3 - Aspectos Gerais sobre alguns Estudos Realizados

Os espectros eletrônicos das aminas de rutênio apresentam três tipos de bandas de absorção de maior interesse que são as bandas de transição interna do ligante (IL), de transição de campo ligante (d-d ou LF) e transferência de carga metal-ligante (TCML). A Figura 2 ilustra as transições eletrônicas citadas.

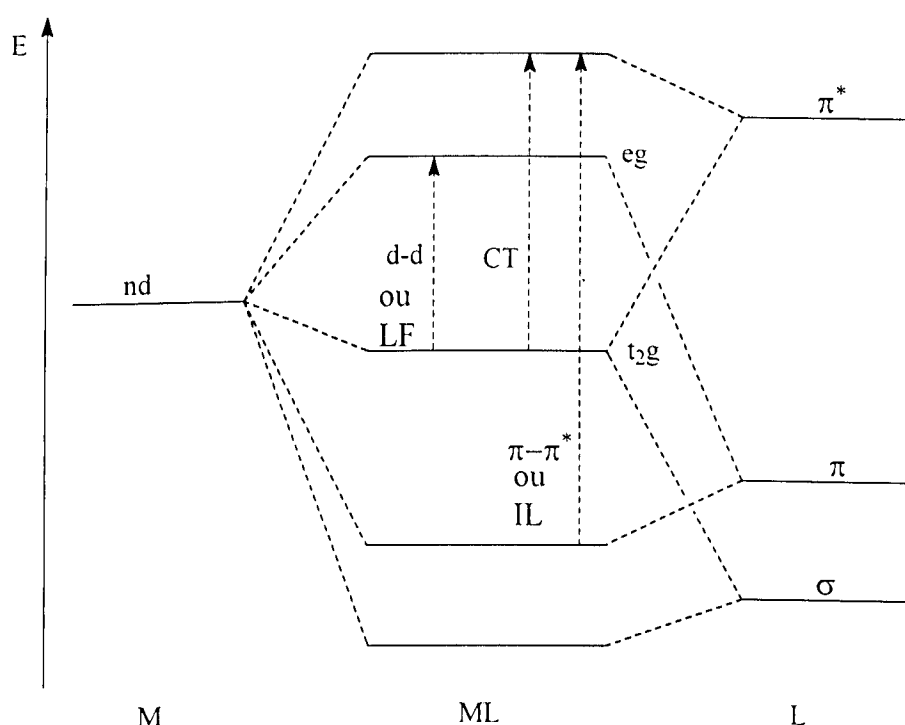


Figura 2: Diagrama simplificado de orbitais moleculares para um composto de coordenação octaédrico, ML_6 , envolvendo ligações σ e π .

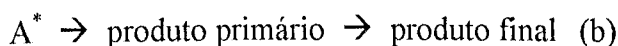
As bandas de transição interna do ligante (IL) são as de mais alta energia e aparecem na região do ultravioleta, que são semelhantes às transições $\pi-\pi^*$ dos ligantes livres⁶.

As bandas de transição de carga metal-ligante aparecem na região do visível e, em geral, são intensas ($\epsilon \sim 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e têm sido atribuídas às transições eletrônicas entre os orbitais moleculares centrados no metal (característica t_{2g}) e orbitais moleculares centrados no ligante (característica π^* do ligante)⁶. Estas bandas apresentam algumas características próprias tais como a sensibilidade ao ligante (mudando o ligante muda a posição da TCML)³³, ao utilizar ligantes piridínicos a posição da banda é sensível aos substituintes no ligante e a banda é deslocada com a troca de solventes (solvatocromismo)³³.

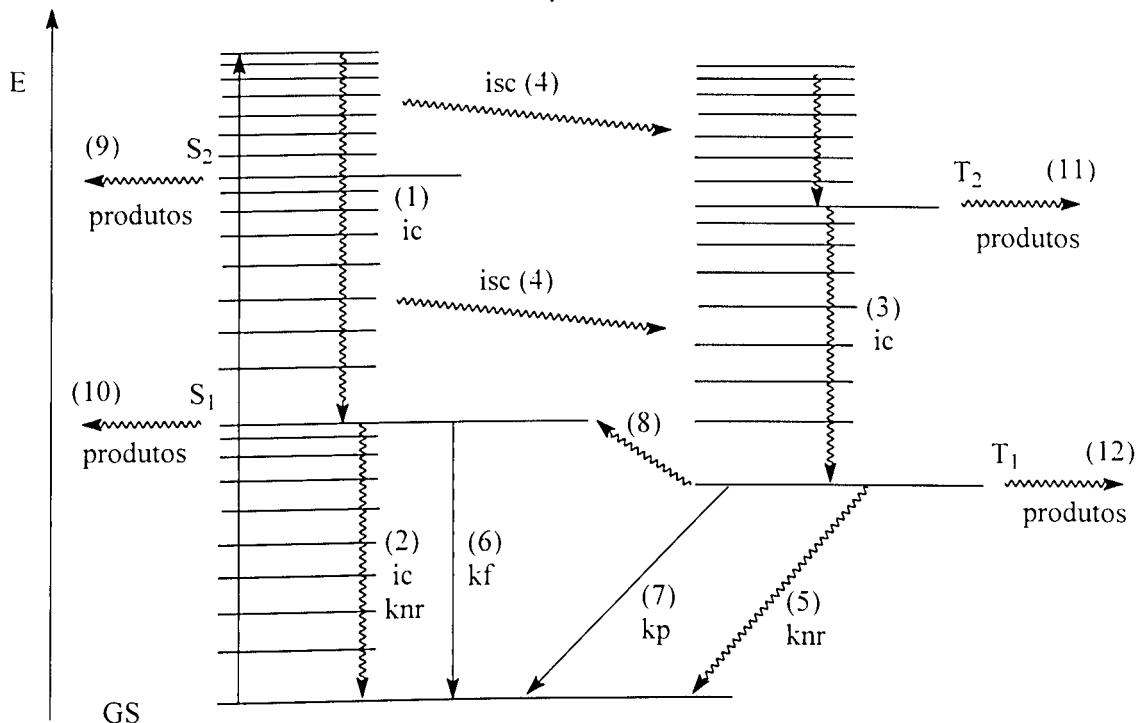
As bandas de transição do campo ligante (d-d ou LF) são oriundas do desdobramento das energias dos orbitais d no campo octaédrico e apresentam um baixo valor no coeficiente de absorvidade molar ($\epsilon \sim 10^2-10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), em geral são encobertas pela TCML. Ao contrário destas, a LF não sofre variação com a troca de solvente.

A técnica de voltametria cíclica, fornece informações a respeito do mecanismo da reação eletroquímica^{11,13}, indicando possíveis alterações que podem ocorrer na estrutura do composto de coordenação após a reação de transferência de elétrons e fornece os potenciais formais dos sistemas Ru(II) e Ru(III)^{70,71} nos sistemas reversíveis. Ao utilizar solventes não-aquosos pode-se demonstrar a possível existência de aquocomplexos no processo sintético.

Em termos teóricos a fotoquímica possui um grande suporte^{34,72-78}, mas segue um breve comentário sobre esta técnica. Um enfoque geral nos estudos fotoquímicos baseia-se na absorção de um fóton por uma espécie A gerando A^* que é uma espécie eletronicamente excitada (a), esta espécie possui vida curta. A energia absorvida pode ser dissipada quimicamente (b) ou fisicamente (c, d) conforme o esquema geral abaixo:



A natureza do estado excitado produzido depende da energia do fóton de luz absorvido. O estado excitado pode dissipar sua energia nas formas apresentadas no diagrama de Jablonsky (Figura 3).



GS – Estado Fundamental.

S₁ e S₂ – Estado Singlete.

T₁ e T₂ – Estado Triplete.

ic – Conversão Interna, transição não radioativa (knr) entre os estados de mesma multiplicidade (1, 2 e 3).

isc – Cruzamento Inter-Sistema, transição não radioativa entre os estados de diferentes multiplicidade (4 e 5).

kf – Fluorescência, decaimento radioativo dos estados excitados não havendo variação na multiplicidade (6).

kp – Fosforescência, decaimento radioativo dos estados excitados envolvendo variação na multiplicidade (7).

Fluorescência com Retardamento, emissão após repopulação térmica do S₁ a partir do T₁ (8 seguido pelo 6).

Reação Química, pode ocorrer a partir dos estados excitados (9, 10, 11 e 12), normalmente os passos 9 e 12 são os mais comuns.

Figura 3: Diagrama simplificado dos níveis de energia e representação de processos fotoquímicos e fotofísicos.

Basicamente a fotoquímica possui duas leis. A primeira diz que somente a radiação que é absorvida pela espécie pode ser efetiva na produção de mudanças fotoquímicas na espécie. A segunda enuncia que a absorção de luz por uma espécie é um processo de um fóton, sendo que a soma dos rendimentos quânticos dos processos

primários (inicia com a absorção de um fóton pela espécie e termina com o desaparecimento ou desativação desta espécie) deve ser igual a unidade. Esta lei não se aplica à irradiação com intensidade muito alta.

Para os compostos de coordenação os tipos de fotorreação podem ser agrupados da seguinte forma:

- a – Fotorreação de substituição ou relacionadas à substituição.
- b – Fotorreação de oxi-redução.
- c – Fotorreação do ligante.
- d – Fotorreação de isomerização.

Freqüentemente observa-se que a reação a é induzida pela irradiação na banda do campo ligante (d-d), a do tipo b é promovida pela excitação de transferência de carga, enquanto que o tipo c está associado com as transições eletrônicas entre orbitais localizado no ligante (IL) e as do tipo d ocorre quando a espécie ativada possui energia igual à TCML e apresenta emissão de fosforescência muito fraca.

Estudos fotoquímicos dos compostos de coordenação de rutênio datam desde 1969⁷⁹, desde então a fotoquímica destes compostos foram intensificadas, principalmente os que envolvem supramoléculas^{80 - 90}.

II - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o de sintetizar compostos supramoleculares com o melhor rendimento possível, caracterizá-los, e futuramente aderí-los em vidro modificado com TiO_2 para conversão de energia solar em elétrica.

O presente trabalho foi executado de acordo com as seguintes etapas:

- a – Síntese dos monômeros de rutênio.
- b – Síntese do ligante utilizado para a síntese do monômero de crômio.
- c – Síntese do monômero de crômio.
- d – Síntese do composto polinuclear de $\text{Ru(II)} - \text{Cr(III)}$.
- e – Caracterização por técnicas espectroscópicas UV-Visível e IR.
- f – Caracterização eletroquímica através da voltametria cíclica.
- g – Estudos fotoquímicos.

III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - Reagentes, Purificações e Soluções

III.1.1 - Reagentes e Solventes

Reagentes	Marca
1.10-Fenantrolina	Aldrich Chemical Company, Inc
4,4'-Dimetil-2,2'-dipiridil	
4-Acetilpiridina	
4-Picolina	
Hidrato de Hidrazina	
Isonicotinamida	
Piridina	
Sal de Reinecke	
Tetrafluoroborato de Sódio	
Acetato de Sódio	Reagen
Ácido Perclórico	
Oxalato de Potássio	Merck e Synth
Acetona	
Zinco Granulado	Merck
Acetonitrila	
Ácido Clorídrico	
Ácido Trifluoracético	
Cloreto de Cálcio Anidro	
Cloreto de Sódio	
N,N-Dimetilformamida	Dinâmica
Tetrahidrofurano	
Ácido Nítrico	
Bissulfito de Sódio	Nuclear
Ácido Sulfúrico	
Água Oxigenada	Carlo Erba do Brasil S.A
Bicarbonato de Sódio	
Resina Amberlite IR-120-AR	
Argônio	White Martins e Oxigênio do Brasil
Cloreto de Crômio(III)	RIEDEL-de HAËN
Cloreto de Ferro(III)	ECIBRA
Nitrato de Ferro(III)	
Cloreto de Mercúrio(II)	Vetec
Cloreto de Potássio	Biotec
Éter Etílico	
Cloreto de Rutênio(III) Hidratado	Strem Chemicals, Inc
Dimetilsulfóxido	Quimis
Dióxido de Enxofre	White Martins
Etanol	Synth
Éter Etílico	
Metanol	
Persulfato de Potássio	Acros
Hexafluorofosfato de Amônio	
Hidróxido de Potássio	Grupo Química Industrial Ltda.
Hidróxido de Sódio	
Óxido de Crômio(VI)	Acros Organics

III.1.2 - Purificação de Alguns Reagentes e Solventes

4-acetilpiridina, 4-picolina e piridina: foram purificados utilizando-se destilação à pressão reduzida.

Etanol e Éter Etílico: foram purificados de acordo com os métodos descritos na literatura^{91,92}. No caso do éter etílico, foi feito o tratamento para a eliminação de peróxidos e aldeídos, seguido de destilação simples. Finalmente, ao éter obtido, adicionou-se cloreto de cálcio anidro, destilando-o novamente.

Isonicotinamida: 5,0 gramas de isonicotinamida foram dissolvidos em 15,0 mL de água quente. A essa solução foram adicionados, aproximadamente, 0,5 g de carvão ativo e filtrados ainda quente. O filtrado foi levado para cristalizar na geladeira por um período de 6 horas. Os cristais formados foram coletados por filtração, lavados com etanol, éter e secos sob vácuo.

Rendimento médio = 60%.

Tetrafluoroborato de sódio: 50,0 gramas de NaBF_4 foram dissolvidos em 25,0 mL de água quente (90 – 100 °C), filtrados à quente e resfriados em banho de gelo. Os cristais formados foram coletados por filtração, lavados com água gelada e secados sob vácuo.

Rendimento médio = 45%.

III.1.3 - Solução de Perclorato de Crômio(III)

16,6 gramas de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 21,5 mL de ácido perclórico ($11,6 \text{ mol.L}^{-1}$), foram colocados num balão de 250,0 mL, e o volume foi completado com água destilada, resultando numa concentração final de aproximadamente $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em ácido perclórico e $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em Cr(III) .

III.1.4 - Amálgama de Zinco

Zinco metálico granulado foi lavado com HCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), seguido de lavagem com água destilada em abundância. Adicionou-se uma solução de cloreto de mercúrio(II), e depois de alguns minutos, a solução foi separada do amálgama, e lavada diversas vezes com água destilada. Ácido nítrico foi então adicionado, sendo lavado imediatamente com água em abundância, e posterior secagem com papel.

III.1.5 - Linha de Argônio

Todos os experimentos e manipulações envolvendo compostos de coordenação de rutênio(II) foram efetuados sob atmosfera de argônio e protegidos da luz, segundo as técnicas descritas na literatura⁹³.

O argônio foi utilizado para que a execução dos experimentos com sais de rutênio(II) ocorressem na ausência de oxigênio. O argônio canalizado foi passado por um frasco lavador contendo solução de Cr(II) em HClO₄ (solução de perclorato de crômio(III)), aproximadamente 1,0 mol.L⁻¹, para retenção de traços de oxigênio eventualmente presentes na linha. As soluções de Cr(II) foram obtidas por redução do correspondente sal de Cr(III) por amálgama de zinco. A troca de cor da solução de Cr(III) verde, para Cr(II) azul, é indicativo da ausência de oxigênio. A solução redutora foi mantida em contato permanente com zinco amalgamado, para a sua constante regeneração. Em seguida, o argônio foi borbulhado num frasco lavador contendo água destilada.

Para os experimentos envolvendo solventes não-aquosos e com ausência de oxigênio, o argônio foi passado por um frasco dessecante contendo cloreto de cálcio anidro recém tratado.

III.2 - Síntese dos Compostos de Rutênio

Os compostos foram sintetizados conforme descrito nas referências⁹⁴⁻⁹⁸, baseadas nos trabalhos de Allen^{99,100} e Marchant¹⁰¹, com algumas modificações.

III.2.1 - Síntese do Composto [RuCl(NH₃)₅]Cl₂

5,0 gramas de RuCl₃.3H₂O foram dissolvidos em 63,0 mL de água destilada. A esta solução, foram adicionados lentamente 43,0 mL de hidrato de hidrazina sob agitação magnética constante, havendo liberação de calor e vigorosa efervescência. A mistura resultante foi mantida sob agitação constante por 4 horas. A solução avermelhada obtida, foi colocada em banho de gelo com posterior adição vagarosa de 125,0 mL de HCl concentrado, havendo o aparecimento de uma cor marrom-amarelada.

O sistema foi colocado em refluxo por 2 horas e resfriado em banho de gelo, originando um precipitado amarelo. O sólido foi separado por filtração sob vácuo e o precipitado foi lavado com pequenas quantidades de $\text{HCl } 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para a remoção do cloreto de amônio formado.

Purificação: O sólido foi dissolvido em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a quente (para cada 1,0 grama de sólido usam-se 100 mL de HCl) e filtrado ainda quente. Então, o produto foi reprecipitado por adição de excesso de ácido clorídrico concentrado. Após resfriamento, o sólido amarelo cristalino foi separado por filtração, lavado com etanol, éter e secado sob vácuo.

Rendimento da ordem de 90%.

III.2.2 - Síntese do Composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$

1,0 grama de $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, foi dissolvido (temperatura entre 70 e 75 °C) em solução aquosa de bissulfito de sódio (1,43 gramas em 38 mL de água). Mantendo a temperatura no intervalo citado, dióxido de enxofre foi borbulhado na solução. Depois de alguns minutos houve a formação de um sólido de cor creme. A reação continuou por 2 horas e a mistura resultante foi colocada em banho de gelo, sempre com borbulhamento de dióxido de enxofre. Os cristais formados foram filtrados, lavados com etanol e secados sob vácuo.

Rendimento da ordem de 82%.

Como este composto é instável, imediatamente após a sua formação foi feita a síntese descrita a seguir.

III.2.3 - Síntese do Composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{SO}_2)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$

870 miligramas de *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ obtidos na síntese anterior, foram dissolvidos em 93,0 mL de $\text{HCl } 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e deixados em refluxo durante 15 minutos, com posterior banho de gelo. O precipitado marrom formado foi coletado por filtração, lavado com solução 1:1 etanol/éter e secados sob vácuo.

Rendimento da ordem de 80%.

III.2.4 - Síntese do Composto *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(L)]Cl

De maneira geral, esses compostos de coordenação foram preparados da seguinte maneira:

500 miligramas de *trans*-[RuCl(SO₂)(NH₃)₄]Cl, foram suspensos em 7,5 mL de água e 300 miligramas de bicarbonato de sódio foram lentamente adicionados. Acrescentou-se a essa solução o ligante (L = py, isn, 4-acpy e 4-pic), 5 vezes em excesso. A solução final foi filtrada e ao filtrado, foram adicionados 5,0 mL de HCl concentrado. A solução foi resfriada e o sólido formado foi dissolvido em quantidade suficiente (a mínima possível) de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Em seguida, acrescentou-se algumas gotas de H₂O₂ 30%, até a solução se tornar amarela.

A essa solução foi acrescentado 0,5 a 1,0 L de acetona, até ocorrer a precipitação de um sólido amarelo. Após decantação (em banho de gelo), o sólido foi filtrado, lavado com etanol, éter e seco sob vácuo.

Purificação: O processo utilizado foi semelhante ao descrito por Isied e Taube¹⁰².

O composto de coordenação obtido foi dissolvido numa quantidade mínima de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e reprecipitado pela adição de acetona (em geral 5 vezes a quantidade de ácido utilizado).

Rendimento é da ordem de 80%.

A coloração de todos os compostos de coordenação nesta etapa é amarelada.

III.2.5 - Síntese do Composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂

Em geral, os compostos de coordenação preparados foram obtidos da seguinte forma:

180 miligramas de *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(L)]Cl, foram dissolvidos em 2,0 mL de água destilada previamente desaerada, formando uma suspensão de cor amarelada. Com borbulhamento contínuo de argônio, após aproximadamente 5 minutos, acrescentou-se o amalgama de zinco com uma gota de ácido trifluoroacético. Depois de 15 minutos, a solução tornou-se vermelha-alaranjada “transparente”. A esta solução foram adicionados 300 miligramas de 1,2-bis(4-piridil)etano e a reação continuou, protegida da luz, por 2 horas. Em seguida, essa solução foi filtrada sobre uma solução

recém preparada de NaBF_4 (500 mg/1 mL de água) e foi levada à geladeira para precipitar. Os cristais formados foram lavados com uma solução 1:1 etanol/éter e secados sob vácuo.

Purificação: O processo utilizado foi por extração de solvente usando uma solução 1:1 etanol/éter para os ligantes de 4-picolina, 4-acetilpiridina e piridina. Para o ligante de isonicotinamida foi usado o tetrahidrofurano e éter.

Quando:

L = 4-picolina, o rendimento é da ordem de 80%. Coloração dos cristais: amarelada.

L = 4-acetilpiridina, o rendimento é da ordem de 60%. Coloração dos cristais: avermelhada.

L = piridina, o rendimento é da ordem de 70%. Coloração dos cristais: amarelada

L = isonicotinamida, o rendimento é da ordem de 62%. Coloração dos cristais: avermelha.

III.3 - Síntese do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

O ligante foi preparado pelo método descrito por Pavanin¹⁰³ baseado em Vierling e Garelli¹⁰⁴ com algumas modificações.

2,5 gramas do ligante 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil foram dissolvidos em 30,0 mL de H_2SO_4 concentrado e resfriado a 0 °C. Vagarosamente, durante 1 hora, 8,0 g de trióxido de crômio (CrO_3) foram adicionados a essa mistura, que foi aquecida a 75 °C por 4 horas, tornando-se azul-esverdeada. Em seguida a mistura foi agitada por 10 horas à temperatura ambiente e 10 mL de água destilada foram acrescentadas, com posterior resfriamento em banho de gelo. O precipitado foi coletado por filtração e lavado várias vezes com água destilada.

Purificação: O sólido obtido foi suspenso em água destilada e uma solução concentrada de KOH foi adicionado com vigorosa agitação até a solução tornar-se básica, quando ocorreu a solubilização do ligante. As impurezas foram separadas por filtração. Ao filtrado foi adicionado HCl para reprecipitar o 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcBH_2). A

mistura resultante que foi filtrada e o sólido obtido foi lavado com água, etanol, éter e seco ao vácuo.

Rendimento médio 92%.

III.4 - Síntese do Monômero *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl

Essa síntese foi preparada de acordo com a literatura¹⁰⁵.

Em 20,0 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) quente foram dissolvidos 30 miligramas de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂). A essa solução foram adicionadas 15 miligramas de cloreto de cromo dissolvidos em 10,0 mL de DMF. A mistura foi colocada sob refluxo por 4 horas, havendo o aparecimento de um precipitado azul escuro, de baixo rendimento. A mistura foi rota-evaporada até redução de 1/3 do volume inicial, e foi levada a geladeira por 24 horas. O sólido de coloração cinza azulado foi recolhido por filtração e lavado com pequenas quantidades de etanol e éter e secados sob vácuo.

Purificação: A purificação foi feita com DMF quente.

Rendimento médio 80 %.

III.5 - Síntese do Sistema Supramolecular *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃, onde L = 4-pic ou 4-acpy

A síntese dos compostos polinucleares, seguiu a rota sintética descrita na literatura¹⁰⁵.

46 miligramas do composto de coordenação *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ (onde L = 4-pic ou 4-acpy) foram dissolvidos em 5,0 mL de uma mistura metanol/acetonitrila (1:1 v/v) previamente desaerada. Em outra alíquota de 5,0 mL da mistura de mesmos solventes, foram adicionadas algumas gotas de NaOH (0,5 mol.L⁻¹) e 25 miligramas do composto de coordenação *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl. As duas soluções foram misturadas e colocadas em banho Maria (60 °C), em atmosfera de argônio durante 4,5 horas. A mistura resultante foi rota-evaporada até a redução de 1/3 do seu volume inicial, e colocada para resfriar. O sólido formado foi separado por filtração lavado com etanol, éter e secado sob vácuo.

Quando:

L = 4-picolina, o rendimento é da ordem de 70%. Coloração dos cristais: marrom-amarelada.

L = 4-acetilpiridina, o rendimento é da ordem de 50%. Coloração dos cristais: violeta intensa.

III.6 - Análise de Rutênio

III.6.1 - Oxidação

A técnica utilizada foi a oxidação do rutênio com persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e KOH em presença de NaClO a 5%.

Em um copo de béquer de 20,0 mL foi colocado 7,0 miligramas do composto e 30 miligramas de $K_2S_2O_8$, em excesso. Em seguida foram adicionados 5,0 mL de uma solução de KOH $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1,0 mL de NaClO 5%. Em outro béquer repetiu-se o mesmo procedimento, porém sem o composto, pois esta solução foi utilizada como branco na análise. Os béqueres foram colocados juntos e aquecidos até que a solução quase entrasse em ebulição (temperatura de 90 a 95 °C). A solução que continha o composto vermelho tornou-se clara passando a amarelo escuro (indicando que a mesma oxidou). Em seguida as soluções foram resfriadas e os volumes foram completados até 25,0 mL. Mediu-se a absorbância no ponto isobéstico de RuO_4^- / RuO_4^{2-} $\lambda = 415 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 3,02$. Esta metodologia foi utilizada para os monômeros de rutênio.

III.6.2 - Microanálise

As medidas de microanálise foram realizadas no Laboratório de Microanálise no Instituto de Química da USP de São Paulo, objetivando a determinação das porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos monômeros de rutênio e crômio e para as tríades sintetizadas.

III.7 - Equipamentos e Técnicas Experimentais

III.7.1 - Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

Em todas as medidas dos espectros de absorção foram utilizadas cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm, e os espectrofotômetros HP8452 e HP8453, ambos com arranjo de diodo, integrado a um computador HP com processador pentium. A Figura 4 mostra a fotografia do modelo HP8453 com uma breve descrição.

1 – Compartimento contendo as lâmpadas de hidrogênio e tungstênio, as lentes colimadoras e os filtros de interferência.

2 – Suporte para a cubeta de caminho óptico de 1 cm que contém a amostra.

3 – Compartimento que contém o detector com arranjo de diodo.

4 – Processador que interpreta os sinais através de transformadas de Fourier.

Este conjunto faz uma varredura quase instantânea do espectroeletrônico ultravioleta-visível compreendido entre 190 até 1100 nm.

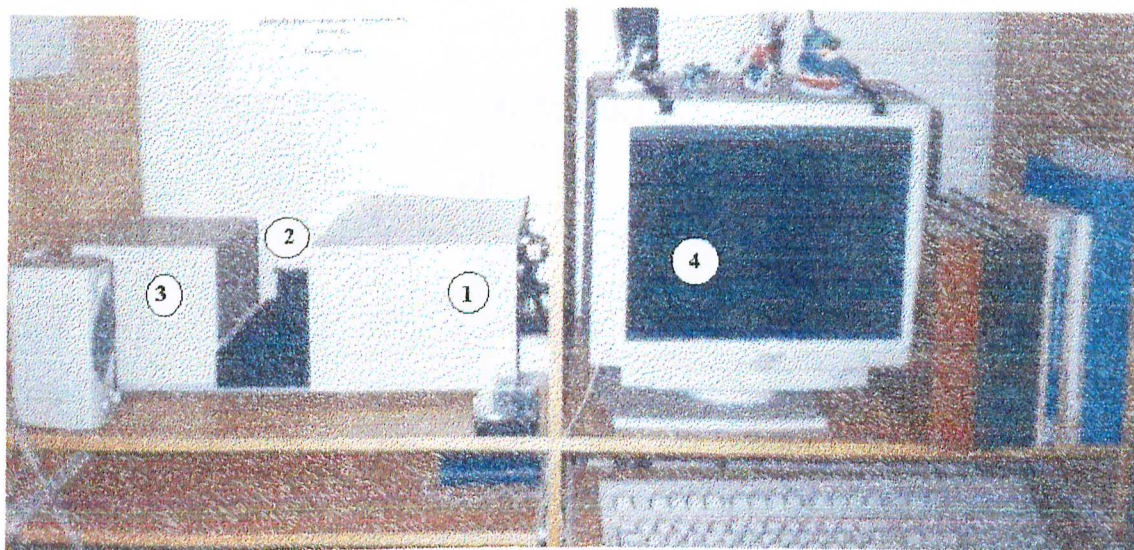


Figura 4: Espectrofotômetro HP8453 integrado a um computador HP com processador pentium.

III.7.2 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho foram feitos no laboratório de Bioinorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, num espectrômetro FT-IR Spectrum 1000-Perkin Elmer, resolução $2,0\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se pastilhas de KBr.

O aparelho mede a faixa de 4400 a 400 cm^{-1} com um arranjo de software para a remoção de ruídos e alinhamento da linha de base.

III.7.3 - Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos compostos de coordenação foram obtidos no sistema Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT20, e registrador X-Y, Windows Version. A Figura 5 mostra a fotografia do aparelho utilizado com uma breve descrição.

- 1 – Cabos de conexão com os eletrodos de medida.
- 2 – Gerador de sinais para a execução das medidas de oxi-redução.
- 3 – Processador que interpreta os sinais.

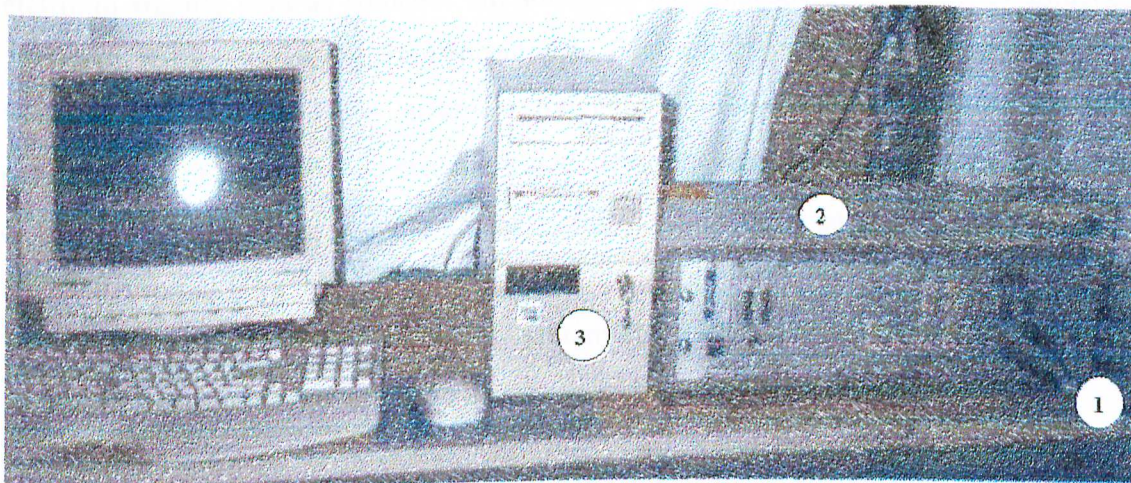


Figura 5: Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT20 integrado a um computador 486DX4.

Foram empregados três eletrodos, sendo o de trabalho carbono vítreo, o de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3.0 \text{ mol.L}^{-1}$), e como eletrodo auxiliar, o de platina. A Figura 6 ilustra as celas eletroquímicas utilizadas nas medidas.

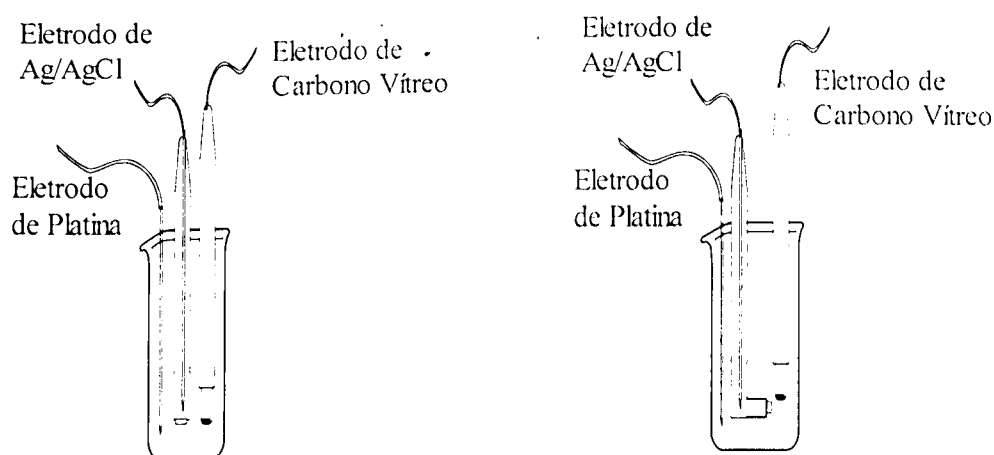


Figura 6: Esquemas das celas eletroquímicas.

Para ambas as celas a diferença nas medidas recaía dentro do erro experimental de 10 mV.

Os monômeros foram dissolvidos em diversos solventes, devidamente purificados (Água, Acetona, Acetonitrila, Dimetilsulfóxido e N,N-Dimetilformamida), obtendo uma solução 0.5 mmol.L^{-1} . Foi utilizado hexafluorofosfato de amônio como eletrólito suporte para as soluções em solventes não aquosos e KCl para as soluções aquosas e em ambos os casos a concentração final era 0.1 mol.L^{-1} . As medidas foram feitas sob atmosfera inerte, sendo o oxigênio eliminado borbulhando-se argônio purificado na solução. Para o sistema tríade, devido à baixa solubilidade em solventes orgânicos, obteve-se os voltamogramas cíclicos em solução aquosa de concentração igual a 0.5 mmol.L^{-1} e 0.1 mol.L^{-1} de KCl como eletrólito suporte.

Os parâmetros obtidos pelos voltamogramas correspondentes a processos monoeletrônicos e reversíveis estão descritos a seguir e mostrados na Figura 7:

Corrente de pico catódico (i_{pc}) e corrente de pico anódico (i_{pa}): é o valor tomado pela distância vertical do máximo da corrente ao prolongamento da linha de base.

Potencial de pico catódico (E_{pc}) e potencial de pico anódico (E_{pa}): o valor é fornecido pela projeção vertical do máximo da corrente sobre o eixo dos potenciais.

Potencial de meia onda ($E_{1/2}$): é o potencial à 85,17% do i_p . Nos sistemas reversíveis é o correspondente ao potencial de meia onda polarográfico.

ΔE_p : é a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.

Potencial formal de redução (E_f): Os processos eletroquímicos foram caracterizados pelo valor do E_f , calculado como média aritmética dos potenciais de pico do processo anódico e catódico correspondente, ou seja:

$$E_f = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

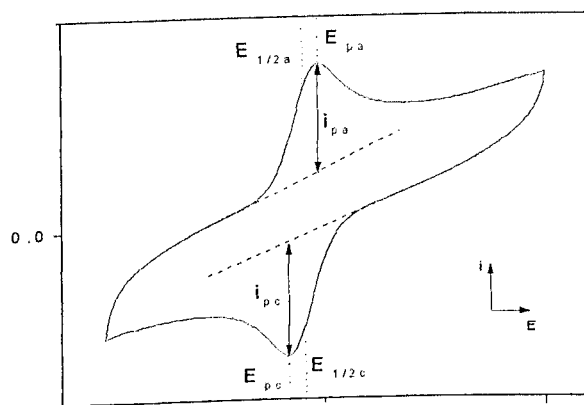


Figura 7: Parâmetros obtidos num voltamograma cíclico de um processo reversível com linhas de base catódica e anódica definidas.

Para os voltamogramas cíclicos que não apresentaram linha de base catódica bem definida, aplicou-se o método de Nicholson¹⁰⁶ que permite calcular a razão (i_{pc}/i_{pa}) mediante a equação:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{i_{pa}(0)}{i_{pc}(0)} + \frac{0,485 \cdot i_{ps}(0)}{i_{pa}(0)} + 0,086$$

Os parâmetros encontram-se na Figura 8:

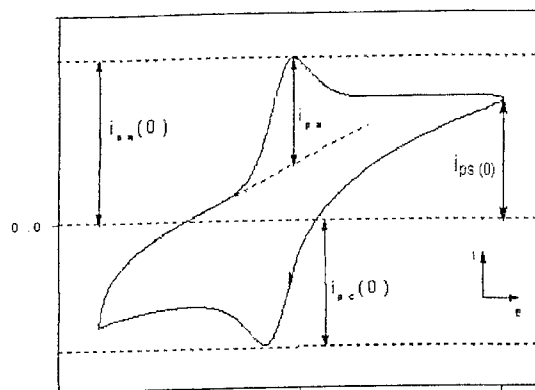


Figura 8: Parâmetros determinados num voltamograma cíclico de um processo reversível para o cálculo da razão de correntes de pico na ausência da linha de base.

III.7.4 - Estudos Fotoquímicos

As medidas de fotossustituição foram realizadas, no Laboratório de Fotoquímica do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

Todas as soluções preparadas para a realização destes estudos foram feitas utilizando água deionizada.

III.7.4.a) Aparelhagem Utilizada nas Fotólises

Procedeu-se as medidas utilizando um equipamento montado com algumas adaptações usando componentes da Oriel, comprovando sua eficiência através de testes de foco e intensidade da luz incidente.

A Figura 9 representa a fotografia do sistema de fotólise utilizado:

- 1 – Trilho para adaptação e suspensão do equipamento devidamente nivelado.
- 2 – Fonte geradora de alta voltagem (controlador de intensidade da lâmpada).
- 3 – Caixa contendo lâmpada de xenônio de 150 Watts, com saída para exaustor e lente acoplada juntamente com filtro de IV na saída da luz.
- 4 – Sistema de exaustão para remoção do ozônio gerado pela lâmpada.

- 5 – Timer/Controlador do obturador.
- 6 – Obturador.
- 7 – Lente colimadora.
- 8 – Suporte para filtro óptico de interferência.
- 9 – Caixa com suporte para cela.
- 10 – Agitador magnético.
- 11 – Banho termostaticado com bomba circuladora.

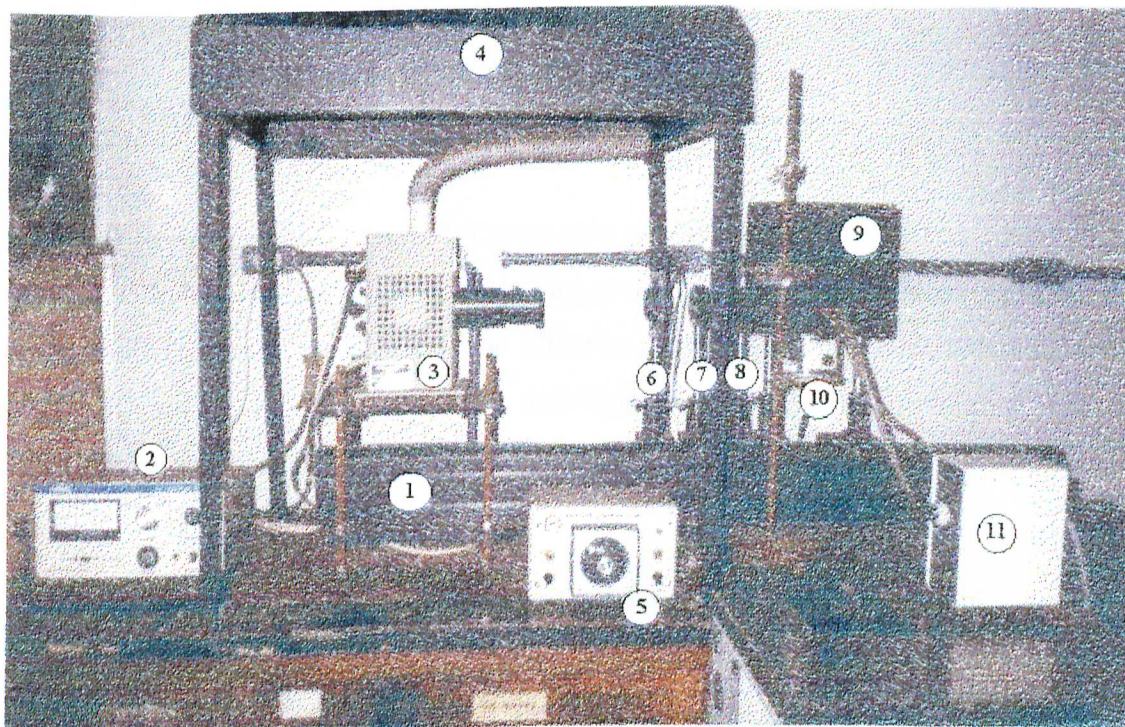


Figura 9: Aparelhagem fotoquímica.

Em detalhes, a Figura 10 mostra o esquema da caixa com suporte para a amostra.

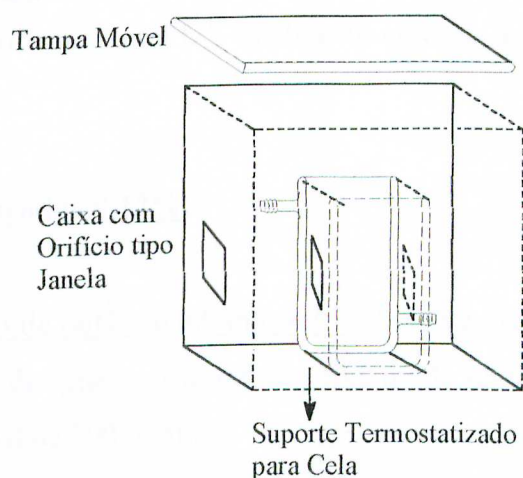


Figura 10: Esquema do suporte da cela para realizar as fotólises.

III.7.4.b) Intensidade da Luz Incidente (I_0)

O método para determinar a intensidade da luz incidente foi a actinometria⁷², que em função do comprimento de onda, utilizou-se os actinômetros ferrioxalato de potássio ($K_3[Fe(C_2O_4)_3]$) ou sal de Reinecke ($K[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$). As actinometrias foram realizadas antes e após cada fotólise, sendo considerada a intensidade de luz incidente para os cálculos de rendimento quântico, a média aritmética destes valores.

(1) Síntese do Actinômetro Ferrioxalato de Potássio

O ferrioxalato de potássio foi preparado pela mistura do oxalato de potássio $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e do cloreto férrico $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na proporção 3:1, sob vigorosa agitação. O precipitado formado foi separado por filtração e em seguida foi recrystalizado, pela dissolução em água morna, seguido de resfriamento, filtração e secagem ao ar. Foram feitas três recrystalizações. Os procedimentos foram todos efetuados em ausência de luz.

(2) Procedimento para a Actinometria com Ferrioxalato de Potássio

O ferrioxalato de potássio foi utilizado como actinômetro para os seguintes comprimentos de onda: 313 nm, 365 nm e 436 nm.

Foram utilizadas as seguintes soluções:

Solução de acetato de sódio: misturou-se 600,0 mL de acetato de sódio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 360 mL de ácido sulfúrico $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, finalmente eleva-se a um volume final de 1,0 litro.

Solução de 1,10-fenantrolina 0,12%.

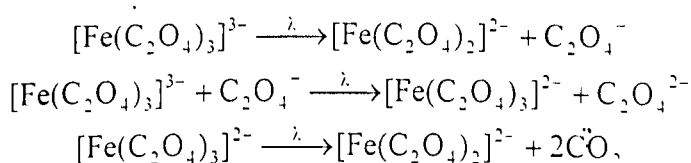
Solução de ferrioxalato de potássio $6,0 \text{ mmol.L}^{-1}$: dissolveu-se 295 mg de ferrioxalato de potássio em 80,0 mL de água, acrescentou-se 10,0 mL de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e diluída a um volume final de 100,0 mL.

O procedimento adotado foi:

- 1 – Utilizando uma cela de quartzo de caminho óptico 1 cm, pipetou-se 3,0 mL da solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹.
- 2 – A solução foi irradiada por 3 minutos sob constante agitação.
- 3 – Transferiu-se 2,0 mL da solução fotolisada para um balão volumétrico de 10,00 mL, acrescentou-se 3,0 mL da solução de acetato de sódio e 1,0 mL da solução de 1,10-fenantrolina, sendo o volume completado com água deionizada.
- 4 – Em outro balão de 10,0 mL foram adicionados 2,0 mL da solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹, acrescentou-se 3,0 mL da solução de acetato de sódio e 1,0 mL da solução de 1,10-fenantrolina, sendo o volume completado com água deionizada.
- 5 – Para ambas as soluções, fotolisada ou não, esperou-se uma hora sob ausência de luz e mediu-se a absorbância no comprimento de onda de 510 nm.

(3) Cálculo da Intensidade de Luz Incidente (I_0^i), Utilizando o Ferrioxalato de Potássio

O ferrioxalato de potássio⁷² é um composto de coordenação fotossensível que quando irradiado, principalmente na faixa de 253 nm a 577nm, sofre o seguinte processo de fotorreação:



O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} podem ser determinados espectrofotometricamente pela coloração vermelha quando complexado com 1,10-fenantrolina no comprimento de onda de 510 nm. Assim pode-se determinar a intensidade de luz incidente pela expressão:

$$I_0^i = \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot \Delta A \cdot 10^{-3}}{\Phi_i \cdot t \cdot (1 - 10^{-\epsilon_0 \cdot C \cdot l}) \cdot V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{\text{Fe}}} (\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1})$$

Onde: I_0^i = intensidade de luz incidente.

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL).

V_2 = volume da alíquota tomada para análise (mL).

V_3 = volume final para a qual a alíquota V_2 foi diluída (mL).

ΔA = diferença de absorbância entre as alíquotas fotolisadas e não-fotolisadas.

Φ_λ = rendimento quântico do actinômetro irradiado no filtro correspondente.*

t = tempo de irradiação (s).

ϵ_0 = coeficiente de extinção na frequência de absorção.*

C = concentração da amostra (mol.L^{-1}).

l = caminho óptico percorrido (cm).

$(1 - 10^{-\epsilon_0 C l})$ = fração de luz incidente absorvida pela amostra.

ϵ_{Fe} = coeficiente de absorvidade molar do íon Fe^{2+} complexado com 1.10-fenantrolina ($1,11 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

* valores tabelados⁷².

(4) Recristalização do Sal de Reinecke

O sal de Reinecke na forma amoniacal, $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2].\text{H}_2\text{O}$, foi recristalizado para a forma de potássio, sendo: o sal amoniacal foi dissolvido em água morna (40 – 50 °C), sob constante agitação, e filtrado a quente. Ao filtrado juntou-se nitrato de potássio previamente triturado. A solução foi resfriada em banho de gelo por aproximadamente 10 minutos, para a precipitação do sal na forma de potássio, e em seguida filtrado. O sal recristalizado foi lavado com pequenas porções de água gelada, etanol e secado sob vácuo. Todo o procedimento foi efetuado em ausência de luz.

(5) Procedimento para a Actinometria com Sal de Reinecke

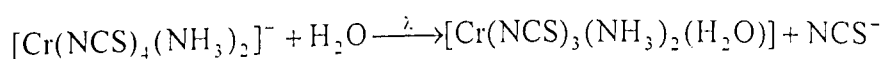
O sal de Reinecke⁷² foi utilizado como actinômetro para os seguintes comprimentos de onda: 436 nm, 481,2 nm e 519 nm

Foi preparada uma solução de nitrato férrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pela dissolução do sal em ácido perclórico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Em 25,0 mL de água deionizada foram dissolvidos 54,7 mg do sal de Reinecke sob constante agitação durante 1 hora, no escuro, esta solução deve ser recém preparada pois é termicamente instável. Transferiu-se 3,0 mL desta solução, para uma cela de 1 cm de caminho óptico, fotolizando-a por 3 minutos. 2,0 mL da solução fotolisada foram transferidos para um balão volumétrico de 25,0 mL de capacidade, sendo o volume completado com a solução de nitrato férrico. Após 1 hora, a absorbância foi medida no comprimento de onda 450 nm. Repetiu-se o procedimento utilizando-se uma alíquota do actinômetro sem fotolisar.

(6) Cálculo da Intensidade de Luz Incidente (I_0^i), Utilizando o Sal de Reinecke

O sal de Reinecke sofre uma reação de fotoaquação quando irradiado, principalmente, na faixa de 316 nm a 750 nm, onde o tiocianato é substituído por água, de acordo com a equação:



A formação do composto de coordenação de Fe^{3+} e NCS^- pode ser acompanhada espectrofotometricamente no comprimento de onda 450 nm, assim a intensidade de luz incidente pode ser calculada pela expressão:

$$I_0^i = \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot \Delta A \cdot 10^{-3}}{V_2 \cdot \Phi_\lambda \cdot t \cdot l \cdot \epsilon_{\text{Fe}}} (\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1})$$

Onde: I_0^i = intensidade de luz incidente.

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL).

V_2 = volume da alíquota tomada para análise (mL).

V_3 = volume final para a qual a alíquota V_2 foi diluída (mL).

ΔA = diferença de absorbância entre as alíquotas fotolisadas e não-fotolisadas.

Φ_λ = rendimento quântico do actinômetro irradiado no filtro correspondente.*

t = tempo de irradiação (s).

l = caminho óptico percorrido (cm).

ϵ_{Fe} = coeficiente de absorvidade molar do íon Fe^{2+} complexado com CNS^-

(4210 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

* valor tabelado⁷².

III.7.4.c) Determinação do Número de Espécies Geradas Fotoquimicamente

Para cada monômero de rutênio e tríade, o tempo limite para as fotólises foi determinado por acompanhamento espectrofotométrico.

Esse acompanhamento qualitativo pode fornecer alguns dados como a presença ou não de pontos isobésticos e saber se ocorre somente processos primários. Assim um acompanhamento quantitativo seria comprometido devido à pequena variação espectrofotométrica, mas foi possível estimar, ou calcular um valor limite.

III.7.4.d) Procedimento para Acompanhamento Espectrofotométrico e Fotólises

As soluções (monômero de rutênio e tríade) a serem fotolisadas foram recém preparadas com concentração da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} mol.L⁻¹, determinadas espectrofotometricamente. Esta solução foi desaerada por aproximadamente 30 minutos utilizando um frasco de Zwickel ou um frasco desaerador simples, em ambos os casos haviam adaptações para não ocorrer contato da amostra com o oxigênio do ar durante a transferência da solução para a cela espectrofotométrica (Figura 11). A amostra foi então irradiada por pequenos intervalos de tempo, e após cada intervalo, registrou-se o espectro UV-Visível da amostra.

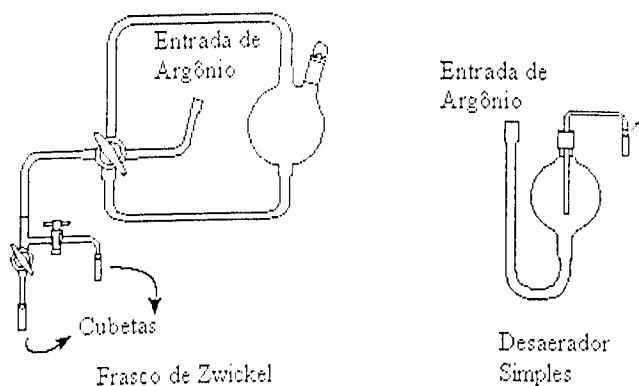


Figura 11: Vidrarias utilizada para desaerar as soluções a serem irradiadas.

III.7.4.e) Análise dos Produtos de Fotólises

Não foi possível determinar diretamente o número de espécies gerada fotoquimicamente por espectroscopia. As reações de fotossustituição esperadas para os sistemas em estudo são de aquação de amônia, analisada diretamente pela variação do pH antes e após a fotólise; e/ou do ligante heterocíclico nitrogenado aromático (4-pic, py, isn, 4-acpy e bpa – para os monômeros, e 4-pic, 4-acpy – para as tríades) que foram separados por cromatografia de troca iônica e analisados espectrofotometricamente¹⁰⁷.

(1) Procedimento para Determinação do Rendimento Quântico da Amônia

O rendimento quântico de amônia foi monitorado pela diferença do pH da solução fotolisada com a não fotolisada, sendo que cada equivalente de NH_3 desprendido do composto de coordenação promove a variação do pH. Foram feitas correções para a variação do pH devido à protonação do ligante piridínico livre oriundo da fotoaquação, baseadas no pKa do ligante^{105,108}.

(2) Procedimento para a Separação dos Produtos da Fotólise por Cromatografia de Troca Iônica

Para a separação dos ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos por cromatografia de troca iônica, utilizou-se uma coluna de vidro de 14 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro, unida por um tubo de “tygon” a um funil de separação colocado a aproximadamente 130 cm acima da coluna, para manter uma vazão de eluição entre 2,0 e 3,0 mL/min.

A resina Amberlite IR-120-AR foi previamente tratada da seguinte forma:

Primeiramente, a resina foi lavada e filtrada por quatro vezes com água destilada, em seguida, por duas vezes com NaOH 3,0 mol.L⁻¹, posteriormente, por duas vezes com H_2O_2 a 3,0% e por duas vezes com HCl 6,0 mol.L⁻¹. Procedendo-se então a lavagem com água deionizada.

A resina assim tratada foi empacotada na coluna, de modo a ocupar em torno de 90% da capacidade desta.

As soluções seguintes foram utilizadas com eluentes¹⁰⁷:

H₂O deionizada

NaCl 0.90 mol.L⁻¹ em pH 2,0

Cada eluente, foi passado pela coluna para verificar a ação deles sobre a resina. Esta ação foi acompanhada espectrofotometricamente, utilizando como referência o espectro de absorção da própria solução, sem ter sido passada pela resina. Recolheu-se três frações, de aproximadamente 15,0 mL, onde observou-se não haver alterações dos espectros de absorção destas frações em relação ao da referência. Em seguida, a resina foi tratada com HCl 6,0 mol.L⁻¹, e posteriormente com água deionizada até a neutralidade, que foi acompanhada até a coincidência dos espectros da fração eluída com o da água deionizada empregada, assim como a igualdade de pH.

(3) Verificação do Comportamento dos Compostos de coordenação na Resina

Preparou-se uma solução para cada monômero de rutênio e tríade de concentração da ordem de 10⁻⁴ a 10⁻⁶ mol.L⁻¹, determinadas espectrofotometricamente, em seguida, uma alíquota de 3,0 mL foi oxidada com duas gotas de H₂O₂ a 30%. Esta foi levada ao ultra-som para degradar o excesso de peróxido e posteriormente, carregada na coluna de troca iônica. Então eluiu-se a amostra com a solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ em pH 2,0 e registrou-se os espectros de absorção para as frações eluídas. A resina após a eluição foi tratada como descrito no item anterior.

III.7.4.f) Procedimento para a Fotólise e Análise dos Produtos por Cromatografia de Troca Iônica

Com a solução recém preparada e o tempo predeterminado (vide item III.7.4.d), registrou-se os espectros de absorção e pH iniciais e finais para as fotólises, e para descontar uma possível reação térmica, foi feito um branco deixando uma segunda alíquota sob as mesmas condições exceto pela presença de luz.

Após a fotólise, 3,0 mL da solução foi carregada na coluna de troca iônica. Então eluiu-se a amostra com a solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ em pH 2,0 e registrou-se os espectros de absorção para as frações eluídas. A resina foi tratada como anteriormente.

III.7.4.g) Cálculo do Rendimento Quântico

Através dos dados espectrais das frações eluídas, foi possível determinar o número de mol de ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos (n_L), que sofreram reações fotoquímicas, podendo desta forma determinar o rendimento quântico em relação a estes ligantes (Φ_L) utilizando a seguinte equação:

$$\Phi_L = \frac{n_L}{I_0 \cdot t \cdot f} (\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1})$$

Onde: Φ_L = rendimento quântico de substituição do ligante heterocíclico nitrogenado aromático.

n_L = número de mol de ligante heterocíclico nitrogenado aromático liberado pela fotoaquação, e separados por cromatografia de troca iônica.

I_0 = intensidade de luz incidente.

t = tempo de irradiação (s).

f = fração de luz absorvida pela amostra igual a $(1 - 10^{-\epsilon \cdot C \cdot l})$ sendo que, devido ao alto valor da absorvidade molar das substâncias irradiadas e a faixa de concentração utilizada das amostras irradiadas, este valor é maior que 0,99 e desta forma foi utilizado como a unidade.

Para a determinação do rendimento quântico em relação à substituição de amônia (Φ_{NH_3}), foi utilizada a mesma expressão, sendo o número de mol de amônia liberado medido pela diferença da concentração em íon hidrogênio (via pH) antes e após a fotólise. A protonação do ligante heterocíclico nitrogenado aromático livre foi considerada nos cálculos.

III.7.5 - Medidas de pH

Utilizou-se os pHmetros:

- Metrohn. digital, modelo E-500.
- Quimis. digital, modelo Q.400.A.

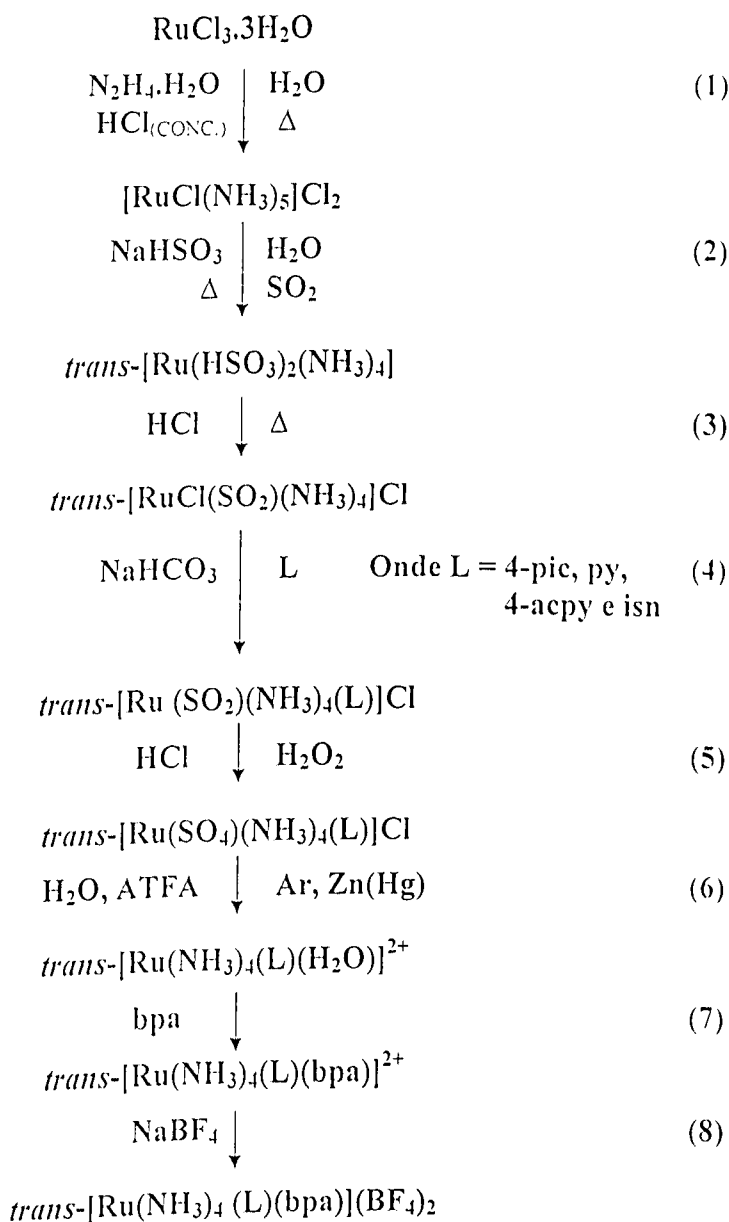
Os pHmetros foram calibrados com soluções tampão de acordo com a faixa de pH utilizada.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Processo Sintético

IV.1.1 - Monômeros de Rutênio

A rota sintética seguiu o esquema abaixo:



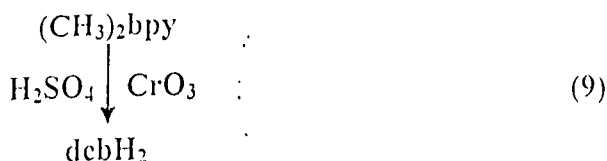
A síntese destes monômeros são bem conhecidas e diversificadas, principalmente para a obtenção do cloreto de pentaaminoclororutênio(III). A partir do cloreto de rutênio(III) poderia ser obtido o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ de acordo com a referência¹⁰⁹. Posteriormente as pentaaminas¹¹⁰ e finalizar nas tetraaminas. Mas optou-se por uma rota

sintética mais simples e de maior rendimento^{100,101}. Sendo que foram desenvolvidas algumas pequenas modificações.

Na etapa 1, o cloreto de pentaaminrutênio(III) é obtido a partir do cloreto de rutênio(III) hidratado em presença do monohidrato de hidrazina, HCl e intenso refluxo. A etapa 2, consiste na redução do Ru(III) a Ru(II) e a substituição do cloreto pela coordenação do SO₂. Este é um grupo *trans*-labilizante, o qual facilita a saída do NH₃ na posição *trans* e entrada de outro grupo SO₂. Na etapa 3, um dos grupos SO₂ é eliminado, através do refluxo com HCl 6,00 mol.L⁻¹, pela entrada de um cloreto, mantendo o rutênio na forma de Ru(II). A seguir, na etapa 4, o ligante cloreto coordenado é substituído pelo ligante L, em excesso. Sucessivamente, na etapa 5, oxidou-se o Ru(II) a Ru(III) e o SO₂ a SO₄²⁻. Na etapa seguinte 6, o meio é suficientemente redutor para mudar apenas o estado de oxidação do metal Ru(III) para Ru(II) e com tais características de labilidade, o grupo sulfato é trocado pela água formando o aquocomplexo. Na etapa 7, o ligante 1,2-bis(4-piridil)etano foi adicionado, em excesso, que é preferencial a água pelo Ru(II), formando o composto de coordenação *trans*-bisheterossustituído, *trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]²⁺, que é precipitado, na etapa 8, sob a forma de tetrafluoroborato.

IV.1.2 - Ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

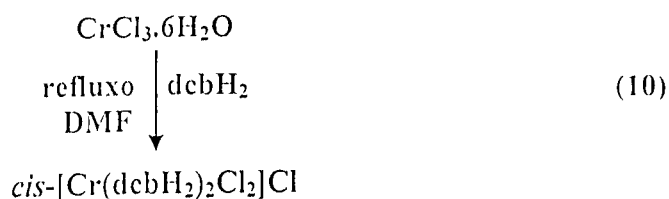
O processo sintético pode ser descrito de acordo com a rota sintética:



A etapa 9, consiste na dissolução do composto 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e protonação dos átomos de nitrogênio em meio fortemente ácido seguido por uma oxidação seletiva do grupo metila que é convertido a ácido carboxílico, formando o 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂).

IV.1.3 - Monômero de Crômio

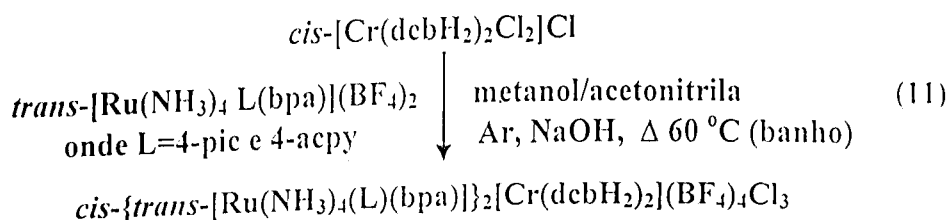
A rota sintética pode ser representada pelo esquema a seguir:



A formação do monômero de crômio envolve uma única etapa (10) onde, ao cloreto de crômio(III) hexahidratado previamente dissolvido em N,N-dimetilformamida, foram acrescentados o ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, que após refluxo formou o composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl.

IV.1.4 - Composto de coordenação polinuclear de Ru(II)-Cr(III)

A síntese do composto pode ser representada pelo seguinte esquema:



O composto de coordenação polinuclear foi obtido através de uma única etapa (11) onde, o monômero cloreto de *cis*-diclorobis(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)crômio(III) foi previamente dissolvido numa solução, desacidificada de metanol/acetonitrila (1/1 v/v) e basificada com NaOH. Em seguida, foi acrescentado o monômero de *trans*-tetraamina de rutênio(II) (ou com o ligante 4-acetilpiridina ou 4-picolina) pré-dissolvido numa mistura dos mesmos solventes. Após o aquecimento (60°C) houve a formação do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃, onde L = 4-pic ou 4-acpy.

IV.2 - Análise de Rutênio

IV.2.1 - Oxidação

Esta análise foi feita para verificar se os monômeros de rutênio formados eram realmente monômeros. Ela é baseada na comparação dos valores teórico e experimental, onde um erro superior a 5,0% indicaria a formação de dímeros. Os erros associados ao procedimento foram de 2,0 a 4,1%, indicando que os produtos obtidos são os esperados.

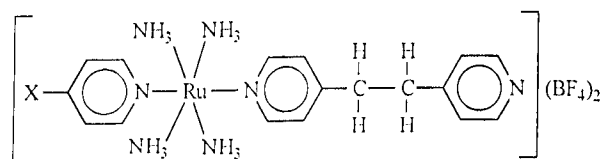
IV.2.2 - Microanálise

Os resultados da microanálise dos compostos sintetizados estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da microanálise de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos monômeros sintetizados.

Compostos		C %	N %	H %
<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] (BF ₄) ₂ .NaBF ₄ .5H ₂ O	Teórico	25,29	12,15	4,83
	Experimental	24,96	13,21	4,17
<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] (BF ₄) ₂ .NaBF ₄ .3H ₂ O	Teórico	26,56	13,77	4,42
	Experimental	26,73	13,40	4,14
<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] (BF ₄) ₂ .2NaBF ₄ .H ₂ O	Teórico	25,20	11,43	3,88
	Experimental	25,12	12,92	4,12
<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] (BF ₄) ₂ .NaBF ₄	Teórico	30,11	12,94	4,12
	Experimental	30,80	13,92	4,50
4,4'-dicarboxi- 2,2'-bipiridina.2H ₂ O (dcbH ₂)	Teórico	51,43	10,00	4,32
	Experimental	54,01	9,39	4,04
<i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O	Teórico	43,36	8,43	2,73
	Experimental	43,40	10,46	4,78
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] (BF ₄) ₄ Cl ₃ }	Teórico	36,73	13,77	3,85
	Experimental	38,41	12,08	5,80
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] (BF ₄) ₆ Cl.5NaBF ₄ .2H ₂ O}	Teórico	27,06	9,79	2,90
	Experimental	27,63	7,16	4,07

A Figura 12. ilustra as estruturas propostas dos compostos sintetizados.



Quando, L = 4-picolina (4-pic)

X = ---CH_3

L = isonicotinamida (isn)

X = $\text{---C}(\text{NH}_2)=\text{O}$

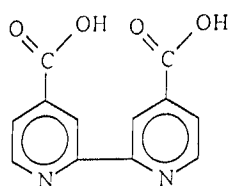
L = piridina (py)

X = ---H

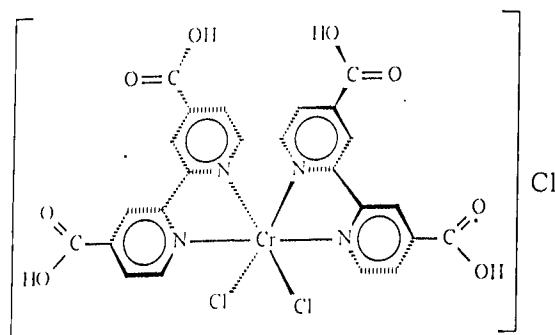
L = 4-acetilpiridina (4-acpy)

X = $\text{---C}(\text{CH}_3)=\text{O}$

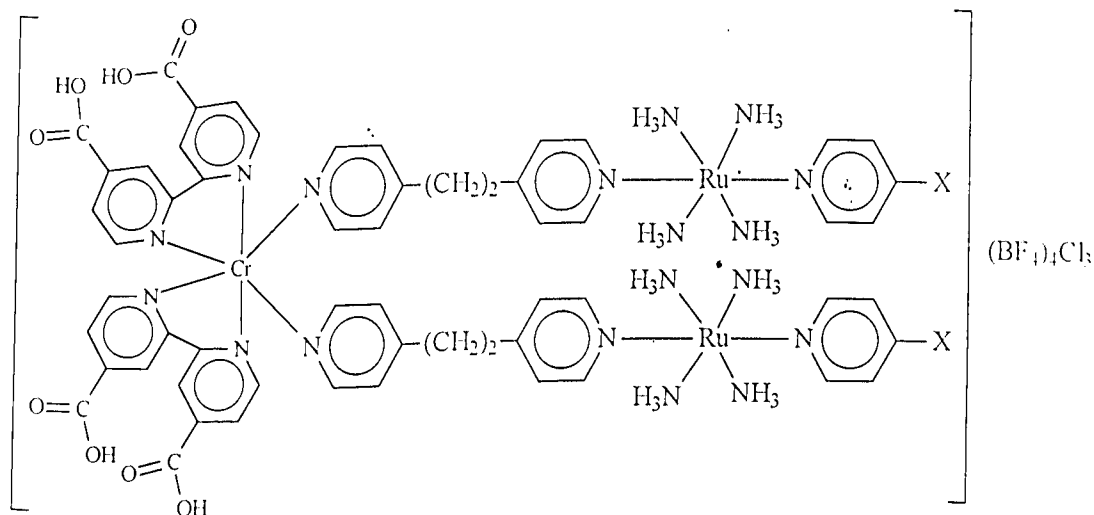
Tetrafluoroborato de *trans*-tetraamin-1.2-bis(4-piridil)etano(L)rutênio(II)



4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina



Cloreto de *cis*-diclorobis(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)crômio(III)



cis-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbp)₂](BF₄)₄Cl₃

Figura 12: Estruturas dos compostos de coordenação.

IV.3 - Espectroscopia Ultravioleta-Visível

IV.3.1 - Monômeros de Rutênio

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível das *trans*-tetraaminas de rutênio(II), com seus respectivos ligantes piridínicos, em solução aquosa, estão mostrados nas Figura 13 a Figura 21. A Tabela 2 apresenta os comprimentos de onda das bandas de transferência de carga (TCML) e os coeficientes de absortividade molar (ϵ) das *trans*-tetraaminas de rutênio(II) sintetizadas e outras aminas de rutênio(II) de interesse nestas discussões. Na Tabela 3, estão os dados dos espectros eletrônicos dos ligantes piridínicos livres utilizados neste trabalho.

Como característica geral, as *trans*-tetraaminas de rutênio(II), em seus espectros de absorção na região do ultravioleta e visível, apresentam bandas nas duas regiões.

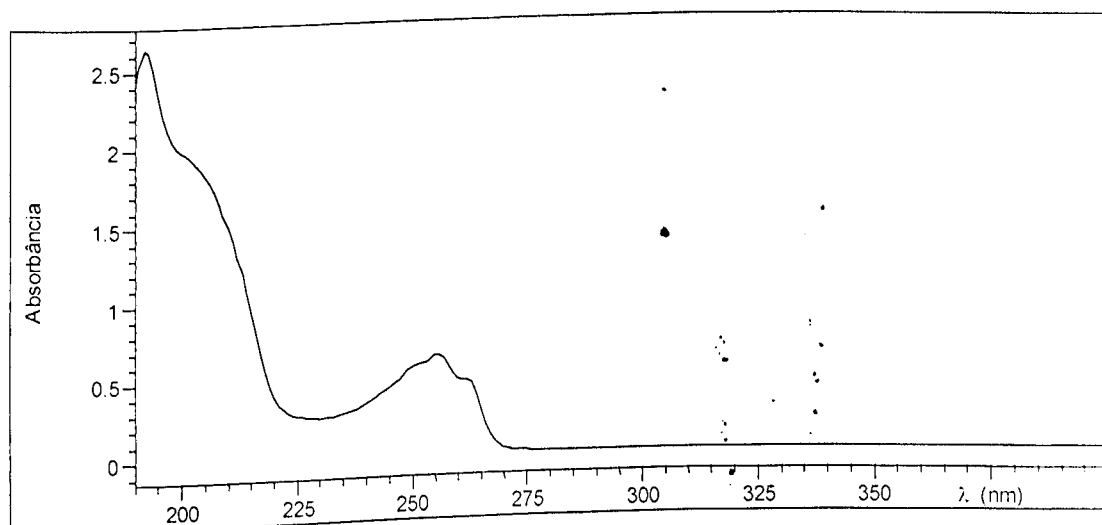


Figura 13: Espectro eletrônico do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano, em solução aquosa.

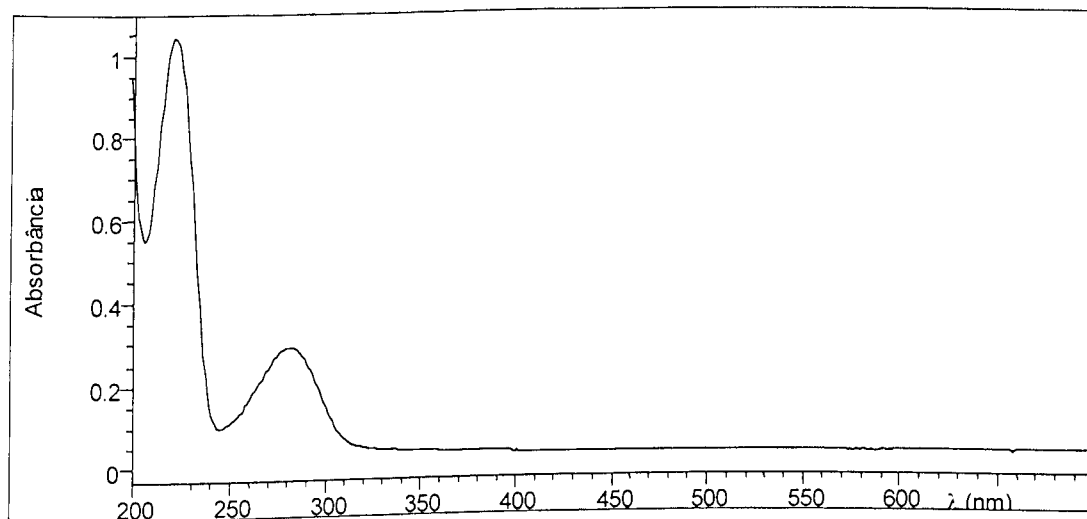


Figura 14: Espectro eletrônico, do ligante 4-acetilpiridina, em solução aquosa.

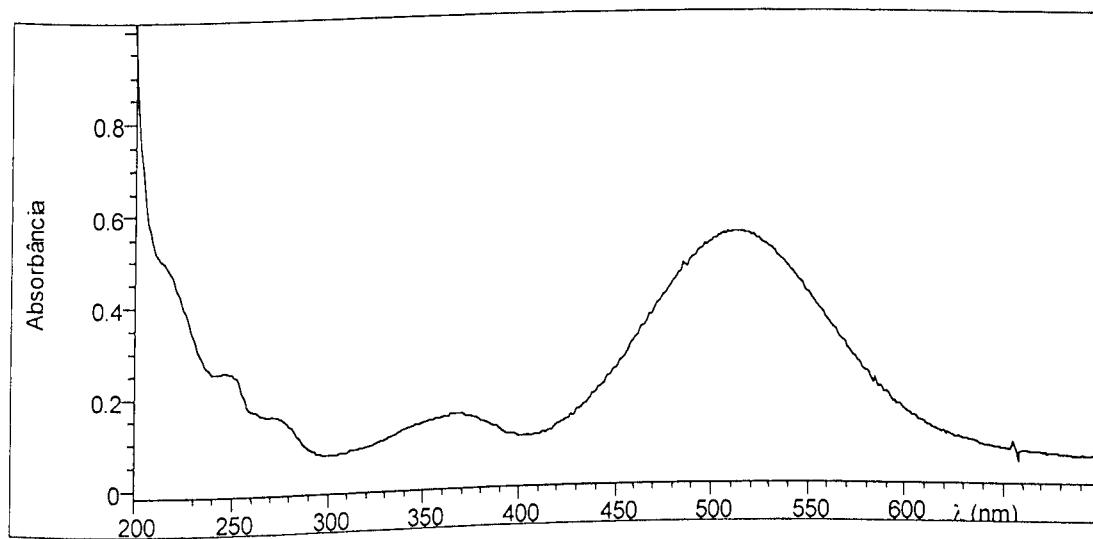


Figura 15: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)](BF₄)₂, concentração $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

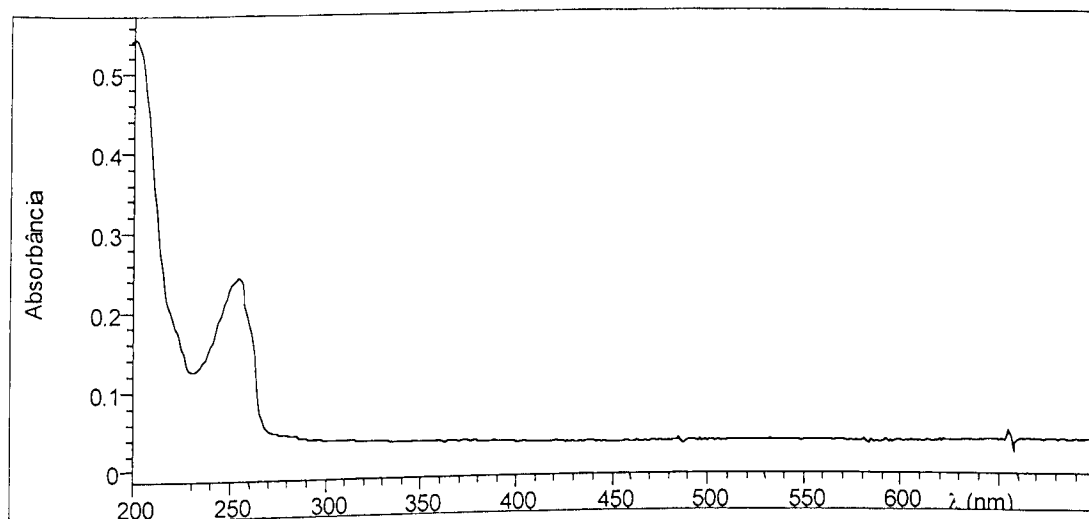


Figura 16: Espectro eletrônico, em solução aquosa, do ligante 4-picolina.

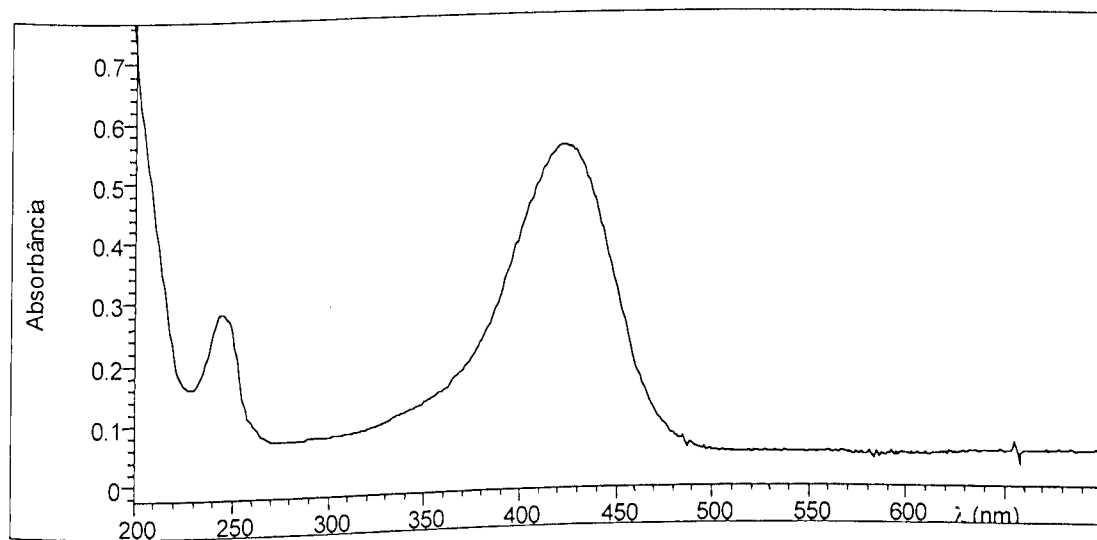


Figura 17: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(4\text{-pic)(bpa)](BF}_4)_2$, concentração $3,06 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

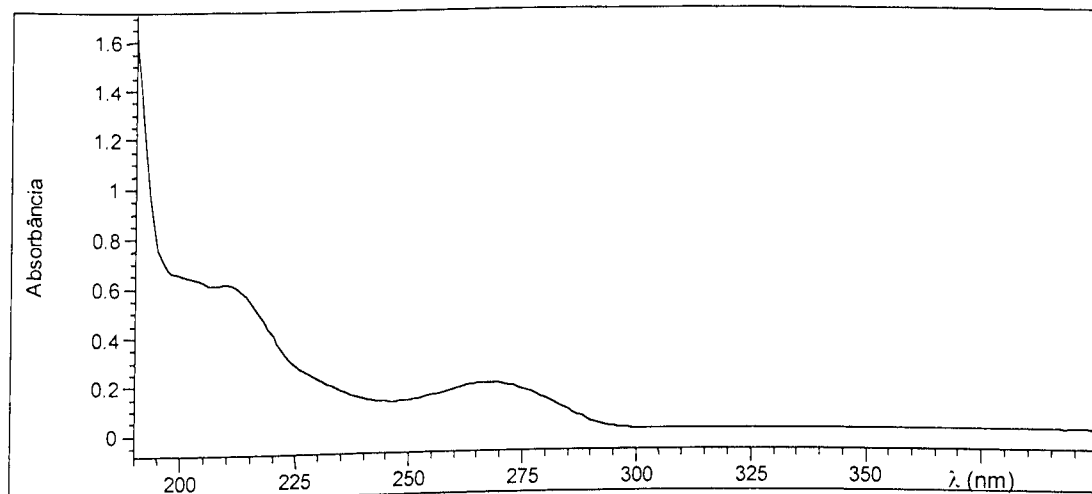


Figura 18: Espectro eletrônico, em solução aquosa, do ligante isonicotinamida.

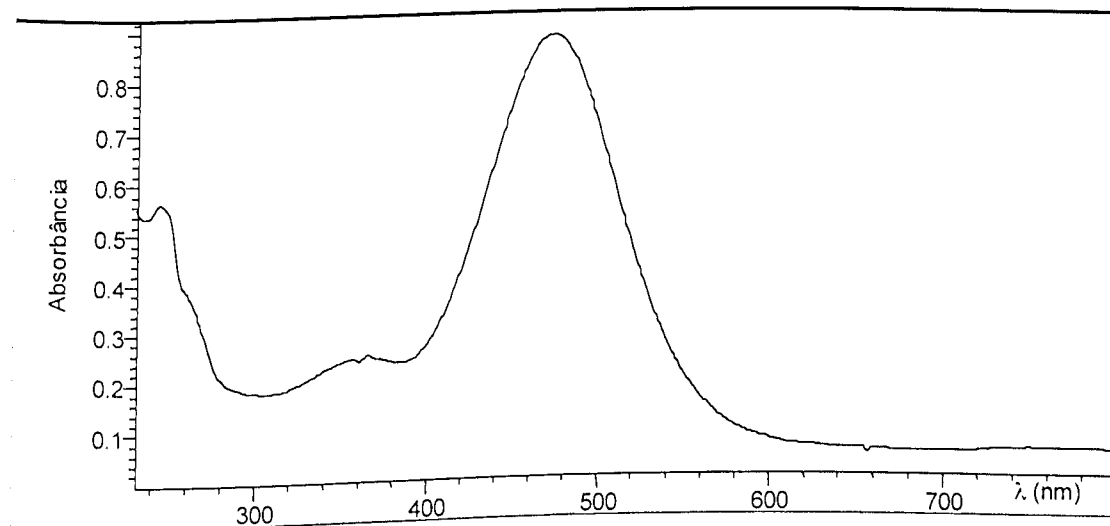


Figura 19: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, concentração $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

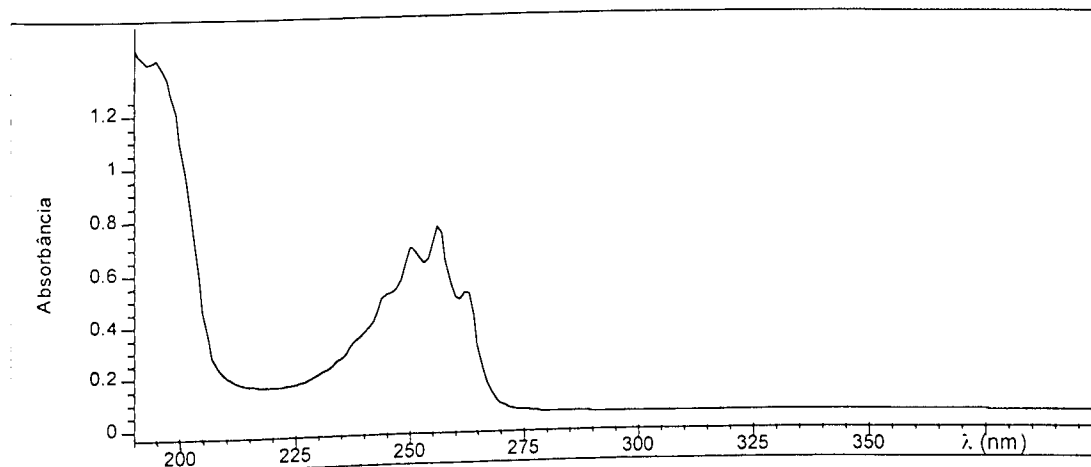


Figura 20: Espectro eletrônico, em solução aquosa, do ligante piridina.

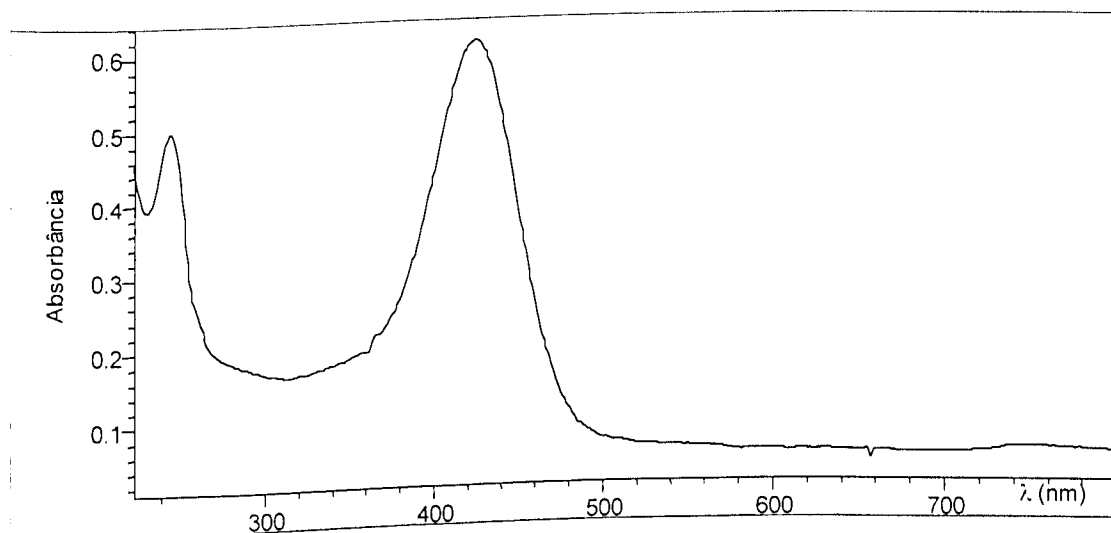


Figura 21: Espectro eletrônico quantitativo, em solução aquosa, do composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, concentração $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 2: Posicionamento da banda e logaritmo da absorvidade molar dos compostos de coordenação *cis* ou *trans* $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}']^{2+}$, em solução aquosa.

Tipo	L	L'	TCML-1 (nm) / log ϵ	TCML-2 (nm) / log ϵ	Ref.
<i>trans</i>	4-pic	bpa	422 (4,32)	---	⁹⁷ *
<i>trans</i>	py	bpa	422 (4,31)	---	⁹⁷ *
<i>trans</i>	isn	bpa	474 (4,23)	366 (3,61)	⁹⁷ *
<i>trans</i>	4-acpy	bpa	510 (4,22)	382 (3,67)	⁹⁷ *
<i>trans</i>	4-pic	4-pic	417 (4,26)	---	⁹⁶
<i>trans</i>	4-pic	py	420 (4,21)	---	⁹⁶
<i>trans</i>	4-pic	isn	474 (4,21)	355 (3,51)	⁹⁶
<i>trans</i>	4-pic	4-acpy	513 (4,17)	358 (3,54)	⁹⁶
<i>trans</i>	py	py	422 (4,24)	---	⁹⁶
<i>trans</i>	py	isn	470 (4,18)	---	⁹⁶
<i>trans</i>	py	4-acpy	508 (4,21)	366 (3,48)	¹¹¹
<i>trans</i>	isn	4-acpy	514 (4,28)	378 (3,25)	³³
<i>trans</i>	4-acpy	4-acpy	532 (4,32)	383 (3,27)	⁹⁶
<i>cis</i>	4-pic	4-pic	398 (3,93)	350 (3,87)	¹⁰⁷
<i>cis</i>	4-pic	isn	467 (4,05)	371 (3,85)	¹⁰⁷
<i>cis</i>	py	py	410 (3,90)	375 (3,81)	¹⁰⁷
<i>cis</i>	py	isn	466 (4,01)	378 (3,83)	¹⁰⁷
<i>cis</i>	isn	4-acpy	503 (4,13)	426 (4,02)	¹⁰⁷
<i>cis</i>	4-acpy	4-acpy	518 (4,03)	442 (3,90)	¹⁰⁷

*Neste trabalho.

Tabela 3: Comprimento de onda de absorção máxima dos ligantes piridínicos livres e ligados no composto de coordenação do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]^{2+}$, em solução aquosa.

Ligante	Livre IL (nm) / log ϵ	Condição	Referência	Complexado IL (nm) / log ϵ
4-pic	253 (3,7)	Solução ácida	¹¹²	248 (3,93)
py	256 (3,7)	Solução ácida	¹¹²	245 (3,92)
isn	263 (3,7)	Solução ácida	¹¹³	250 (3,96)
4-acpy	282 (3,5)	Solução neutra	⁹⁶	246 (3,93)

Analisando os gráficos das Figura 13 a Figura 21 e a Tabela 3 observou-se que as bandas na região do ultravioleta dos compostos sintetizados possuem energia e intensidade semelhante a dos ligantes livres mas com deslocamento para menores comprimentos de ondas. Esta transição eletrônica, por analogia a outras aminas de rutênio^{96,107,111}, têm sido atribuídas ao ligante envolvendo a excitação eletrônica $\pi-\pi^*$, sendo classificada como transição interna do ligante (IL).

Para os ligantes que contêm o grupo carbonila (4-acpy e isn), além da banda relatada na Tabela 3, existe outra de maior intensidade por volta de 220 nm ($\log \epsilon \cong 4$) referente à transição $\pi-\pi^*$ do grupo carbonila conjugado ao anel aromático.

As bandas que aparecem na região do visível envolvem orbitais moleculares do metal (característica t_{2g}) e orbitais moleculares do ligante (característica π^*) que são conhecidas como banda de transferência de carga metal-ligante (TCML)¹¹¹.

Os compostos do tipo $trans-[Ru(NH_3)_4LL'](BF_4)_2$ podem apresentar uma ou duas bandas na região do visível. Quando ocorrem duas bandas, a de maior intensidade (ϵ da ordem de 10^4) é de menor energia (TCML-1), ao passo que a menos intensa (ϵ da ordem de 10^3) é de energia mais alta. Os dados dispostos na Tabela 2 mostram que os compostos $trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)](BF_4)_2$ e $trans-[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)](BF_4)_2$, apresentam apenas uma banda na região do visível, enquanto os compostos $trans-[Ru(NH_3)_4(4-acpy)(bpa)](BF_4)_2$ e $trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)](BF_4)_2$, apresentam duas bandas na região do visível. De acordo com a literatura¹¹¹, quando ocorre apenas uma banda (TCML-1), tem-se que $L = L'$ indicando que a TCML-2 é fraca ou inexistente, o que deve vir de uma transição proibida. E quando $L \neq L'$, essa proibição seria relaxada.

Fazendo uma analogia, no caso dos compostos $trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)](BF_4)_2$ e $trans-[Ru(NH_3)_4(py)(bpa)](BF_4)_2$ a TCML-2 não está visível, onde poderia se apresentar extremamente fraca ou encoberta devido a grande semelhança entre os grupos opostos, como pode ser observado na Figura 22. Da mesma forma, o aparecimento da segunda TCML para os outros compostos sintetizados deve-se à diferença entre os grupos, como demonstrado na Figura 23.

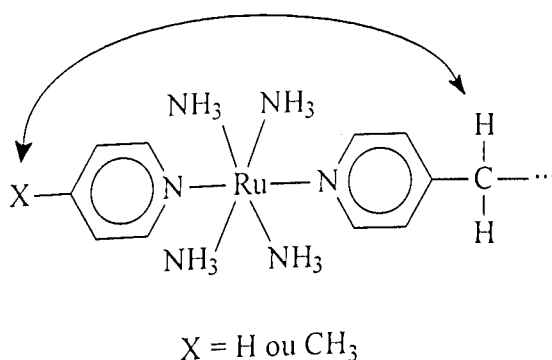


Figura 22: Ausência da TCML-2, alta simetria entre os substituintes no anel piridínico.

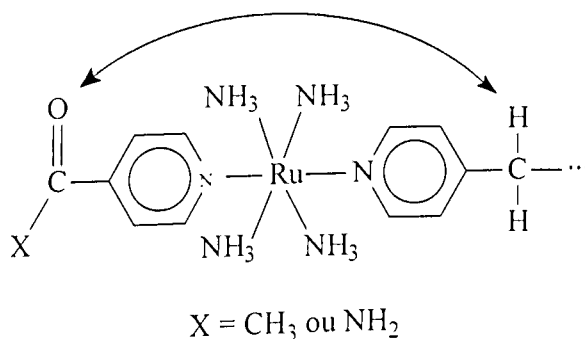


Figura 23: Presença da TCML-2, baixa simetria entre os substituintes no anel piridínico.

Usando a Tabela 2, observa-se que as *cis*-tetraaminas obrigatoriamente apresentam duas bandas na região do Visível¹⁰⁷, mesmo para compostos homodissubstituídos, e semelhante às *trans*-tetraaminas, a de maior intensidade (ϵ da ordem de 10^4) é de menor energia.

IV.3.2 - Ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

A Figura 24, mostra o espectro do 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH_2). O ligante apresentou, em solução alcalina, as mesmas características de absorção ultravioleta-visível descritas na literatura¹⁰³, apenas uma banda característica em 293 nm, atribuída a transição interna do ligante (IL).

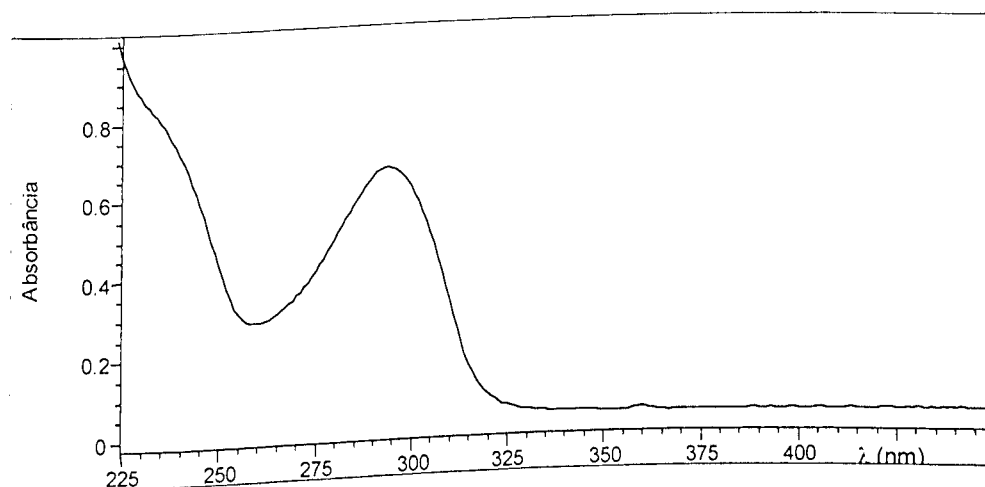


Figura 24: Espectro eletrônico do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, em solução aquosa alcalina.

IV.3.3 - Monômero de Crômio

A Figura 25, mostra a sobreposição dos espectros do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, do cloreto de crômio e do monômero de crômio e a Tabela 4 compara as bandas características com outros compostos de coordenação de crômio com ligantes bidentados.

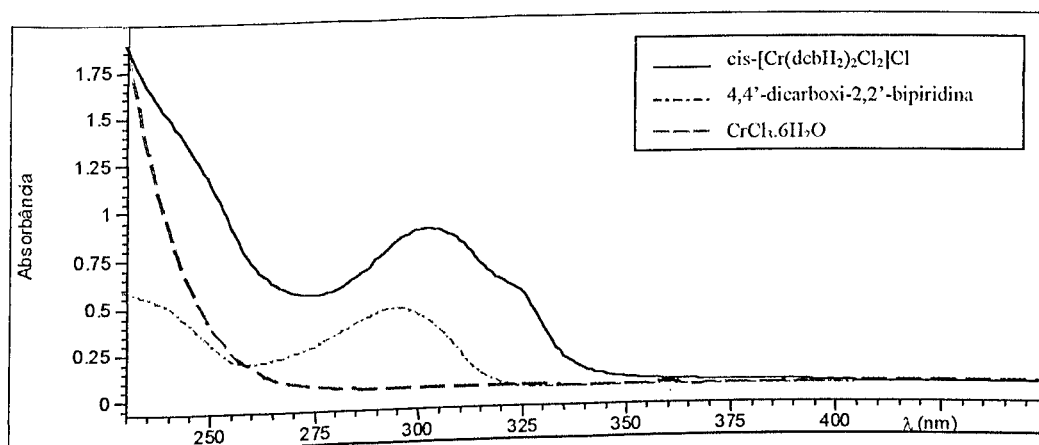


Figura 25: Sobreposição dos espectros eletrônicos do $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, do dcbH_2 e do monômero de crômio, em solução aquosa.

Tabela 4: Posicionamento da banda e logaritmo da absorvidade molar de compostos de coordenação de crômio(III), em solução aquosa.

Complexo	λ (nm) / log ϵ			Referência
$[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$	300 (4,42)	325 (4,17)	---	* / ¹⁰⁵
$[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$	458 (2,34)	428 (2,83)	402 (2,97)	114
$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	454 (2,51)	435 (2,78)	405 (2,94)	114

* Neste trabalho

Pelas Figura 25 e Tabela 4, nota-se na região do ultravioleta, o prevalecimento de bandas características das transições internas do ligante (IL) com um deslocamento de 293 nm para 300 nm. Observa-se também um ombro em 325 nm, que deve ser resultante da interação entre o ligante e o metal. De acordo com a literatura^{114,115}, num

composto semelhante $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$, foi observado o aparecimento de três ombros mal resolvidos centrados em 430 nm, explicado pela co-excitação vibracional entre as transições d-d e as transições dentro do ligante. Já no composto *cis*- $[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, as duas bandas presentes podem ser explicadas pela presença do grupo carboxi (-COOH), que possivelmente promoveu a sobreposição da terceira banda. A Figura 26 mostra o espectroeletrônico quantitativo para o monômero de crômio sintetizado.

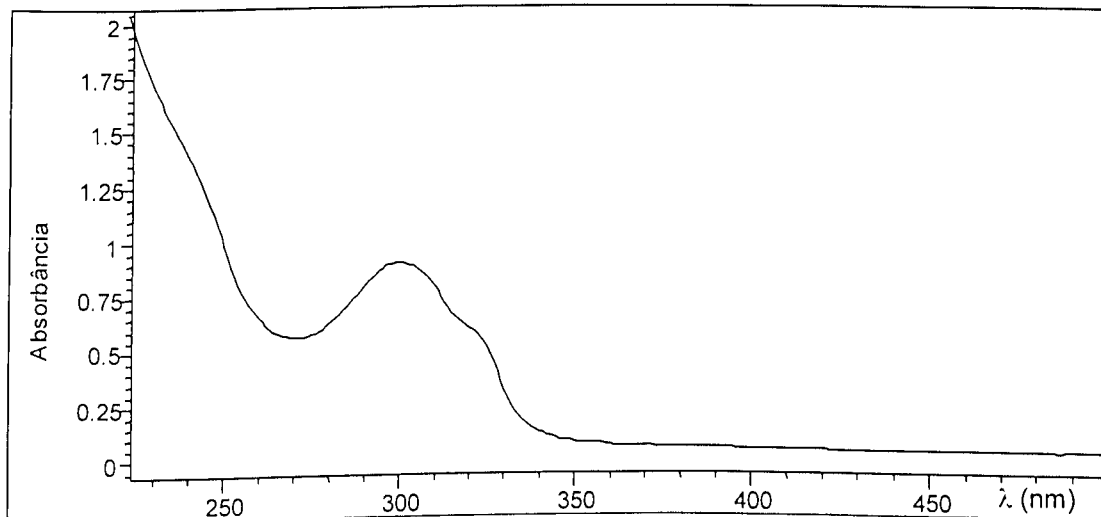


Figura 26: Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*- $[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, em solução aquosa alcalina, com concentração igual a $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

De característica semelhante aos compostos de coordenação de $[\text{Cr}(\text{bpy})_n\text{X}_m]^{3+}$ (onde $n = 2$ ou 3) no composto de *cis*- $[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, também não foi possível observar as bandas de campo ligante (d-d) uma vez que os ligantes piridínicos apresentam absorção significativa na mesma região.

IV.3.4 - Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)

As Figura 27 e Figura 28 mostram os espectros de absorção qualitativo correspondentes à sobreposição das estruturas iniciais (monômero de crômio e monômero de rutênio) e da supramolécula sintetizada.

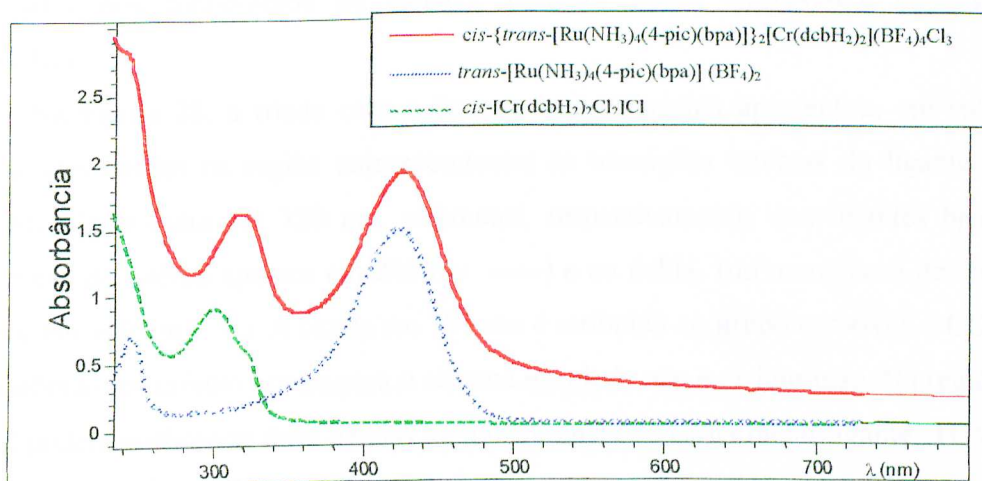


Figura 27: Sobreposição dos espectros eletrônicos dos compostos sintetizados com o ligante 4-picolina, em solução aquosa.

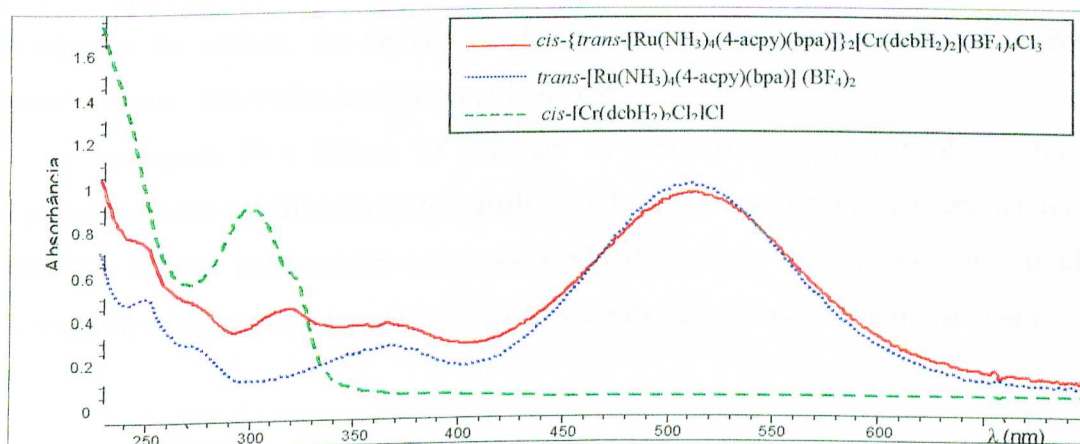


Figura 28: Sobreposição dos espectros eletrônicos dos compostos sintetizados com o ligante 4-acetilpiridina, em solução aquosa.

Na Figura 27, a tríade com o ligante 4-picolina apresentou, em solução aquosa, duas bandas na região correspondentes às transições internas do ligante (IL), uma em 243 nm e outra em 315 nm, referentes, respectivamente, aos ligantes bpa (no monômero de rutênio aparece em 244 nm ----) e ao dcbH₂ (no monômero de cromo aparece em 300 nm ----). Na região do visível podemos observar bandas de transferência de carga metal-ligante (TCML) em 423 nm, atribuída ao monômero de rutênio (no monômero de rutênio aparece em 422 nm ----). O espectro eletrônico da tríade (—) na Figura 27, mostrou que ocorreu apenas um deslocamento da banda característica do monômero de cromo, ocasionando uma sobreposição da mesma, na tríade. As demais bandas

observadas nos monômeros de rutênio, também foram observadas no sistema polinuclear.

Na Figura 28, a tríade com o ligante 4-acetilpiridina apresentou, em solução aquosa, três bandas na região correspondentes às transições internas do ligante (IL), uma em 246 e outra em 320 nm, referentes, respectivamente, aos ligantes bpa (no monômero de rutênio aparece em 246 nm ----) e ao dcbH₂ (no monômero de crômio aparece em 300 nm ----). A banda em 199 nm é atribuída ao grupo carboxila (-COOH) do monômero de crômio porém para o sistema estudado não é de interesse. Na região do visível podemos observar duas bandas de transferência de carga metal-ligante, TCML-1 em 513 nm, atribuída ao monômero de rutênio (aparece em 510 nm ----) e a outra banda TCML-2 em 366, também do monômero de rutênio (aparece em 382 nm ----). O espectro eletrônico da tríade na Figura 28 (—), mostrou que a TCML-2 foi formada pela sobreposição da banda característica do monômero de crômio com a TCML-2 do monômero de rutênio. As demais bandas observadas nos monômeros de rutênio, também foram observadas no sistema polinuclear.

As Figura 29 e Figura 30 mostram os espectros quantitativos dos sistemas supramoleculares sintetizados neste trabalho. A Tabela 5 apresenta os comprimentos de onda das regiões pertencentes aos monômeros de rutênio, de crômio e das tríades formadas e os respectivos logaritmos dos coeficientes de absorvidade molar ($\log \epsilon$).

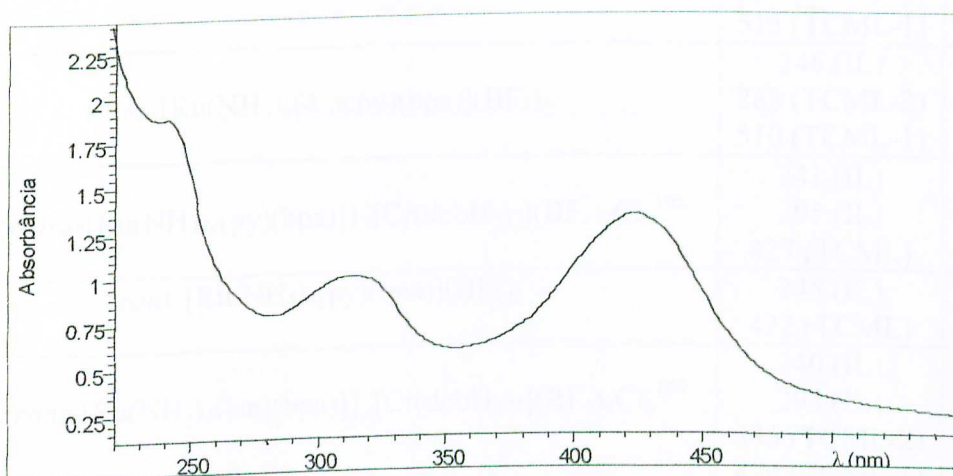


Figura 29: Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa, concentração igual a 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹.

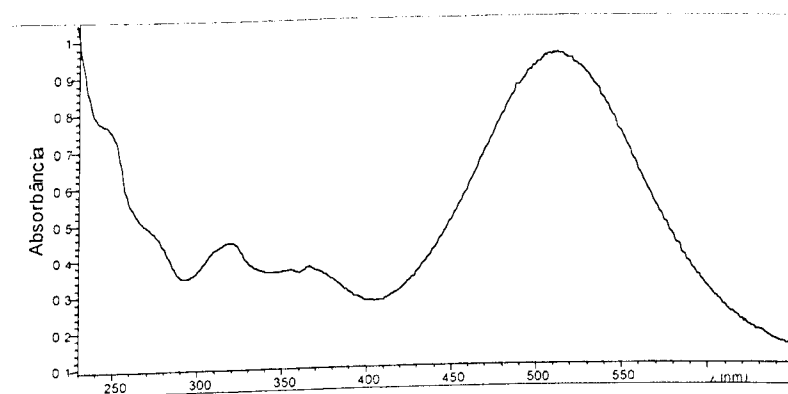


Figura 30: Espectro quantitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa, concentração igual a $9,20 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Tabela 5: Posicionamento da banda e logaritmo da absorvidade molar (ϵ), em solução aquosa, dos compostos de coordenação.

Compostos	λ (nm)	Log ϵ
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃	243 (IL)	4.39
	315 (IL)	4.17
	423 (TCML)	4.21
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂	248 (IL)	3.33
	422 (TCML)	4.12
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃	199 (IL)	4.60
	246 (IL)	3.92
	320 (IL)	3.69
	366 (TCML-2)	3.61
	513 (TCML-1)	4.01
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)](BF ₄) ₂	246 (IL)	3.92
	283 (TCML-2)	3.57
	510 (TCML-1)	4.21
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ ¹⁰⁵	241 (IL)	4,17
	295 (IL)	4,00
	427 (TCML)	4,13
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂	245 (IL)	3,92
	422 (TCML)	4,31
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ ¹⁰⁵	240 (IL)	4,36
	295 (IL)	4,19
	335 (TCML-2)	4,09
	470 (TCML-1)	4,23
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂	250 (IL)	3,96
	366 (TCML-2)	4,23
	474 (TCML-1)	3,61
<i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]Cl	300 (IL)	4.42
	325 (MC)	4.17

Comparando com a literatura, através da Tabela 5, observou-se o mesmo tipo de deslocamento entre as bandas dos monômeros precursores com o sistema tríade obtido.

IV.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

IV.4.1 - Monômeros de Rutênio

As Figura 31 a Figura 34 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho das *trans*-tetraaminas de rutênio(II) e foram interpretados de acordo com a literatura¹¹⁶⁻¹¹⁸.

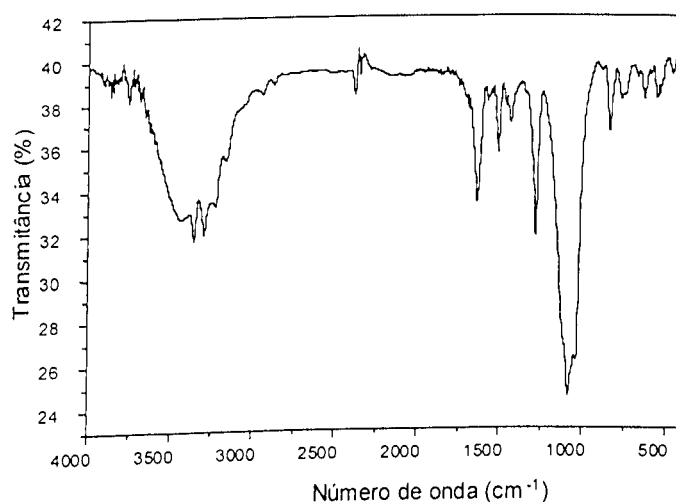


Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)](BF₄)₂, em KBr.

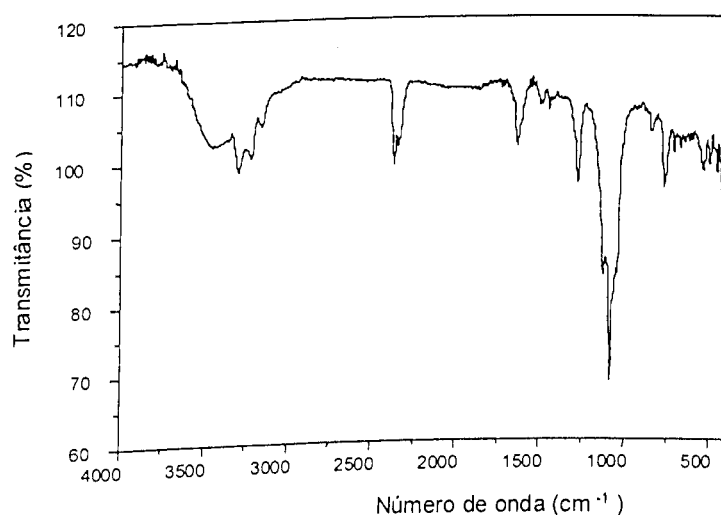


Figura 32: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂, em KBr.

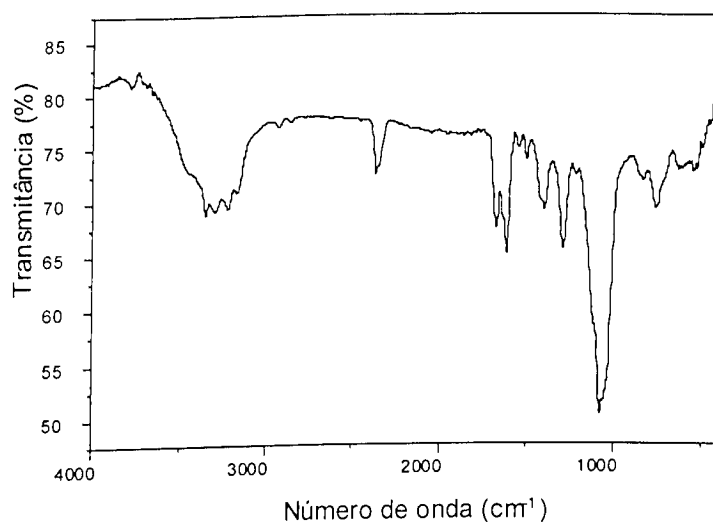


Figura 33: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂, em KBr.

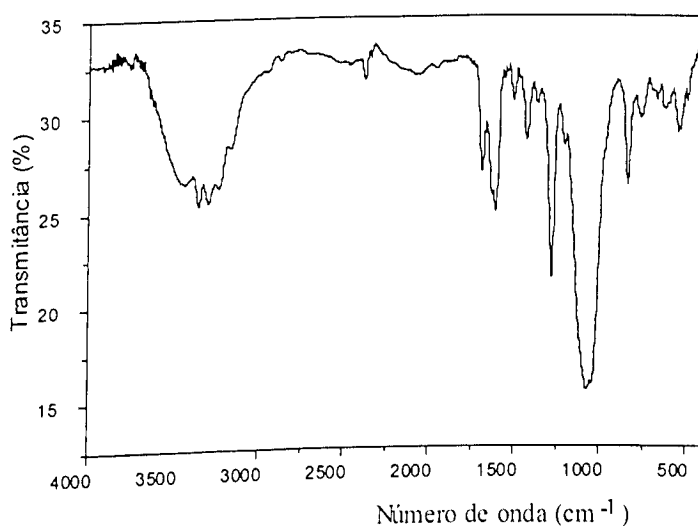


Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)](BF₄)₂, em KBr.

As características de todos os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentadas na Tabela 6 e as características específicas para os monômeros estão organizadas na Tabela 7.

Tabela 6: Características do espectro de absorção na região do infravermelho das *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo pertencente	Tipo de deformação
3500-3150	NH ₃	Axial
~3100	C-H de anel aromático	Axial
~1650	-C=N- ou NH ₃	Axial Angular
1300-1500	-C=C-	Axial
	-C=N-	Axial
	-C-H de anel aromático	Angular
~800	=N- aromático	Fora do plano de anel piridínico substituído na posição 4

Tabela 7: Características específicas do espectro de absorção na região do infravermelho das *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂.

L	Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo pertencente	Tipo de deformação
4-pic	~ 2900	C-H	Axial
isn	~1670	C=O	Axial
4-acpy	~ 1680	C=O	Axial

IV.4.2 - Ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante utilizado na síntese do monômero de cromo é ilustrado na Figura 35 e os picos característicos estão dispostos na Tabela 8. Em comparação com a literatura¹⁰³ o espectro apresentou as mesmas 26 bandas.

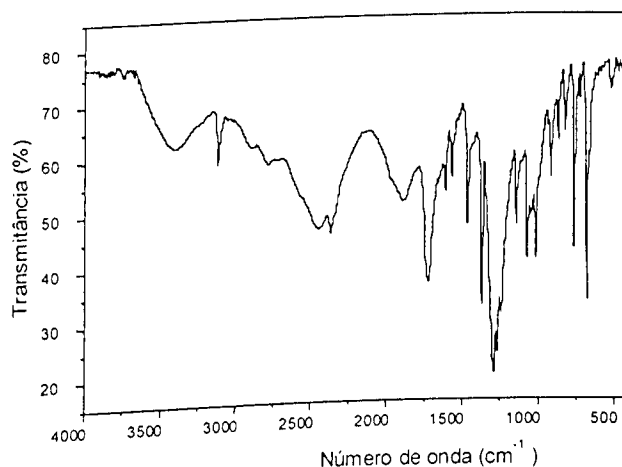


Figura 35: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, em KBr.

Tabela 8: Características do espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina.

Número de ondas (cm^{-1})	Grupo pertencente	Tipo de deformação
3600-3100	OH	Axial
~3100	C-H de anel aromático	Axial
~1700	C=O	Axial
1300-1600	-C=C-	Axial
	-C=N-	Axial
	-C-H de anel aromático	Angular
~750	=N- aromático	Fora do plano de anel piridínico substituído na posição 2

IV.4.3 - Monômero de Crômio e Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)

Os espectros de infravermelho dos compostos de coordenação envolvendo crômio são mostrados nas Figura 36 a Figura 38 e apresentados na Tabela 9.

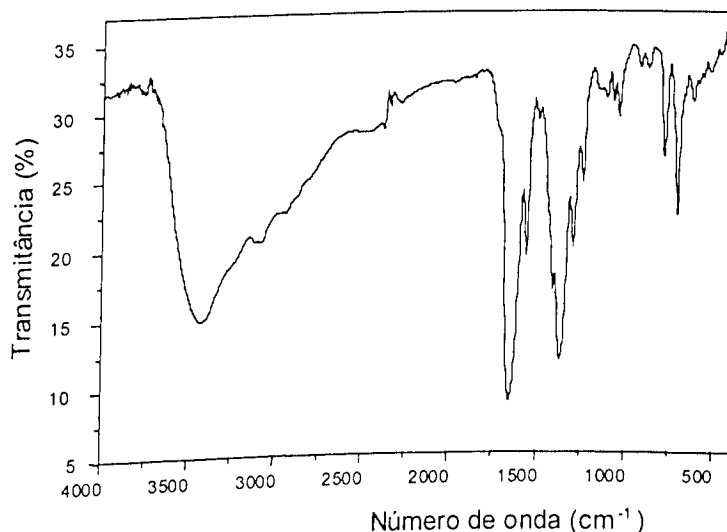


Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl, em KBr.

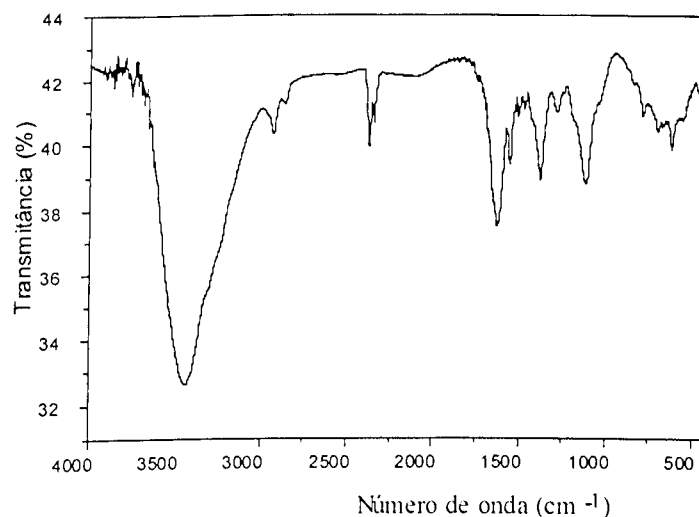


Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cis*- $\{trans-[Ru(NH_3)_4(4\text{-pic})(bpa)]\}_2[Cr(dcbH_2)_2] (BF_4)_4Cl_3$, em KBr.

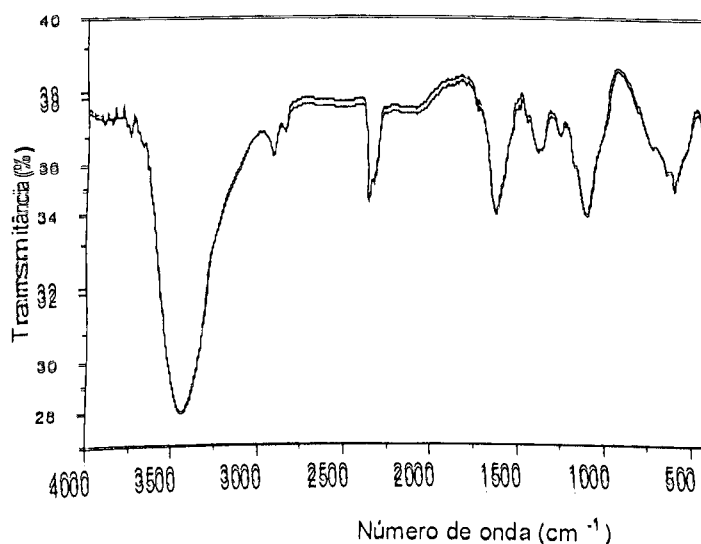


Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto *cis*- $\{trans-[Ru(NH_3)_4(4\text{-acpy})(bpa)]\}_2[Cr(dcbH_2)_2] (BF_4)_4Cl_3$, em KBr.

Tabela 9: Características gerais do espectro de absorção na região do infravermelho dos compostos que possuem o monômero de crômio.

Número de ondas (cm^{-1})	Grupo pertencente	Tipo de deformação
3600-3100	OH	Axial
~3100	C-H de anel aromático	Axial
3000-2800	C-H de CH_3 ou CH_2	Axial
~1700	C=O	Axial
1300-1600	-C=C-	Axial
	-C=N-	Axial
	-C-H de anel aromático	Angular
800-700	=N- aromático	Fora do plano de anel piridínico substituído na posição 2

Pode-se observar que as bandas pertencentes aos monômeros de rutênio principalmente na região de 3600 a 3100 cm^{-1} foram encobertas pela “sobreposição” do grupo $-\text{COOH}$, do composto de coordenação de crômio. Os grupos, anteriormente utilizados para diferenciação dos monômeros, não puderam ser distinguidos nas tríades, por causa dos grupos constituintes do monômero de crômio¹⁰⁵.

IV.5 - Solvatocromismo

Os princípios do solvatocromismo baseiam-se na variação entre os estados fundamental e excitado das estruturas eletrônicas do soluto e a interação soluto-solvente, sendo de particular interesse pois é um dos poucos estudos que tenta mostrar os estados excitados de Frank-Condon. O solvatocromismo é observado em diversos compostos, mas é mais pronunciado em moléculas que possuem um momento de dipolo efetivo grande¹¹⁹. As moléculas do solvente são fortemente orientadas ao redor da molécula com momento de dipolo (Figura 39 a).

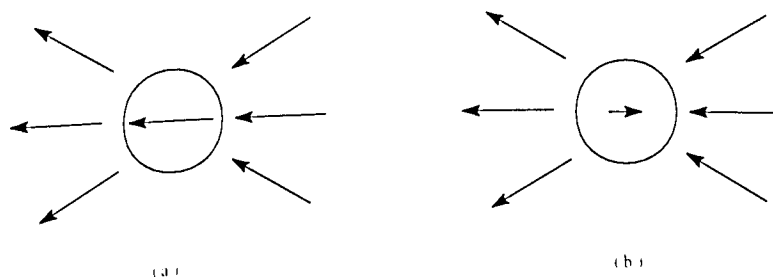


Figura 39: Diagrama simplificado que mostra a solvatação de uma molécula polar no estado fundamental (a) e estado excitado de Frank-Condon (b). O momento de dipolo muda de direção quando excitado.

Se o momento de dipolo diminui no estado excitado, ou muda sua direção, este estado é desestabilizado em solventes relativamente polares passando a apolares (Figura 39 b). Se o estado excitado tem um momento de dipolo grande alinhado na mesma direção que no estado fundamental a transição eletrônica será deslocada para a região do vermelho em solventes polares. Quando ocorre um deslocamento para a região do ultravioleta em solventes polares quando comparado a solventes apolares o solvatocromismo é dito negativo. Um solvatocromismo positivo indica uma transferência de carga do metal “eletronicamente rico” para o aceptor durante o estado excitado¹²⁰⁻¹²³, ou seja, no estado excitado o composto de coordenação pode se tornar mais polar.

Estudos posteriores envolvendo compostos de coordenação dinucleares demonstraram as mesmas características apresentadas anteriormente, porém existem outros fatores que tornam estes estudos mais complexos, sendo que, os sistemas polinucleares, ao envolverem dois ou mais centros metálicos, em geral, um se torna doador e outro aceptor eletrônico o que pode gerar um momento de dipolo favorável ou desfavorável ao estado excitado¹²⁴.

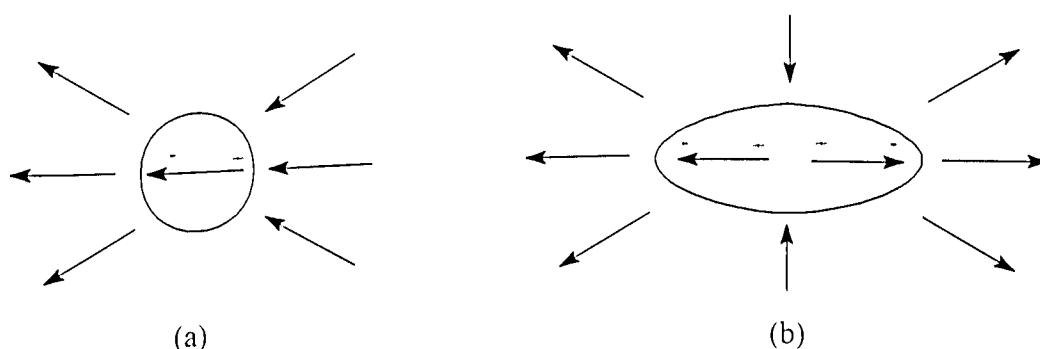


Figura 40: Diagrama simplificado que mostra a solvatação de um composto de coordenação dinuclear polar no estado fundamental (a) e estado excitado de Frank-Condon (b).

IV.5.1 - Monômeros de Rutênio

Através dos espectros eletrônicos dos compostos de coordenação *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]²⁺ em diferentes solventes obteve-se a Tabela 10.

Tabela 10: Comparação da variação da banda de transferência de carga metal-ligante dos compostos de coordenação de tetraaminas de rutênio com o “donor number” dos vários solventes^{1b}.

<i>Trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ²⁺	Dimetil Sulfóxido	N,N-Dimetil Formamida	Água	Acetona	Acetonitrila
L	DN = 29,8	DN = 24,0	DN = 18,0	DN = 17,0	DN = 14,1
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
4-acpy	547	545	510	506	503
Isn	499	496	474	471	474
Py	456	452	426	431	428
4-pic	451	453	422	428	428

Uma análise detalhada da Tabela 10 mostra a existência da interação entre soluto-solvente através das bandas de TCML. Este efeito causado pelas moléculas do solvente envolvem mudanças de energia, intensidade e forma das bandas no espectro de absorção, em relação a um sistema padrão como descrito por Taube et al.⁶. Gutmann¹²⁵ definiu o número doador ou “donor number” (DN) através das constantes dielétricas dos solventes e Meyer et al.¹²⁶ estudou os efeitos do solvente sobre compostos de coordenação de aminas de Ru(II) e Ru(III) atribuindo o deslocamento da banda de TCML à interação dos hidrogênio dos grupos amoníacos com as moléculas do solvente. O efeito da estabilização do composto de coordenação de rutênio, através da doação de um par de elétrons do solvente aumentaria com o aumento do DN do solvente.

Os compostos de coordenação, de maneira geral, apresentaram um aumento no comprimento de onda nas bandas de TCML com o aumento do número doador de Gutmann. Assim, quanto maior a donicidade do solvente, maior o aumento da densidade eletrônica dos grupos amínicos¹²⁷ e, conseqüentemente, maior é a transferência de carga desses ligantes para o centro metálico. Com este aumento de densidade eletrônica do metal facilita a transferência de carga no sentido metal-ligante, diminuindo a energia com que esse processo acontece. Os resultados encontram-se dentro do previsto para compostos de coordenação polares, sendo que esta variação pode estar relacionada ao efeito da polarizabilidade das moléculas do solvente.

IV.5.2 - Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos com o solvatocromismo dos compostos de coordenação *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃, onde L é 4-picolina ou 4-acetilpiridina.

Tabela 11: Comparação da variação da banda de transferência de carga metal-ligante dos compostos de coordenação de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ com o “donor number” dos vários solventes.

Complexos Ru-Cr	Dimetil Sulfóxido	N,N-Dimetil Formamida	Água	Acetona	Acetonitrila
L	DN = 29,8	DN = 24,0	DN = 18,0	DN = 17,0	DN = 14,1
	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)
4-acpy	550	540	513	N.O.	505
4-pic	449	445	423	430	420

N.O. = não observado

De modo geral, observou-se as bandas de transferência de carga metal-ligante com uma intensidade muito pequena e em alguns casos houve um alargamento destas bandas que pode ter sido causado pela baixa solubilidade das tríades em solventes não-polares. Mas o processo observado foi o mesmo que nos monômeros de rutênio; sendo assim, as forças de interação do hidrogênio dos grupos “amin” continuaram atuando após a formação do sistema polinuclear.

IV.6 - Voltametria Cíclica

IV.6.1 - Monômeros de Rutênio

Através dos voltamogramas cíclicos, em solvente não-aquoso, obteve-se os parâmetros: i_{pa} (corrente de pico anódica), i_{pc} (corrente de pico catódica), E_{pa} (potencial de pico anódico), E_{pc} (potencial de pico catódico), $E_{1/2a}$ (potencial de meia onda anódica), $E_{1/2c}$ (potencial de meia onda catódica). Esses dados estão contidos na Tabela 12. Os potenciais têm uma incerteza da ordem de 10 mV.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas para investigação do processo de eletrodo para compostos de coordenação $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})]^{2+,3+}$ com concentração igual a $0,5 \text{ mmolL}^{-1}$ e NH_4PF_6 a $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e potencial ($\pm 10 \text{ mV}$).

Monômero de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em acetona											
V (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2a}$ (V)	$E_{1/2c}$ (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E_f (V)	$(E_p - E_{1/2})_a$ (V)	$(E_p - E_{1/2})_c$ (V)
50	2.21	1.97	0.588	0.515	0.501	0.551	1.12	0.073	0.551	0.087	0.036
100	3.21	2.86	0.588	0.520	0.501	0.564	1.12	0.068	0.554	0.087	0.044
200	4.41	4.16	0.586	0.520	0.494	0.572	1.06	0.066	0.553	0.092	0.052
300	5.30	4.90	0.588	0.520	0.485	0.580	1.08	0.068	0.554	0.103	0.060
Monômero de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em acetonitrila											
V (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2a}$ (V)	$E_{1/2c}$ (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E_f (V)	$(E_p - E_{1/2})_a$ (V)	$(E_p - E_{1/2})_c$ (V)
50	2.86	2.28	0.625	0.552	0.542	0.583	1.25	0.073	0.589	0.083	0.031
100	3.86	3.41	0.625	0.554	0.540	0.592	1.13	0.071	0.590	0.085	0.038
200	5.28	4.22	0.627	0.557	0.531	0.609	1.25	0.070	0.592	0.096	0.052
300	6.54	5.13	0.627	0.552	0.528	0.615	1.27	0.075	0.590	0.099	0.063
Monômero de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em N,N-dimetilformamida											
V (mV/s)	i_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2a}$ (V)	$E_{1/2c}$ (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E_f (V)	$(E_p - E_{1/2})_a$ (V)	$(E_p - E_{1/2})_c$ (V)
50	2.10	2.13	0.449	0.276	0.379	0.419	0.99	0.078	0.410	0.070	0.143
100	2.71	2.98	0.447	0.273	0.372	0.429	0.91	0.073	0.410	0.075	0.156
200	3.77	4.43	0.449	0.275	0.369	0.432	0.85	0.080	0.409	0.080	0.157
300	4.71	5.41	0.444	0.271	0.365	0.436	0.87	0.075	0.406	0.079	0.165
Monômero de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em dimetilsulfóxido											
V (mV/s)	i_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2a}$ (V)	$E_{1/2c}$ (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E_f (V)	$(E_p - E_{1/2})_a$ (V)	$(E_p - E_{1/2})_c$ (V)
50	0.70	0.78	0.369	0.293	0.277	0.369	0.90	0.076	0.331	0.092	0.076
100	1.26	1.27	0.371	0.295	0.290	0.373	0.99	0.076	0.333	0.081	0.078
200	1.98	2.24	0.374	0.298	0.296	0.371	0.88	0.076	0.336	0.078	0.073
300	2.00	2.96	0.374	0.293	0.280	0.375	0.68	0.081	0.334	0.094	0.082
Monômero de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em acetona											
V (mV/s)	i_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2a}$ (V)	$E_{1/2c}$ (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E_f (V)	$(E_p - E_{1/2})_a$ (V)	$(E_p - E_{1/2})_c$ (V)
50	2.75	2.73	0.488	0.413	0.422	0.454	1.01	0.075	0.451	0.066	0.041
100	3.50	3.74	0.491	0.417	0.415	0.462	0.94	0.074	0.454	0.076	0.045
200	4.83	5.26	0.488	0.413	0.418	0.469	0.92	0.075	0.451	0.070	0.056
300	5.93	6.03	0.491	0.413	0.419	0.477	0.98	0.078	0.452	0.072	0.064
Monômero de $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em acetonitrila											
V (mV/s)	i_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2a}$ (V)	$E_{1/2c}$ (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E_f (V)	$(E_p - E_{1/2})_a$ (V)	$(E_p - E_{1/2})_c$ (V)
50	2.69	2.69	0.517	0.452	0.452	0.485	1.00	0.065	0.485	0.065	0.033
100	3.71	3.61	0.518	0.452	0.449	0.500	1.03	0.066	0.485	0.069	0.048
200	4.78	4.99	0.520	0.447	0.439	0.507	0.96	0.073	0.484	0.081	0.060
300	5.80	6.21	0.522	0.449	0.436	0.509	0.93	0.073	0.486	0.086	0.060

Continuação da Tabela 12.

Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂ em N,N-dimetilformamida											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	1.44	1.79	0.344	0.276	0.282	0.342	0.80	0.068	0.310	0.062	0.066
100	2.13	2.62	0.342	0.273	0.280	0.350	0.81	0.069	0.308	0.062	0.077
200	3.75	3.73	0.347	0.275	0.289	0.358	1.01	0.072	0.311	0.058	0.083
300	3.60	4.58	0.347	0.271	0.272	0.365	0.79	0.076	0.309	0.075	0.094
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)](BF ₄) ₂ em dimetilsulfóxido											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	0.55	0.72	0.276	0.200	0.202	0.282	0.77	0.076	0.238	0.074	0.082
100	0.80	1.04	0.273	0.200	0.200	0.292	0.77	0.073	0.237	0.073	0.092
200	1.26	1.67	0.276	0.200	0.200	0.298	0.75	0.076	0.238	0.076	0.098
300	2.11	3.13	0.281	0.200	0.209	0.283	0.67	0.081	0.241	0.072	0.083
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ em acetona											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	1.80	1.72	0.566	0.491	0.477	0.540	1.04	0.075	0.528	0.089	0.049
100	2.49	2.36	0.569	0.493	0.469	0.552	1.06	0.076	0.531	0.100	0.059
200	3.58	3.14	0.566	0.493	0.464	0.567	1.14	0.073	0.529	0.102	0.074
300	4.24	3.80	0.569	0.493	0.454	0.576	1.12	0.076	0.531	0.115	0.083
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ em acetonitrila											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	2.11	1.49	0.608	0.527	0.504	0.565	1.42	0.081	0.568	0.104	0.038
100	2.57	2.04	0.605	0.525	0.477	0.583	1.26	0.080	0.565	0.128	0.058
200	3.70	2.82	0.605	0.525	0.465	0.597	1.31	0.080	0.565	0.140	0.072
300	4.69	3.73	0.610	0.522	0.451	0.601	1.26	0.088	0.566	0.159	0.079
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ em N,N-dimetilformamida											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	1.15	1.49	0.413	0.342	0.327	0.404	0.77	0.071	0.378	0.086	0.062
100	1.67	2.10	0.413	0.342	0.324	0.417	0.80	0.071	0.378	0.089	0.075
200	2.53	2.96	0.410	0.342	0.323	0.429	0.85	0.068	0.376	0.087	0.087
300	2.90	3.57	0.415	0.342	0.314	0.442	0.81	0.073	0.379	0.101	0.100
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ em dimetilsulfóxido											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	0.63	0.77	0.342	0.276	0.250	0.357	0.81	0.066	0.309	0.092	0.081
100	0.93	1.23	0.342	0.271	0.248	0.364	0.76	0.071	0.306	0.094	0.093
200	1.19	1.89	0.344	0.266	0.233	0.379	0.63	0.078	0.305	0.111	0.113
300	1.05	2.43	0.347	0.264	0.163	0.401	0.43	0.083	0.305	0.184	0.137

Continuação da Tabela 12.

Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ em acetona											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	3.09	3.04	0.515	0.447	0.456	0.483	1.02	0.068	0.481	0.059	0.036
100	4.42	4.46	0.515	0.447	0.457	0.489	0.99	0.068	0.481	0.058	0.042
200	6.27	6.18	0.515	0.449	0.458	0.495	1.01	0.066	0.482	0.057	0.046
300	7.69	7.71	0.513	0.452	0.463	0.493	1.00	0.061	0.483	0.050	0.041
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ em acetonitrila											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	3.53	3.27	0.549	0.479	0.483	0.515	1.08	0.070	0.514	0.066	0.036
100	5.06	4.88	0.552	0.479	0.483	0.520	1.04	0.073	0.516	0.069	0.041
200	6.85	6.83	0.554	0.483	0.478	0.527	1.00	0.071	0.518	0.076	0.044
300	8.59	8.63	0.554	0.479	0.478	0.530	1.00	0.075	0.516	0.076	0.051
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ em N,N-dimetilformamida											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	1.67	2.03	0.364	0.298	0.303	0.356	0.82	0.066	0.331	0.061	0.058
100	2.09	2.88	0.366	0.298	0.293	0.365	0.73	0.068	0.332	0.073	0.067
200	3.15	4.04	0.369	0.295	0.294	0.375	0.78	0.074	0.332	0.075	0.080
300	3.83	5.07	0.366	0.295	0.292	0.379	0.76	0.071	0.331	0.074	0.084
Monômero de <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ em dimetilsulfóxido											
V (mV/s)	i _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2a} (V)	E _{1/2c} (V)	$\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$	ΔE (V)	E _f (V)	(E _p -E _{1/2}) _a (V)	(E _p -E _{1/2}) _c (V)
50	0.70	0.86	0.298	0.225	0.221	0.311	0.82	0.073	0.262	0.077	0.086
100	1.09	1.33	0.298	0.227	0.221	0.316	0.82	0.071	0.263	0.077	0.089
200	1.63	2.09	0.300	0.227	0.222	0.325	0.78	0.073	0.264	0.078	0.098
300	2.11	3.00	0.303	0.225	0.222	0.323	0.70	0.078	0.264	0.081	0.098

Estudos semelhantes descritos por Lever e Minor¹²⁸ utilizando fitalocianinas e porfirinas observaram-se as mesmas características a serem apresentadas (em relação à reversibilidade e às correlações obtidas). Isso deve-se ao uso de uma mesma unidade básica MN₄.

De modo geral, os dados da voltametria cíclica para todos os compostos, com exceção do monômero de *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂ em acetonitrila, se encaixam na maioria dos critérios de reversibilidade empregados^{129,130} (Tabela 12).

Através desta tabela, observou-se que os potenciais de picos anódico e catódico, para todos os compostos dentro do erro experimental, independem da velocidade de

varredura dos potenciais, indicando o primeiro critério de reversibilidade do sistema investigado.

A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (segundo critério de reversibilidade adotado) devem ser iguais a $(59/n)$, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo a 25 °C. Os valores obtidos neste trabalho, variam de 65 a 80 mV. Esta variação pode ser explicada pelo fato do solvente, influenciar por exemplo na condutividade e na eletroatividade da substância^{131,132}.

Um terceiro critério de reversibilidade foi a razão entre as correntes de picos anódico e catódico ser igual à unidade, dentro do erro experimental, e mostrar-se independente da velocidade de varredura dos potenciais. Porém, em alguns casos, este valor não foi observado e de acordo com a literatura^{131,132}, deve-se aos solventes empregados terem uma considerável resistência elétrica.

Outro parâmetro de comparação seria a diferença entre E_p e $E_{1/2}$ que em módulo seria igual a $(0,0285/n)$, onde n seria o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica. Este valor é apreciável desde que realizado em meio aquoso e de acordo com a tabela este parâmetro não foi obedecido.

Um último parâmetro seria a razão i_{pa}/\sqrt{v} , que se apresentou constante dentro do erro experimental e independente do valor de varredura dos potenciais, indicando que o processo foi controlado por difusão.

A Tabela 13 apresenta os valores do potencial formal (E_f) vs. EPH e λ_{max} (TCML-1) para os compostos de coordenação sintetizados.

Tabela 13: Comparação dos potenciais formal e banda de transferência de carga metal-ligante dos compostos de coordenação de tetraaminas de rutênio com o “donor number” dos vários solventes.

<i>Trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄] (L)(bpa)] ²⁺	Dimetil Sulfóxido		N,N-Dimetil Formamida		Água		Acetona		Acetonitrila	
L	DN = 29,8		DN = 24,0		DN = 18,0		DN = 17,0		DN = 14,1	
	E_f (mV)	λ_{max} (nm)	E_f (mV)	λ_{max} (nm)	E_f (mV)	λ_{max} (nm)	E_f (mV)	λ_{max} (nm)	E_f (mV)	λ_{max} (nm)
4-acpy	533	547	608	545	594	510	752	506	789	503
Isn	505	499	577	496	470	474	729	471	765	474
Py	462	456	531	452	449	426	681	431	715	428
4-pic	438	451	509	453	413	422	651	428	684	428

Os valores de E_f vs. EPH.

Os valores observados para o potencial formal (E_f) dos compostos de coordenação (Tabela 13) variaram de 438 a 789 mV vs. EPH¹³¹. Comparando-se com os valores encontrados na literatura e aos voltamogramas obtidos em solução aquosa^{96.105.107}, observou-se que os valores encontram-se na média das tetraaminas homólogas.

Analisando-se a Tabela 13, nota-se que há uma diminuição no potencial formal (E_f), semelhante à diminuição da energia observada nos espectros eletrônicos dos monômeros. Com o aumento da donicidade do solvente (“Donor Number”), e a medida que aumenta a capacidade aceptora de elétrons dos substituintes nos anéis aromáticos dos ligantes, menor a energia da respectiva banda de TCML e maior o valor de E_f . Este fato já foi descrito na literatura¹³³ e encontra-se melhor representado nas Figura 41 a Figura 44.

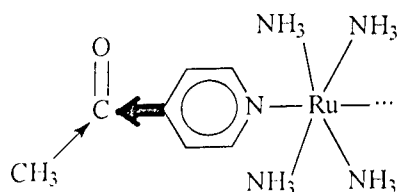


Figura 41: Efeito aceptor da carbonila atenuado fracamente pela metila.

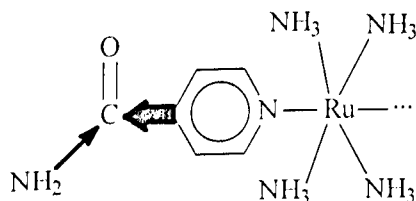


Figura 42: Efeito aceptor da carbonila atenuado moderadamente pela amina.

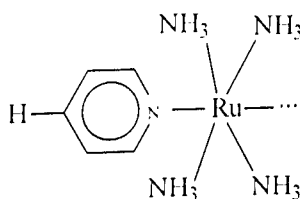


Figura 43: Efeito “neutro” pela ausência de substituinte no anel piridínico.

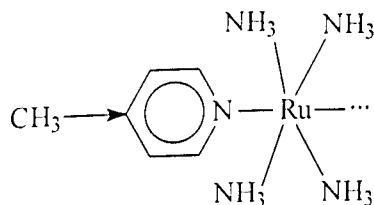


Figura 44: Efeito doador da metila sobre o anel piridínico.

Os efeitos apresentados nas Figura 41 a Figura 44 juntamente com a Tabela 13 podem ser sumarizados na Figura 45 onde nota-se que a ordem dos ligantes segue o aumento da capacidade π -aceptora e diminuição da capacidade σ -doadora, favorecendo a transferência de carga, e a estabilização do mais baixo estado de oxidação, ou seja, Ru(II) em relação ao Ru(III).

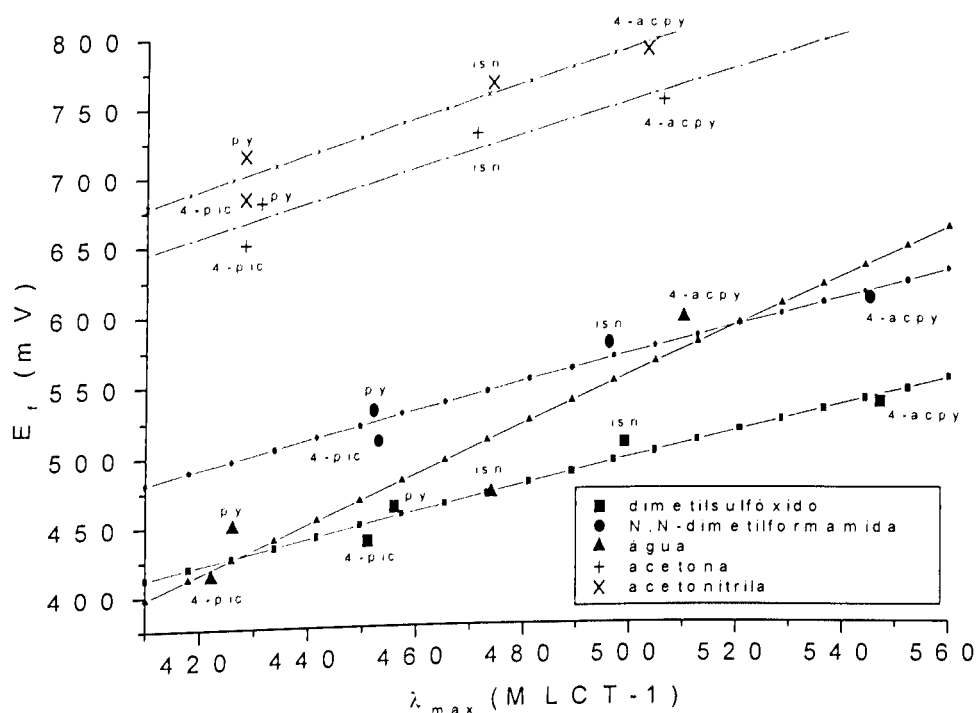


Figura 45: Correlação entre os comprimentos de onda máximo (TCML-1) e os potenciais formais (E_f)

Como ilustração, são mostrados os voltamogramas cíclicos do eletrólito hexafluorofosfato de amônio (Figura 46) e do monômero com isonicotinamida (Figura 47) aproximadamente na mesma faixa do eletrólito.

Em todos os voltamogramas cíclicos do eletrólito suporte nos vários solventes obteve-se os mesmos picos da Figura 46. No caso dos monômeros, nos vários solventes, a faixa de potenciais foi restringida entre $0,0 < E < 1,0$ V (Figura 48).

A Figura 48 mostra o monômero de isonicotinamida em várias velocidades. Para todos os compostos, foi observado apenas um pico de oxidação e um pico de redução de características reversíveis. Porém, para os compostos de coordenação em dimetilsulfóxido, os voltamogramas apresentaram alguns picos de oxidação com baixa resolução e que variam com a velocidade de varredura (características de processos

irreversíveis), os quais praticamente desaparecem em altas velocidades. Estas reações eletroquímicas (Figura 49) podem ser explicados com base na força da basicidade do solvente empregado (donor number de Gutmann¹²⁵ alto) que o torna capaz de substituir os ligantes piridínicos.

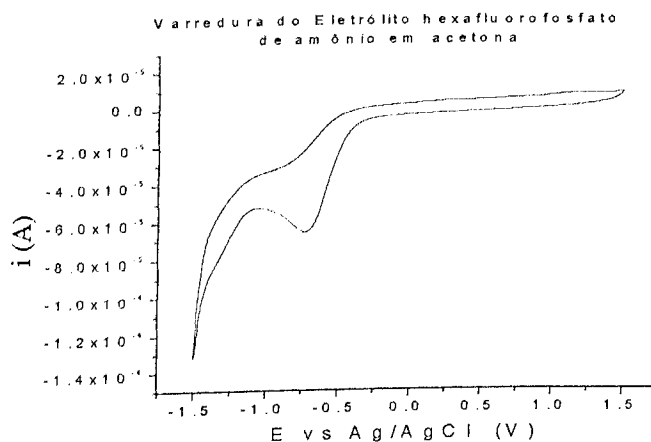


Figura 46: Voltamograma cíclico do eletrólito hexafluorofosfato de amônio em acetona, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

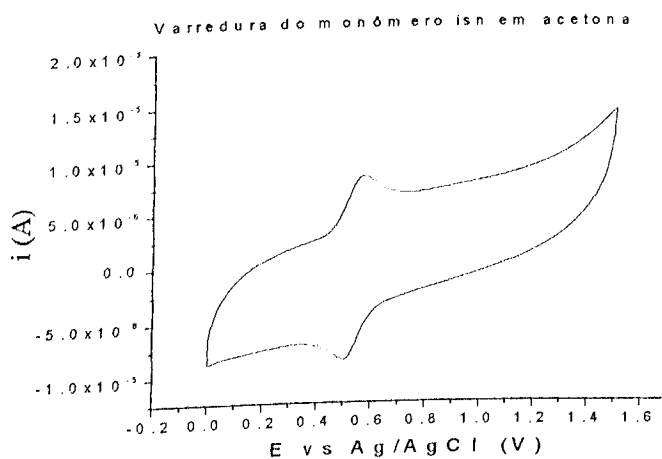


Figura 47: Voltamograma cíclico do monômero *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ em acetona, $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

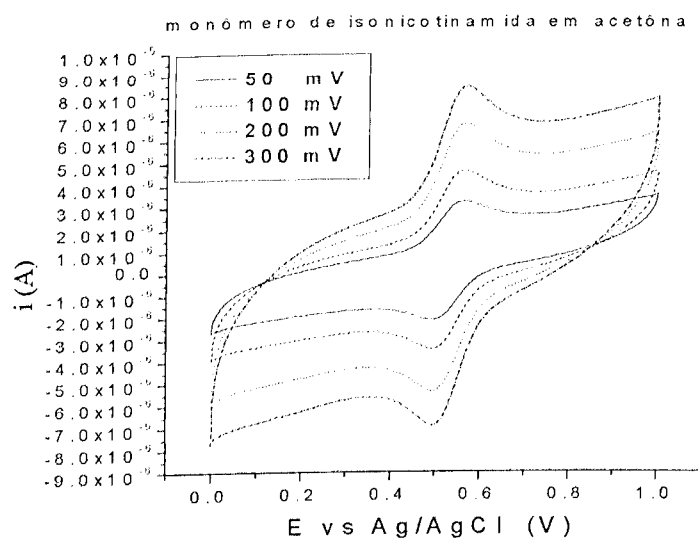


Figura 48: Voltamogramas cíclicos do monômero *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂ em acetona, 0,5 mmol.L⁻¹, em várias velocidades de varredura.

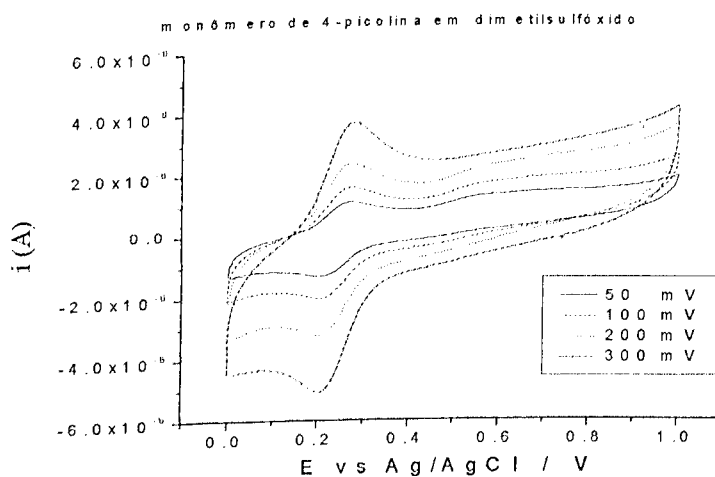


Figura 49: Voltamogramas cíclicos do monômero *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)](BF₄)₂ em dimetilsulfóxido, 0,5 mmol.L⁻¹, em várias velocidades de varredura.

IV.6.2 - Compostos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)

A Figura 50, mostra o voltamograma cíclico do eletrólito suporte (KCl) usado nas medidas. Os potenciais têm uma incerteza da ordem de 10 mV.

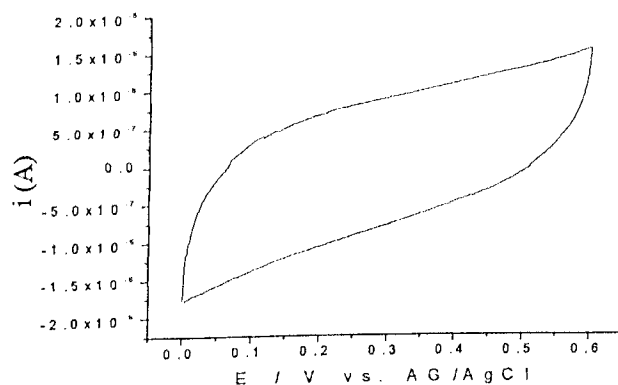


Figura 50: Voltamograma cíclico do eletrólito suporte KCl, em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹.

As Figura 51 e Figura 52 mostram os voltamogramas cíclicos das tríades sintetizadas. Nos voltamogramas, observa-se apenas um pico anódico e um pico catódico, referentes ao par Ru(II)/Ru(III), na mesma região observada para os monômeros de rutênio antes do acoplamento.

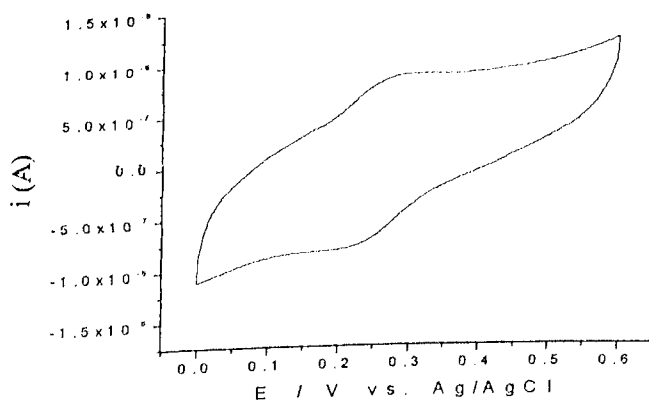


Figura 51: Voltamograma cíclico da solução de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃, 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ em KCl 0,1 mol.L⁻¹ (de 0,0 à 0,6 V).

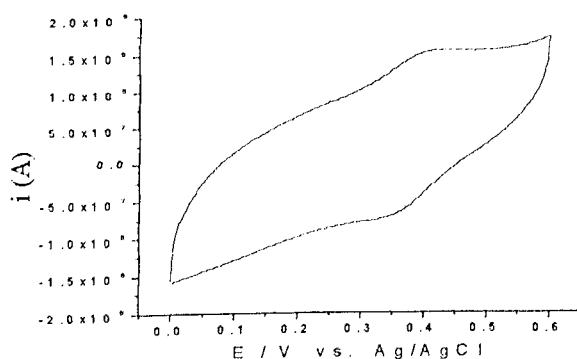


Figura 52: Voltamograma cíclico da solução de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃, 1,0 x10⁻⁴ mol.L⁻¹ em KCl 0,1 mol.L⁻¹ (de 0,0 à 0,6 V).

De modo geral, os dados de voltametria cíclica para os compostos tríades, se encaixam nos critérios de reversibilidade empregados^{129,130}, que dentro do erro experimental, independem da velocidade de varredura dos potenciais, indicando o primeiro critério de reversibilidade do sistema investigado.

A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (segundo critério de reversibilidade adotado) devem ser iguais a (59/n); onde n é o número de elétrons envolvidos no processo a 25 °C. Os valores obtidos para a supramolécula com o ligante 4-picolina foi de 56 mV, e para a tríade com o ligante 4-acetilpiridina foi de 62 mV.

Os valores observados para o potencial formal (E_f) dos compostos de coordenação (Tabela 14) variam de 449 a 581 mV vs. EPH¹³¹. Comparando-se estes valores¹⁰⁵, observou-se que tais dados seguem o mesmo comportamento dos monômeros de rutênio(II/III).

A Tabela 14 apresenta os valores do potencial formal (E_f) vs. EPH e λ_{max} (TCML-1) para os compostos de coordenação sintetizados.

Tabela 14: Comparação dos potenciais formal e banda de transferência de carga metal-ligante dos sistemas tríade em solução aquosa.

<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁺	TCML-1 (log ε)	E _f x EPH (mV)	<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ²⁺ E _f x EPH (mV)
L			
4-acpy	513 (4.01)	581	594
Isn*	478 (4.23)	480	470
py*	427 (4.30)	450	449
4-pic	423 (4.21)	449	413

*referência¹⁰⁵

Analisando-se a Tabela 14, nota-se que há uma diminuição no potencial formal (E_f), semelhante à diminuição da energia observada nos espectros eletrônicos dos monômeros. A medida que aumenta a capacidade aceptora de elétrons dos substituintes nos anéis aromáticos dos ligantes, menor é a energia da respectiva banda de TCML e maior o valor de E_f . Isto indica que a capacidade aceptora dos ligantes isonicotinamida e 4-acetilpiridina dos monômeros de rutênio não sofreram influência dos grupos carbonila pertencentes ao monômero de crômio. E como tendência geral, comparando-se os monômeros de rutênio com as tríades, houve um pequeno aumento no potencial formal de redução.

Para o monômero de crômio não se realizou esta análise, pois o composto é solúvel apenas em meio básico, o que compromete a observação do(s) pico(s) redox.

A voltametria cíclica em solvente não aquoso também não foi possível de serem feitas, pois as tríades e o monômero de crômio são pouco solúveis em tais solventes.

IV.7 - Efeitos de Ligantes

Chatt et al.¹³⁴, demonstraram que existe uma relação linear entre o potencial de oxidação ($E_{1/2}^{ox}$), medidos por voltametria cíclica, e a constante σ de Hammett para substituintes (X) nas posições META e PARA, no composto de coordenação $[Mo(N=N-C_6H_4X)(dte)_3]$ (dte = dimetiltiocarbamato). Ainda Chatt et al.¹³⁵ demonstraram que o efeito do ligante nas propriedades apresentadas pelo átomo metálico central, efeito este chamado pelos autores de constante ligante (P_L), é análogo ao da constante σ de Hammett para substituintes em compostos aromáticos. Como sítio ligante padrão piramidal de base quadrada de 16 elétrons, Ms , foi utilizado o $[Cr(CO)_5]$ que dá o composto de coordenação octaédrico de 18 elétrons $[Cr(CO)_5L]$ com uma larga variedade de ligantes L . O $E_{1/2}^{ox}$ de $[Cr(CO)_5L]$ é muito sensível à natureza de L e assim foi definida uma escala de constante ligante P_L de acordo com a equação:

$$P_L = E_{1/2}^{ox} [Cr(CO)_5L] - E_{1/2}^{ox} [Cr(CO)_6]$$

O orbital molecular ocupado de maior energia, HOMO, em um composto de coordenação envolvendo um metal de transição está relacionado ao $E_{1/2}^{ox}$ deste

composto. Existe base teórica para esta afirmação, por exemplo, Sarapu e Fenske¹³⁶ mostraram que a energia do HOMO dos compostos de coordenação $[\text{Mn}(\text{CO})_6-x(\text{CNPh})_x]^+$, ($x = 1-6$), calculados a partir de um método de aproximação de orbital molecular, correlacionam-se linearmente com os $E_{1/2}^{\text{ox}}$ experimentalmente determinados. Se isto é verdadeiro, então P_L representa a mudança na energia do H.O.M.O. de $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ quando um ligante CO é trocado por L. Se cada ligante produz a mesma mudança no valor de $E_{1/2}^{\text{ox}}$ na substituição do carbonil no $[\text{MsCO}]$, então o gráfico de $E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{MsL}]$ vs. $E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$ produz uma série de linhas paralelas correspondentes às várias entidades Ms. Contudo Chatt¹³⁷ obteve linhas não paralelas, sendo que cada linha pode ser representada pela equação linear:

$$E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{MsL}] = E_s + \beta P_L$$

Onde, E_s e β são constantes de sítio. E_s dá a medida (ou mede) a “riqueza” eletrônica do sítio Ms (sítio de coordenação). A energia do H.O.M.O. em uma série de compostos de coordenação octaédricos com camada completa, $[\text{MsL}]$, mostra a correlação com P_L desde que a influência de L em tais séries seja primariamente indutiva ou que a perturbação do H.O.M.O. por conjugação de orbitais de L varia numa forma regular com P_L . Assim E_s , é o valor de $E_{1/2}^{\text{ox}}$ quando o sítio é ocupado por um ligante padrão, CO, sendo uma medida da “riqueza” eletrônica do sítio. Quanto mais negativo E_s , mais eletronicamente rico é o sítio. O coeficiente β corresponde à inclinação da curva de $E_{1/2}^{\text{ox}}$ vs. P_L , sendo uma medida da facilidade de transmissão de efeitos eletrônicos do sítio de substituição para o H.O.M.O. no composto de coordenação, que é essencialmente uma medida da polarizabilidade do sítio. Quanto maior β , mais forte os efeitos de L são transmitidos ao H.O.M.O.. Pombeiro^{138,139} definiu novos parâmetros globais de ligantes, P_{nL} , sendo:

$$P_{nL} = E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{Cr}(\text{CO})_{6-n}\text{Ln}] - E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{Cr}(\text{CO})_6]$$

passando a expressão linear geral a:

$$E_{1/2}^{\text{ox}} [\text{MsL}_n] = E_s + \beta P_{nL}$$

Desta forma foi possível estender a aplicação dos parâmetros eletroquímicos anteriormente propostos para compostos de coordenação octaédricos de 18 elétrons com centro metálicos de 16 elétrons (piramidal de base quadrada), à composto de coordenação de 18 elétrons dos tipos $[\text{MsL}_n]$ com centros metálicos de 14 elétrons ($n=2$) ou de 12 elétrons (isômero facial) ($n=3$).

Por analogia, para os isômeros *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}']^{3-/2-}$ estudados adotou-se o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ como sítio padrão de 14 elétrons, Ms, sendo a constante ligante $P_{\text{LL}'}$ dada pela equação:

$$P_{\text{LL}'} = E_f [\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}']^{3-/2-} - E_f [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3-/2-}$$

A Figura 53 resume os cálculos dos compostos de coordenação de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]^{3-/2-}$ em diferentes solventes mostrando a relação de E_f $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]^{3-/2-}$ vs. P_L , pois adotou-se L' como bpa e L sendo 4-pic, py, isn e 4-acpy.

No gráfico, para um mesmo símbolo, na ordem do menor potencial para o maior, os ligantes L são: 4-picolina, piridina, isonicotinamida e 4-acetilpiridina, ou seja, observou-se que a seqüência de ligantes para a série é a mesma encontrada para a diminuição da basicidade obtida através dos dados de pKa.

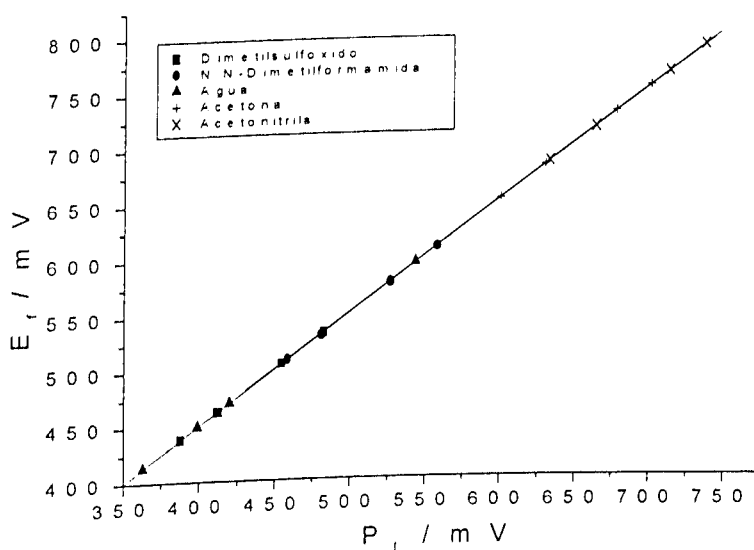


Figura 53: Gráfico do potencial formal de redução (E_f) vs. constante de ligante (P_L) dos compostos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}](\text{BF}_4)_2$.

O gráfico de $E_f [\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})\text{L}]^{3-/2-}$ vs. P_L (Figura 53) apresentou uma reta com β (inclinação) igual a 1 e E_s 50 mV. A constante de sítio E_s é o valor do E_f quando o sítio é ocupado por um ligante padrão, NH_3 . O E_f para cada composto de coordenação na série $[\text{MsLL}']$ pode ser representado pela equação linear:

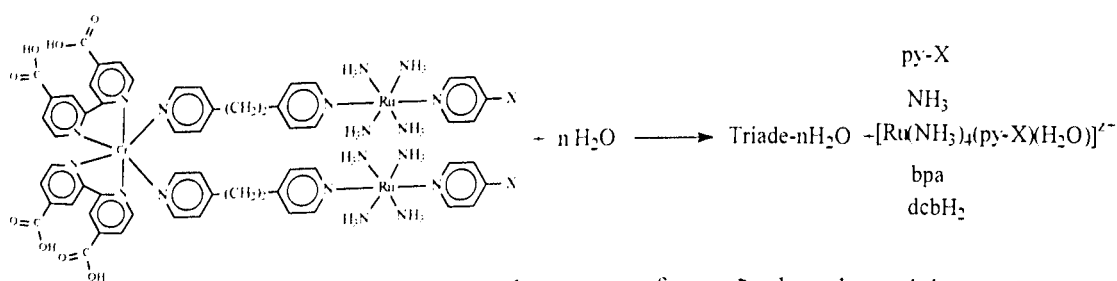
$$E_f [\text{MsLL}'] = 50 \text{ mV} + 1.P_L$$

Esses dados, incluindo a utilização de solventes não-aquosos, mostram que não existem variações nas constantes de sítio, ou seja, a riqueza eletrônica e a polarizabilidade do sítio Ms não são alteradas, contudo a utilização dos mesmos na previsão do potencial de novos compostos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}']^{3-/2-}$ seria difícil.

Na tentativa de estabelecer um paralelo para os sistemas polinucleares deparou-se com uma inviabilidade para tais estudos, onde não conseguiu-se definir um sítio, Ms , central ou mesmo um ligante padrão.

IV.8 - Estudos Fotoquímicos

Os estudos das reações de fotossustituição apresentaram apenas processos primários que de acordo com as possibilidades e características apresentadas dos possíveis produtos de fotólise (Figura 54), torna a análise espectrofotométrica da solução fotolisada muito difícil, assim esta análise tem um valor qualitativo. Um fator interessante foi que estas reações centraram-se no íon metálico de rutênio, que será discutido nos itens subsequentes. Assim, uma análise quantitativa dos produtos gerados restringiu-se apenas a quantidades dos ligantes L (4-pic, py, isn, 4-acpy ou bpa) ou NH_3 liberada. A quantidade do ligante L foi determinada por cromatografia de troca iônica e identificada por espectroscopia, e a amônia por potenciometria.



Considera-se um processo independente para a formação de cada espécie gerada.

Figura 54: Possíveis ligantes a serem substituídos na reação de fotólise, representação através de uma tríade.

IV.8.1 - Resultados das Actinometrias

Para as fotólises realizadas nos comprimentos de onda 313, 365 e 436 nm, utilizando o ferrioxalato de potássio como actinômetro, a média das intensidade de luz incidente (I_0^i) foram respectivamente, $1,96 \times 10^{-8}$; $1,28 \times 10^{-7}$ e $1,43 \times 10^{-7}$. Em termos de cálculos do rendimento quântico utilizou-se apenas os dois últimos valores, pois os compostos apresentaram atividade de fotossustituição nestes filtros.

Para os demais filtros (436; 481,2 e 519 nm) utilizando o sal de Reinecke como actinômetro a média das intensidade de luz foi da ordem de 10^{-7} . Ressalta-se que os cálculos para o filtro 436 nm os valores do rendimento quântico para ambos actinômetros são semelhantes e para os outros filtros não observou-se a fotorreação.

IV.8.2 - Fotólises com Acompanhamento Espectrofotométrico

As Figura 55 a Figura 58 mostram os acompanhamentos das fotólises, através das variações nos espectros de absorção em função do tempo de irradiação, para os monômeros de rutênio com os ligantes 4-picolina, piridina e isonicotinamida e para a triade com o ligante 4-picolina. Estes estudos determinaram a faixa de tempo que as amostras podiam ser fotolisadas.

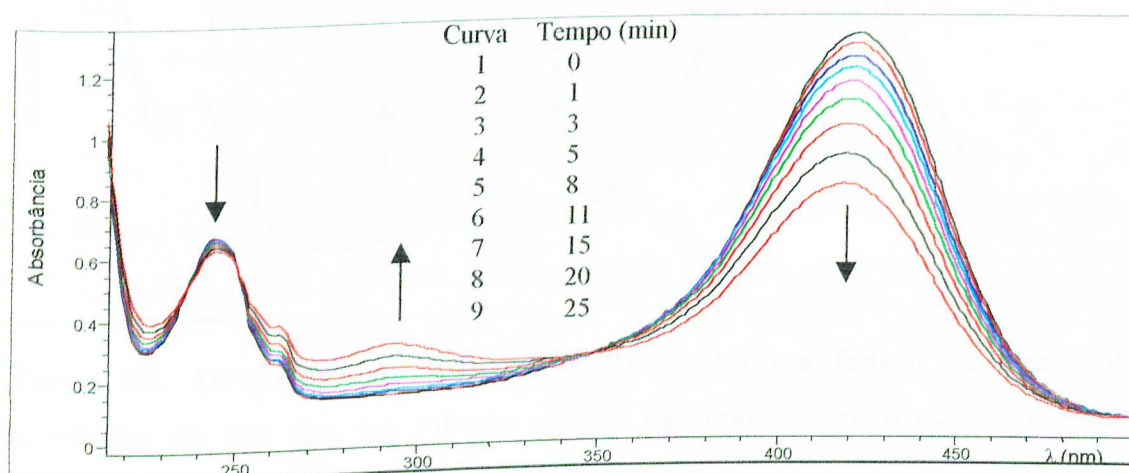


Figura 55: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})]^{2+}$.

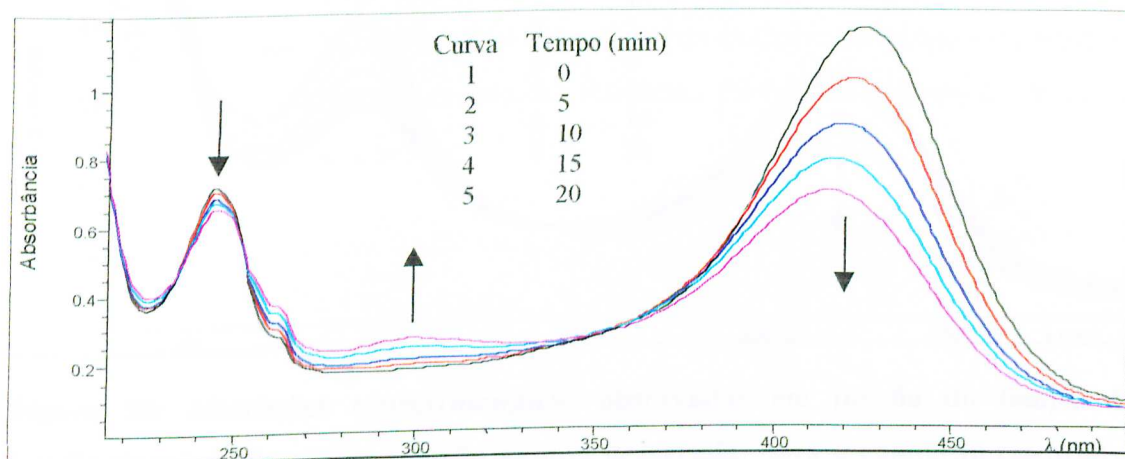


Figura 56: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})]^{2+}$.

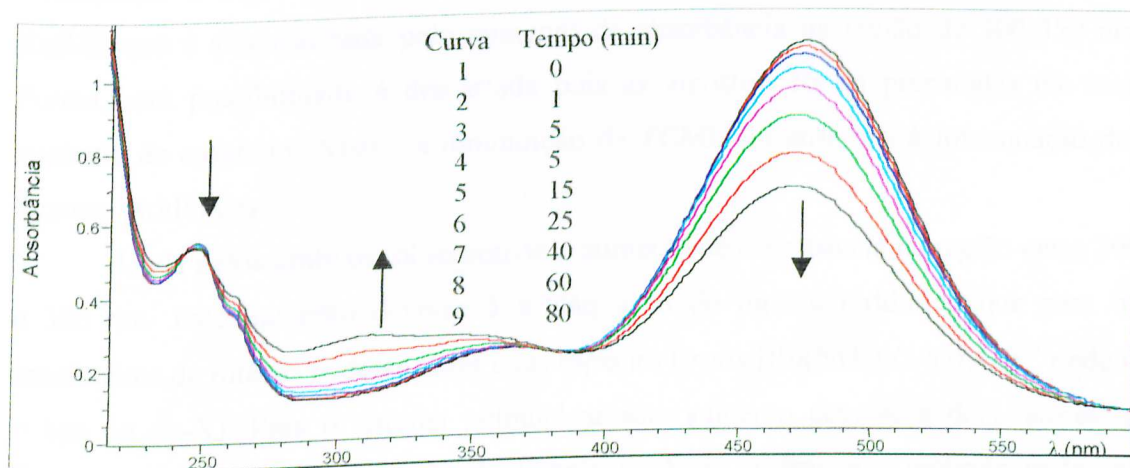


Figura 57: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})]^{2+}$.

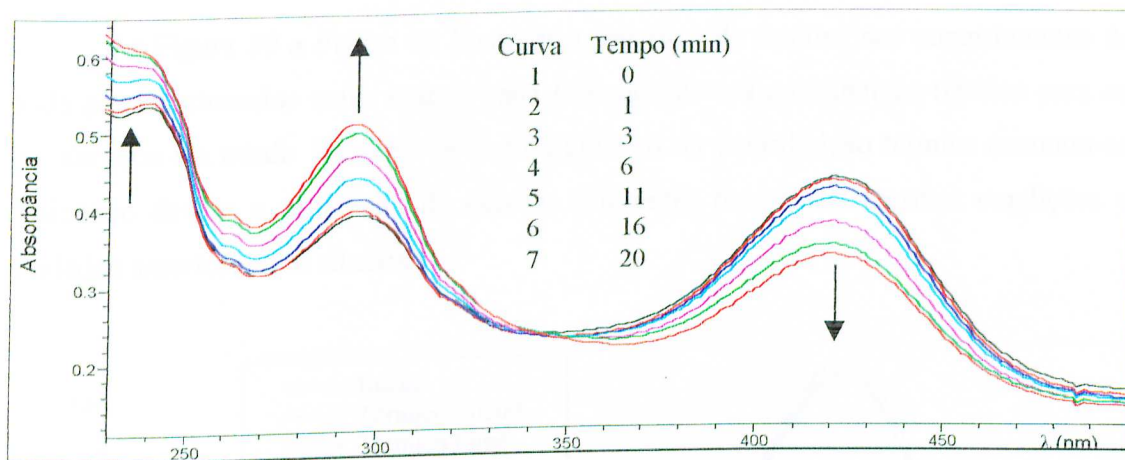


Figura 58: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]⁷⁺.

Pelos espectros observa-se que nestas condições, houve uma diminuição da banda de transferência de carga metal-ligante e em alguns casos um pequeno deslocamento. Esta diminuição pode ser atribuída a dois fatores, o primeiro refere-se a fotoaquação do ligante piridínico e/ou o segundo a fotooxidação da espécie de Ru(II) a Ru(III) que é acompanhada pelo aumento de absorbância na região de 300-350 nm. Porém, esta possibilidade é descartada pois as amostras foram preparadas em total ausência de oxigênio. Assim, a diminuição da TCML foi atribuída à fotoaquação dos ligantes piridínicos.

Ainda pelos gráficos, observou-se o aumento de absorbância na região entre 290 e 300 nm. Este aumento deve-se à fotoaquação do ligante piridínico que para os monômeros de rutênio pode-se obter duas espécies (*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(H₂O)]²⁺ onde L = bpa ou py-X). Para o sistema polinuclear este aumento deve-se a dois fatores: o primeiro ocorre pela fotoaquação do ligante py-X do rutênio e o segundo pode ser descrito pela alteração do estado de oxidação do par Cr(III)/Cr(II) como foi observado em sistemas de Fe-Cr¹¹⁵.

A contribuição das reações térmicas ao processo final é muito pequena e apresentaram-se dentro do erro experimental.

IV.8.3 - Resultados das Fotólises

As Figura 59 a Figura 65 ilustram o processo de fotólise nos comprimentos de onda pré selecionados antes e após cada fotoaquação e a contribuição térmica para os monômeros e a tríade. Ressalta-se que os gráficos da contribuição térmica encontra-se deslocado devido a utilização de cubetas diferentes porém nas mesmas condições e cuidados anteriormente citados.

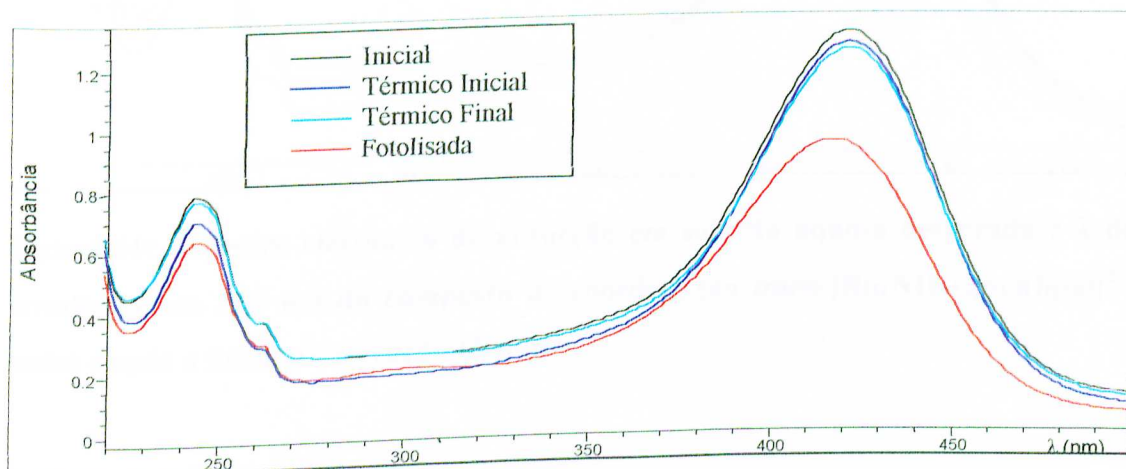


Figura 59: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação $trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)]^{2+}$, antes e após a fotólise e a reação térmica.

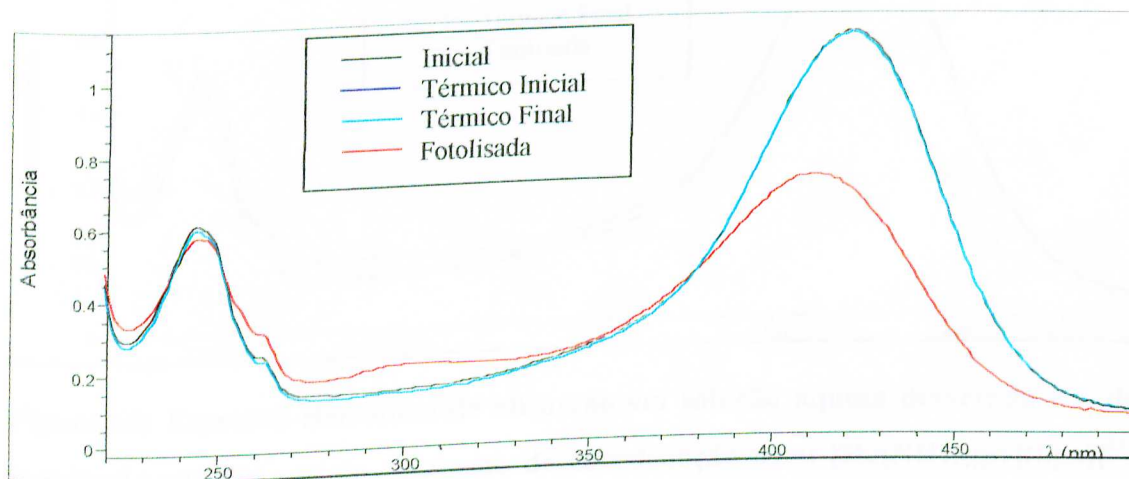


Figura 60: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 436 nm do composto de coordenação $trans-[Ru(NH_3)_4(4-pic)(bpa)]^{2+}$, antes e após a fotólise e a reação térmica.

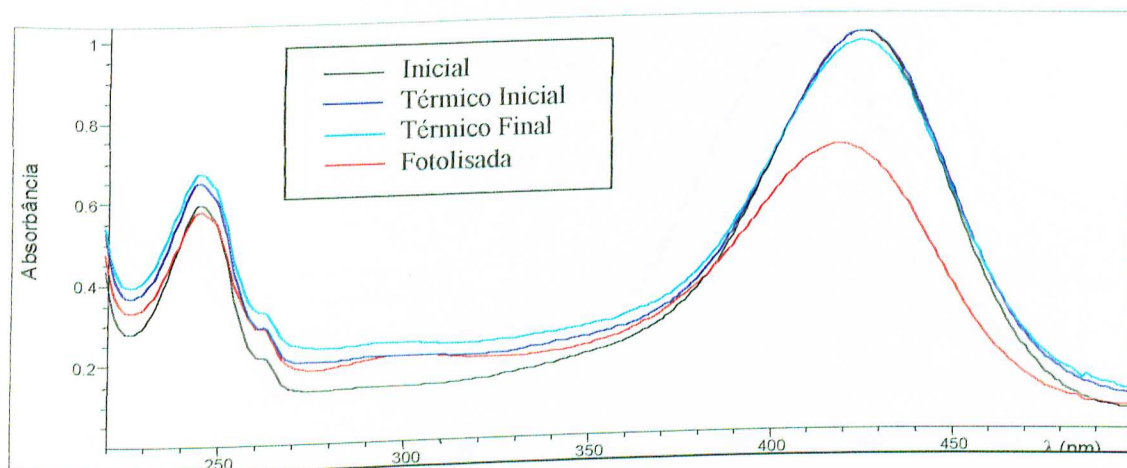


Figura 61: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})]^{2+}$, antes e após a fotólise e a reação térmica.

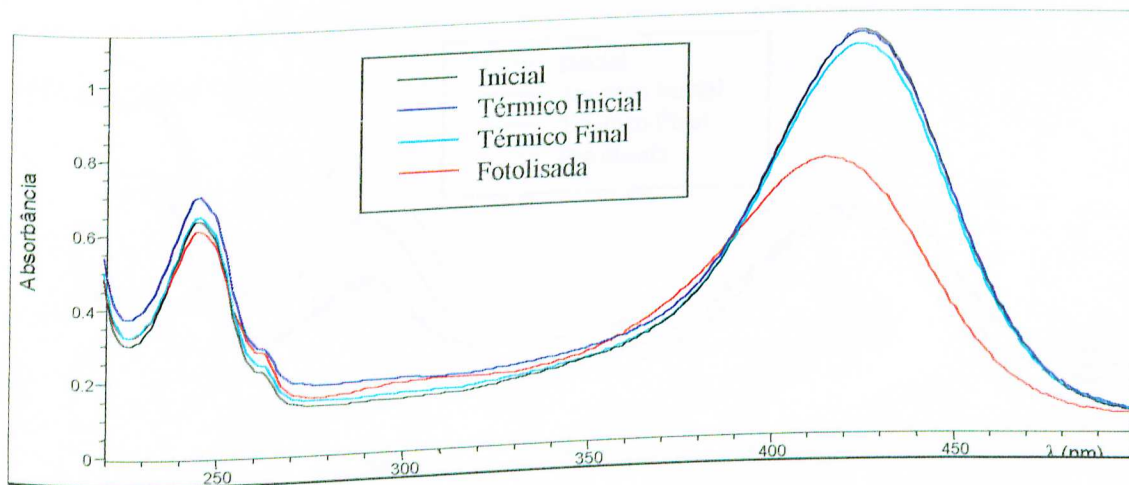


Figura 62: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 436 nm do composto de coordenação $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})]^{2+}$, antes e após a fotólise e a reação térmica.

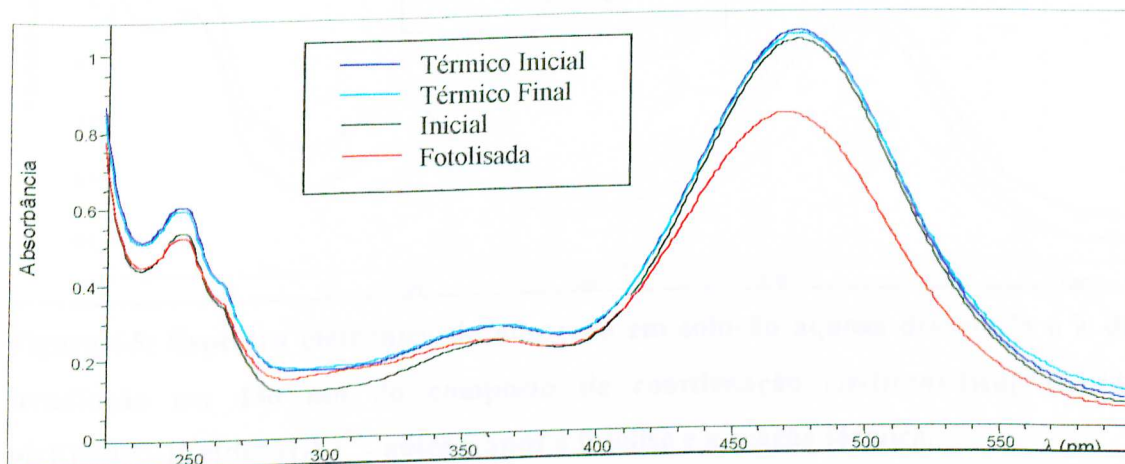


Figura 63: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})]^{2+}$, antes e após a fotólise e a reação térmica.

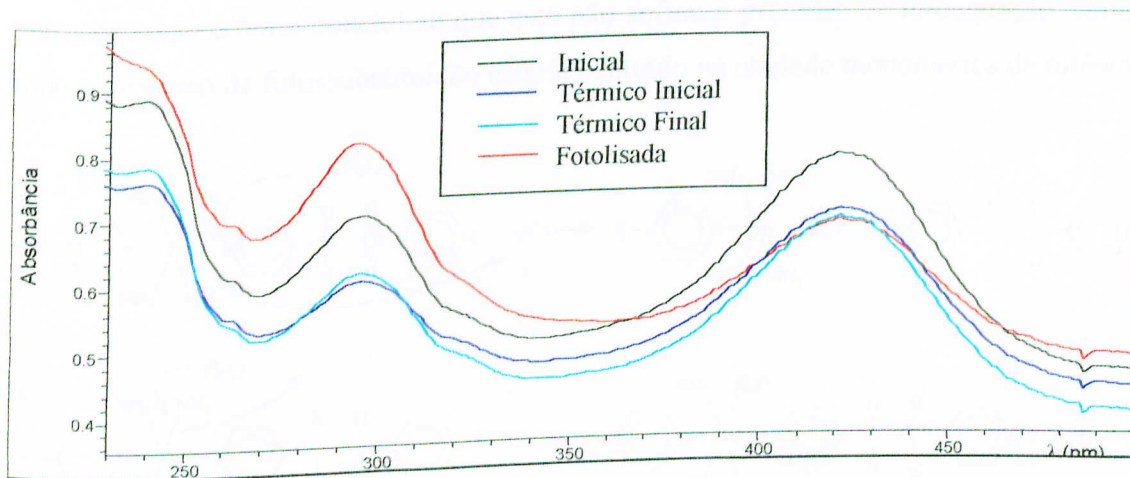


Figura 64: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 365 nm do composto de coordenação $cis\text{-}\{trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})]\}_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2]^{7+}$, antes e após a fotólise e a reação térmica.

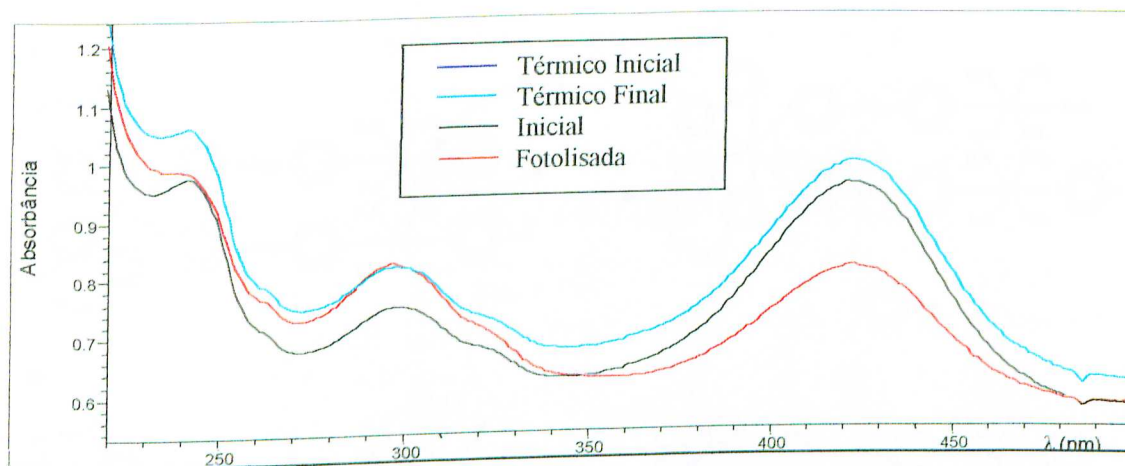


Figura 65: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa desaerada e λ de irradiação em 436 nm do composto de coordenação *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]⁷⁺, antes e após a fotólise e a reação térmica.

Com base nos resultados obtidos e pela boa definição dos pontos isobásticos pode-se observar três tipo de reações para os monômeros de rutênio (Figura 66) e dois para as tríades (Figura 67).

Para que ocorresse o processo de fotossustituição na unidade monomérica de crômio deveria acontecer a absorção de no mínimo dois fótons, o que deixaria de ser um processo primário, mas como não foi observada a descaracterização da banda pertencente ao crômio conclui-se que este não sofreu o processo de fotoaquação, assim todo o processo de fotossustituição estaria centrado na unidade monomérica de rutênio.

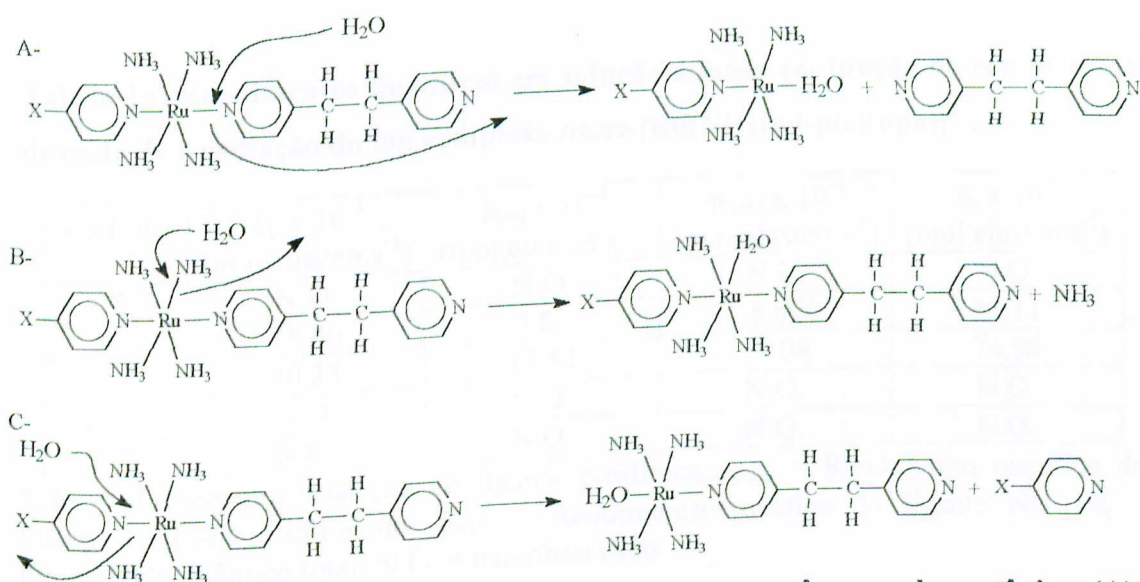


Figura 66: Possíveis fotorreações envolvendo o monômero de rutênio. (A) fotoaquação do bpa, (B) fotoaquação do NH₃ e (C) fotoaquação do ligante py-X.

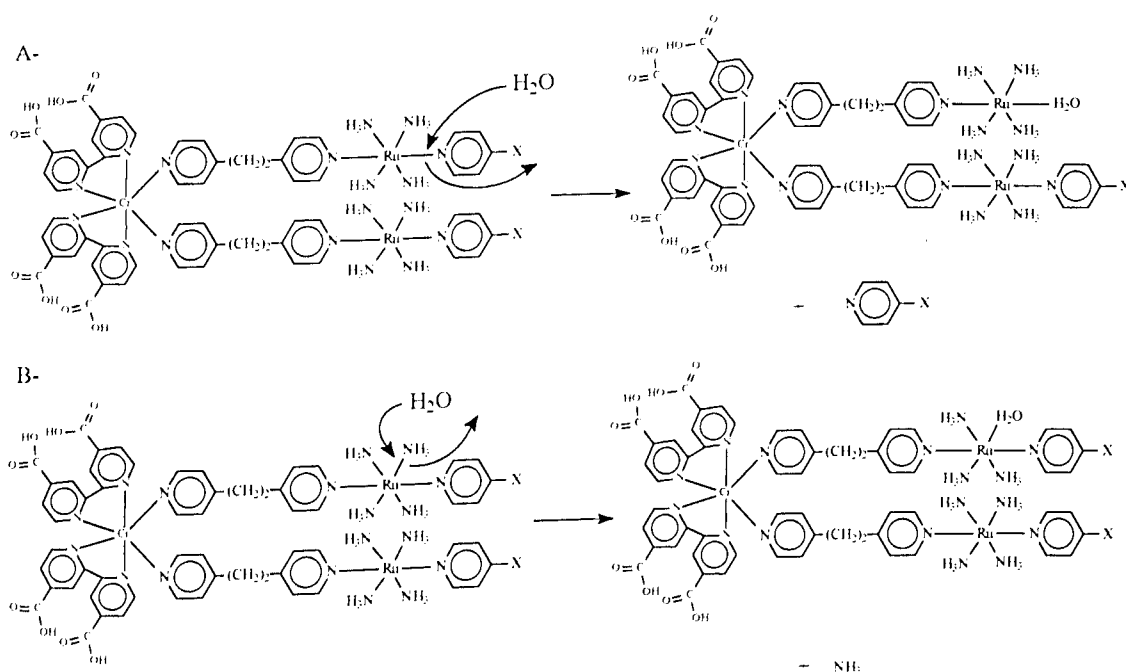


Figura 67: Possíveis fotorreações envolvendo a tríade. (A) fotoaquação do ligante py-X, (B) fotoaquação do NH_3 .

IV.8.4 - Rendimentos Quânticos

As Tabela 15 a Tabela 20 mostram os rendimentos quânticos obtidos no processo de fotoaquação.

Tabela 15: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{bpa})]^{2+}$.

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{bpa}} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{NH}_3} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_t \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)
313,5	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
365	18.40	3.82	8.89	31.11
436	40.33	17.54	17.08	74.96
481.2	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
519	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.

* ϕ_L = Rendimento quântico do ligante piridínico; ϕ_{bpa} = Rendimento quântico do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano; ϕ_{NH_3} = Rendimento quântico do ligante NH_3 ; ϕ_t = Rendimento quântico total; N.O. = não observado.

Tabela 16: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]²⁺.

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{bpa}} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{NH}_3} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_t \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)
313,5	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
365	8.23	6.91	1.21	16.35
436	18.26	22.74	23.11	64.11
481.2	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
519	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.

Tabela 17: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]²⁺.

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{bpa}} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{NH}_3} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_t \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)
313,5	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
365	7.40	3.20	4.15	14.75
436	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
481.2	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
519	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.

Tabela 18: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]²⁺.

λ_{irr} (nm)	ϕ_L (mol.einsten.s ⁻¹)	ϕ_{bpa} (mol.einsten.s ⁻¹)	ϕ_{NH_3} (mol.einsten.s ⁻¹)	ϕ_t (mol.einsten.s ⁻¹)
313,5	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
365	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
436	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
481.2	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.
519	N.O.	N.O.	N.O.	N.O.

Tabela 19: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]⁷⁺.

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_{\text{NH}_3} \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)	$\phi_t \times 10^{-4}$ (mol.einsten.s ⁻¹)
313.5	N.O.	N.O.	N.O.
365	6.60	1.78	8.38
436	14.59	9.67	24.25
481.2	N.O.	N.O.	N.O.
519	N.O.	N.O.	N.O.

Tabela 20: Rendimentos quânticos em solução aquosa em função do comprimento de onda de irradiação do íon complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]⁷⁺.

λ_{irr} (nm)	ϕ_L (mol.einsten.s ⁻¹)	ϕ_{NH_3} (mol.einsten.s ⁻¹)	ϕ_t (mol.einsten.s ⁻¹)
313,5	N.O.	N.O.	N.O.
365	N.O.	N.O.	N.O.
436	N.O.	N.O.	N.O.
481.2	N.O.	N.O.	N.O.
519	N.O.	N.O.	N.O.

As aminas de rutênio(II) com ligantes insaturados podem apresentar, em seu estado excitado, o TCML e o LF como os de energias mais baixa e comparáveis (supondo que LF situe-se 390 nm e encoberta pela TCML). O estado TCML do Ru(II) foi descrito como um centro de Ru(III) ligado a um radical iônico¹⁴⁰. O Ru(III) não é lábil quanto à fotossustituição, logo esta reação seria observada no íon Ru(II). Já para o estado excitado LF envolve a população do orbital σ^* que são dirigidos no eixo metal-ligante, o que pode levar à substituição por moléculas do solvente. As energias dos estados LF se tornam invariáveis pois espectroquimicamente as piridinas possuem a mesma força. Mas o estado TCML varia inclusive com a mudança do substituinte no anel piridínico. Assim, a mudança do ligante piridínico pode mudar a ordem energética entre os estados LF e TCML, e consequentemente as fotorreatividades dos compostos de coordenação serão diferentes. Este conceito foi definido como “tuning”¹⁴¹ e Malouf e Ford³³ classificaram estes compostos como “reativo” e “não reativo”.

Sendo que os “reativos” apresentam:

- a – rendimento quântico de fotossustituição relativamente grande ($0,1 \text{ mol.einstein}^{-1}$).
- b – rendimento quântico de fotossustituição independente do comprimento de onda de irradiação.
- c – comprimento de onda máximo da banda de transferência de carga $\leq 460 \text{ nm}$.

E os “não reativos”:

- a – rendimento quântico de fotossustituição relativamente pequeno (10^{-3} a $10^{-4} \text{ mol.einstein}^{-1}$).
- b – rendimento quântico de fotossustituição dependente do comprimento de onda de irradiação.
- c – comprimento de onda máximo da banda de transferência de carga $\geq 460 \text{ nm}$.

Ressalta-se que os compostos de coordenação “não reativos”, em geral, possuem grupos aceptores de elétrons como substituinte no anel piridínico, o que diminui as energias das bandas de transferência de carga.

Os diagramas apresentados na Figura 68 aplicam-se aos sistemas “reativos” e “não reativos” que podem ser utilizados para explicar a fotorreatividade das *trans*-tetraaminas de rutênio com ligantes piridínicos homo e heterodissubstituídos com reatividade baixa ou alta.

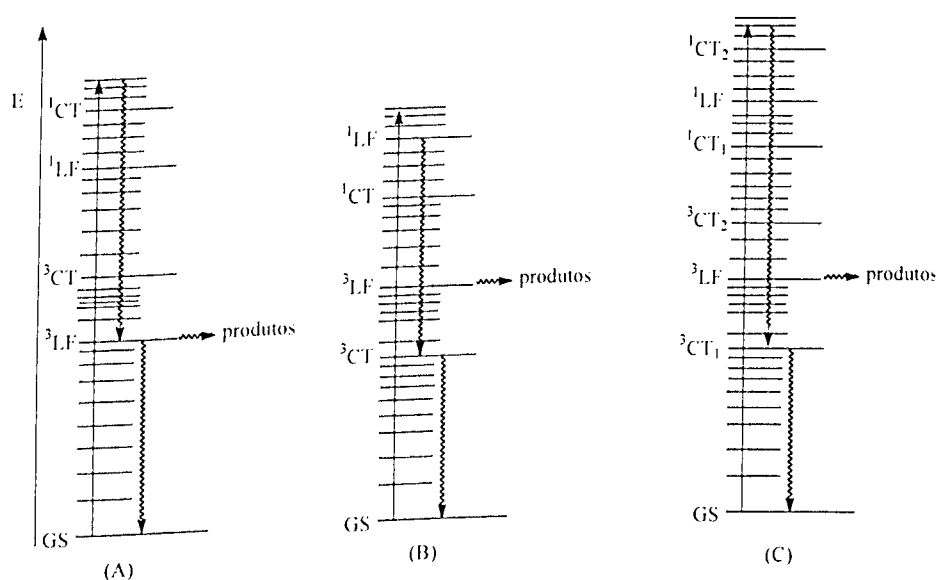


Figura 68: Diagramas de energia. (A) composto de coordenação “reativo” homo e heterodissubstituído, (B) composto de coordenação “não reativo” homodissubstituído, (C) composto de coordenação “não reativo” heterodissubstituído.

Os diagramas de Jaglonski^{31,111,140} representados na Figura 68 diferem na ordem energética dos estados excitados de menor energia (A para B e C) e o número de estados excitados (A e B para C). A Figura 68.A mostra um diagrama para um sistema “reativo” (LF é o estado excitado de mais baixa energia), onde uma excitação inicial para o estado TCML é seguida de uma desativação “eficiente” não radioativa (ic ou isc) para o estado LF de energia mais baixa de onde se obtém os produtos de aquação ou o composto de coordenação de partida. A Figura 68.B e C são diagramas para um composto de coordenação “não reativo” onde a excitação ao estado TCML é seguida de decaimento até o estado TCML de mais baixa energia (que não é lábil), competitivo com a desativação para o estado LF. Logo, há um menor rendimento quântico de aquação de produtos em comparação aos compostos de coordenação “reativos”.

De acordo com as Tabela 15 a Tabela 18 nota-se uma tendência geral da saída do ligante L (4-pic, py ou isn) ser preferencial à saída dos ligantes bpa e NH₃ e para a Tabela 19 (triade) observa-se a saída preferencial do ligante piridínico à do NH₃. A saída de um ligante piridínico a outro ligante é função da extensão da ligação reversa, ou seja, aquele que interagir mais fortemente através da ligação reversa será menos labilizado¹⁴². Todos os sistemas podem ser classificados como “não reativos” dado que os rendimentos quântico foram baixos, a fotossustituição ocorreu na região da suposta LF e somente a 4-picolina e a piridina não atendem a última classificação.

Comparando-se esta série de monômeros foi observada a mesma tendência encontrada para as pentaaminas¹⁴⁰, ou seja, os ligantes 4-picolina e piridina por apresentarem o ³LF com estado excitado de mais baixa energia tendem gerar mais produto de fotoaquação do que os compostos de coordenação que possuem isonicotinamida e 4-acetilpiridina (³TCML é o estado excitado de mais baixa energia). Estas observações também são válidas para os sistemas polinucleares.

Houve uma tendência geral em que a proporção de saída de ligante manteve-se fixa (dentro do erro experimental) tanto para cada composto quanto comparados entre si e independente do comprimento de onda de irradiação. Isso é uma forte evidência que as fotorreações acontecem a partir de um único estado excitado ou um conjunto de estados equilibrados de mesma configuração eletrônica.

Como observado para as pentaaminas¹⁴⁰ e *cis*-tetraaminas^{107,142}, as *trans*-tetraaminas e os sistemas polinucleares estudados possuem uma vasta aplicabilidade principalmente porque se consegue fortes evidências de que a reatividade provém de um único estado excitado.

V - CONCLUSÕES

Com pequenas alterações nos processos sintéticos verificamos melhoria nos rendimentos de síntese dos monômeros de rutênio, comprovados através das técnicas de espectroscopia ultravioleta e visível juntamente com análise de rutênio que os compostos sintetizados são monômeros de rutênio (II).

O aumento da donicidade do solvente, acarreta um aumento no comprimento de onda das bandas de TCML e diminuição do potencial formal dos compostos de coordenação $trans-[Ru(NH_3)_4(bpa)L]^{2+}$ (L = ligantes piridínicos), pois facilita a transferência de carga metal-ligante. O sítio metálico apresentou a mesma “riqueza” eletrônica e polarizabilidade em diversos solventes.

Através da caracterização espectroscópica do ligante (4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) e do monômero de crômio ($cis-[Cr(dcbH_2)_2Cl_2]Cl$) foi constatado sucesso em suas respectivas sínteses.

Os resultados apresentados mostraram que as tríades formadas a partir dos monômeros de rutênio e crômio, não sofreram mudanças significativas em relação aos monômeros iniciais.

Dentre as tríades sintetizadas, a tríade com ligante 4-acetilpiridina apresentou uma grande estabilidade, observada através de uma semana de refluxo, onde o composto ainda mostrou-se estável, pelo alto valor do potencial formal apresentado na voltametria cíclica e a banda de transferência de carga em menores energias e também a não decomposição das bandas frente à luz nos estudos fotoquímicos. Isto pode ser atribuído ao efeito aceptor de elétrons do grupo ligante.

Para a tríade com o ligante 4-picolina observou-se efeitos contrários: após 5 horas de refluxo o composto apresentava características de degradação, menor valor para o potencial formal e a banda de transferência de carga metal-ligante em maiores energias. Isto pode ser explicado pelo efeito doador de elétrons do grupo metila.

VI - Referências Bibliográficas

- ¹ (a) LEE, J.D. – *Química Inorgânica não tão concisa*; tradução da 5ª edição inglesa, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1999. (b) HUHEEY, J.E. – *Principles of Structure and Reactivity*. London: Harper e Row Pub. 1975. (c) COTTON, F.A.; WILKINSON, G. – *Advanced Inorganic Chemistry*. 4ª ed. New York. 1980.
- ² LEWIS, G.N. – *J. Franklin Inst.*; 226, 293; 1938.
- ³ PEARSON, R.G. – Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society* 85 (22): 3533-&. 1963.
- ⁴ NYHOLM, R.S.; TOBE, M.L. – The stabilization of oxidation states of the transition metals. *Advances In Inorganic Chemistry* 5: 1-40, 1963.
- ⁵ ALLEN, R.J.; FORD, P.C. – Kinetics of ruthenium(II) substitution reactions - reaction of aquopentaammineruthenium(II) with various pyridines and organonitriles. *Inorganic Chemistry* 11 (4): 679-&. 1972.
- ⁶ FORD, P.; RUDD, D.F.P.; GAUNDER, R.; TAUBE, H. – Synthesis and properties of pentaamminepyridineruthenium(2) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles. *Journal Of The American Chemical Society* 90 (5): 1187-&. 1968.
- ⁷ ALLEN, A.D.; SENOFF, C.V. – Nitrogenopentaammineruthenium(2) complexes. *Chemical Communications* (24): 621-&. 1965.
- ⁸ FORD, P.C.; KUEMPEL, J.R.; TAUBE, H. – Acid-catalyzed aquation of hexaammineruthenium(2) and pentaamminepyridineruthenium(2) complex ions. *Inorganic Chemistry* 7 (10): 1976-&. 1968.
- ⁹ FORD, P.C. – Properties and reactions of ruthenium(II) amine complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 5 (1): 75-&. 1970.
- ¹⁰ ENDICOTT, J.F.; TAUBE, H. – Oxidation-reduction reactions of complex amines of ruthenium(II)-(III). *Journal of the American Chemical Society* 84 (24): 4984-&. 1962.
- ¹¹ ENDICOTT, J.F.; TAUBE, H. – Studies on oxidation-reduction reactions of ruthenium amines. *Inorganic Chemistry* 4 (4): 437-&. 1965.
- ¹² CLARKE, R.E.; FORD, P.C. – Benzonitrile and acetonitrile complexes of ruthenium amines. *Inorganic Chemistry* 9 (2): 227-&. 1970.
- ¹³ GAUNDER, R.G.; TAUBE, H. – Reduction of complexes of pentaammineruthenium(III) with pyridine derivatives. *Inorganic Chemistry* 9 (12): 2627-&. 1970.
- ¹⁴ HOLMLIN, R.E.; STEMP, E.D.A.; BARTON, J.K. – Ru(phen)(2)dppz(2+) luminescence: Dependence on DNA sequences and groove-binding agents. *Inorganic Chemistry* 37 (1): 29-34, 1998.
- ¹⁵ LACERDA, E.P.S. – Avaliação da Atividade Antitumoral do *cis*-[RuCl₂(NH₃)₄]Cl sobre Linhagens Tumerais Humanas e de Camundongos. *Tese de Doutorado*. Programa de Pós-Graduação em Genética e Bioquímica, Uberlândia. 2003.
- ¹⁶ LEMES, G.D.F. – Utilização de compostos de coordenação de rutênio(II/III) como bactericidas. *Dissertação de Mestrado, em processo de defesa*, IQ-UFU, Uberlândia. 2004.
- ¹⁷ NAZEERUDDIN, M.K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRYBAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M. – Conversion of light to electricity by *cis*-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 115 (14): 6382-6390, 1993.

- ¹⁸ HEIMER, T.A.; BIGNOZZI, C.A.; MEYER, G.J. – Molecular-level photovoltaics - the electrooptical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium-dioxide. *Journal of Physical Chemistry* 97 (46): 11987-11994, **1993**.
- ¹⁹ BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. – The photophysical behavior of d(6) complexes having nearly isoenergetic MLCT and ligand localized excited states. *Coordination Chemistry Reviews* 171: 43-59, **1998**.
- ²⁰ NASR, C.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P.V. – Role of iodide in photoelectrochemical solar cells. Electron transfer between iodide ions and ruthenium polypyridyl complex anchored on nanocrystalline SiO₂ and SnO₂ films. *Journal Of Physical Chemistry B* 102 (25): 4944-4951, **1998**.
- ²¹ BAUMANN, F.; KAIM, W.; POSSE, M.G.; KATZ, N.E. – Spectroelectrochemistry of the multistep redox system {(μ-bpym)[Ru(NH₃)(4)](2)}(n+), n = 2-6, in a nonaqueous medium. *Inorganic Chemistry* 37 (4): 658-660, **1998**.
- ²² de PAULA, A.S.A.T.; MANN, B.E.; TFOUNI, E. – Properties and one-step synthesis of (2-acetylpyridine)tetraammineruthenium(II), [Ru-II(2-acpy)(NH₃)(4)](2+) and tetraammine(2-benzoylpyridine)ruthenium(II), [Ru-II(NH₃)(4)(2-bzpy)](2+) Redox potentials, UV-Vis and NMR spectra. *Polyhedron* 18 (15): 2017-2026, **1999**.
- ²³ BEZERRA, C.W.B.; da SILVA, S.C.; GAMBARDELLA, M.T.P.; SANTOS, R.H.A.; PLICAS, L.M.A.; TFOUNI, E.; FRANCO, D.W. – Water pi-donation in trans-tetraammineruthenium(II): Effect on coordinated-water properties induced by a trans NO ligand. *Inorganic Chemistry* 38 (25): 5660-5667, **1999**.
- ²⁴ ASSELBERGHS, I.; HOUBRECHTS, S.; PERSOONS, A.; COE, B.J.; HARRIS, J.A. – Hyper-Rayleigh scattering of trans-tetraammineruthenium(II) complexes. *Synthetic Metals* 124 (1): 205-207 Sp. Iss. SI. **2001**.
- ²⁵ TOGNILOLO, V.; da SILVA, R.S.; TEDESCO, A.C. – Photo-induced nitric oxide release from chlorobis(2,2'-bipyridine)nitrosylruthenium(II) in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta* 316 (1-2): 7-12, **2001**.
- ²⁶ ENDICOTT, J.F.; SCHLEGEL, H.B.; UDDIN, M.J.; SENIVERATNE, D.S. – MLCT excited states and charge delocalization in some ruthenium-ammine-polypyridyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 229 (1-2): 95-106, **2002**.
- ²⁷ FERREIRA, K.Q.; LUCCHESI, A.M.; da ROCHA, Z.N.; da SILVA, R.S. – Synthesis, characterization and kinetic studies of the cis-[RuCl₂(cyclen)](+) complex. *Inorganica Chimica Acta* 328: 147-151, **2002**.
- ²⁸ CARLOS, R.M.; FERRO, A.A.; SILVA, H.A.S.; GOMES, M.G.; BORGES, S.S.S.; FORD, P.C.; TFOUNI, E.; FRANCO, D.W. – Photochemical reactions of trans-[Ru(NH₃)(4)L(NO)](3+) complexes. *Inorganica Chimica Acta* 357 (5): 1381-1388, **2004**.
- ²⁹ TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; MCGARVEY, B.R.; FRANCO, D.W. – Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 236 (1-2): 57-69, **2003**.
- ³⁰ OLIVEIRA, F.D.; TOGNILOLO, V.; PUPO, T.T.; TEDESCO, A.C.; da SILVA, R.S. – Nitrosyl ruthenium complex as nitric oxide delivery agent: synthesis, characterization and photochemical properties. *Inorganic Chemistry Communications* 7 (2): 160-164, **2004**.
- ³¹ SIZOVA, O.V.; IVANOVA, N.; SIZOV, V.V.; ERSHOV, A.Y.; BARANOVSKI, V.I. – Substituents effect on the electronic structure, spectra and photochemistry

- of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Py-X})](2+)$ complexes. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2): 354-360, 2004.
- ³² MALOUF, G.; FORD, P.C. – Photochemical reaction pathways of ruthenium(II) complexes - evidence regarding reactive excited state(s) from metal-to-ligand charge-transfer excitation of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ and related complexes. *Journal of the American Chemical Society* 96 (2): 601-603, 1974.
- ³³ MALOUF, G.; FORD, P.C. – Photochemistry of ruthenium(II) ammine complexes, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})^{2+}$ - variation of systemic parameters to modify photochemical reactivities. *Journal Of The American Chemical Society* 99 (22): 7213-7220, 1977.
- ³⁴ BALZANI, V.; SCANDOLA, F. – *Supramolecular Photochemistry*; Ellis Horwood, Chichester, UK, 1991.
- ³⁵ CURTIS, J.C.; BERNSTEIN, J.S.; MEYER, T.J. – Directed, intramolecular electron-transfer in mixed-valence dimers. *Inorganic Chemistry* 24 (3): 385-397, 1985.
- ³⁶ UENO, A.; YOSHIMURA, H.; SAKA, R.; OSA, T. – Photocontrol of binding ability of capped cyclodextrin. *Journal of the American Chemical Society* 101 (10): 2779-2780, 1979.
- ³⁷ SHINKAI, S.; NAKAJI, T.; OGAWA, T.; SHIGEMATSU, K.; MANABE, O. – Photoresponsive crown ethers .2. photocontrol of ion extraction and ion-transport by a bis(crown ether) with a butterfly-like motion. *Journal of the American Chemical Society* 103 (1): 111-115, 1981.
- ³⁸ AZZELLINI, G.C. – Supramolecular effects in dendritic systems containing photoactive groups. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 72 (1): 33-37, 2000.
- ³⁹ ANDREWS, P.C.; HARDIE, M.J.; RASTON, C.L. – Supramolecular assemblies of globular main group cage species. *Coordination Chemistry Reviews* 189: 169-198, 1999.
- ⁴⁰ LEHN, J.-M. – *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinham, 1995.
- ⁴¹ ENDICOTT, J.F.; UDDIN, M.J. - Correlations of optical and thermal charge transfer. *Coordination Chemistry Reviews* 219: 687-712, 2001.
- ⁴² LEVER, A.B.P. – Electrochemical parametrization of metal-complex redox potentials, using the ruthenium(III) ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series. *Inorganic Chemistry* 29 (6): 1271-1285, 1990.
- ⁴³ GORELSKY, S.I.; KOTOV, V.Y.; LEVER, A.B.P. – Vertical ionization energies and electron affinities of ions in solution from outer-sphere charge transfer transition energies. *Inorganic Chemistry* 37 (18): 4584-4588, 1998.
- ⁴⁴ ROCHA, R.C.; TOMA, H.E. – Electron transfer in inorganic mixed-valence systems. *Quimica Nova* 25 (4): 624-638, 2002.
- ⁴⁵ CREUTZ, C.; TAUBE, H. – Binuclear complexes of ruthenium amines. *Journal of the American Chemical Society* 95 (4): 1086-1094, 1973.
- ⁴⁶ KLEVERLAAN, C.J.; INDELLI, M.T.; BIGNOZZI, C.A.; PAVANIN, L.A.; SCANDOLA, F.; HASSELMAN, G.M.; MEYER, G.J. – Stepwise charge separation in heterotriads. Binuclear Ru(II)-Rh(III) complexes on nanocrystalline titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society* 122 (12): 2840-2849, 2000.
- ⁴⁷ GARCIA, C.G.; IHA, N.Y.M.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A. – 4-Phenylpyridine as ancillary ligand in ruthenium(II) polypyridyl complexes for sensitization of n-

- type TiO₂ electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 115 (3): 239-242, 1998.
- ⁴⁸ GARCIA, C.G.; de LIMA, J.F.; IHA, N.Y.M. – Energy conversion: from the ligand field photochemistry to solar cells. *Coordination Chemistry Reviews* 196: 219-247, 2000.
- ⁴⁹ IHA, N.Y.M. – Supramolecular photochemistry and solar cells. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72 (1): 67-73, 2000.
- ⁵⁰ GUST, D.; MOORE, T.A.; MOORE, A.L.; MACPHERSON, A.N.; LOPEZ, A.; DEGRAZIANO, J.M.; GOUNI, I.; BITTERSMAH, E.; SEELY, G.R.; GAO, F.; NIEMAN, R.A.; MA, X.C.C.; DEMANCHE, L.J.; HUNG, S.C.; LUTTRULL, D.K.; LEE, S.J.; KERRIGAN, P.K. – Photoinduced electron and energy-transfer in molecular pentads. *Journal of the American Chemical Society* 115 (24): 11141-11152, 1993.
- ⁵¹ DEISENHOFER, J.; EPP, O.; MIKI, K.; HUBER, R.; MICHEL, H. – X-ray structure-analysis of a membrane-protein complex - electron-density map at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas-Viridis*. *Journal of Molecular Biology* 180 (2): 385-398, 1984.
- ⁵² CHANG, C.H.; TIEDE, D.; TANG, J.; SMITH, U.; NORRIS, J.; SCHIFFER, M. – Structure of *Rhodospseudomonas-Sphaeroides* R-26 reaction center. *FEBS Letters* 205 (1): 82-86, 1986.
- ⁵³ KUHLEBRANDT, W. – Photosynthesis - many wheels make light work. *Nature* 374 (6522): 497-498, 1995.
- ⁵⁴ KARRASCH, S.; BULLOUGH, P.A.; GHOSH, R. – The 8.5-Ångström projection map of the light-harvesting complex-I from *Rhodospirillum-Rubrum* reveals a ring composed of 16 subunits. *EMBO Journal* 14 (4): 631-638, 1995.
- ⁵⁵ WASIELEWSKI, M.R. – Photoinduced electron-transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. *Chemical Reviews* 92 (3): 435-461, 1992.
- ⁵⁶ HARRIMAN, A.; SAUVAGE, J.P. – Strategy for constructing photosynthetic models: Porphyrin-containing modules assembled around transition metals. *Chemical Society Reviews* 25 (1): 41-&, 1996.
- ⁵⁷ LIDDELL, P.A.; KUCIAUSKAS, D.; SUMIDA, J.P.; NASH, B.; NGUYEN, D.; MOORE, A.L.; MOORE, T.A.; GUST, D. – Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene-porphyrin-fullerene triad. *Journal of the American Chemical Society* 119 (6): 1400-1405, 1997.
- ⁵⁸ GILAT, S.L.; KAWAI, S.H.; LEHN, J.M. – Light-triggered electrical and optical switching devices. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (18): 1439-1442, 1993.
- ⁵⁹ CREDI, A.; BALZANI, V.; LANGFORD, S.J.; STODDART, J.F. – Logic operations at the molecular level. An XOR gate based on a molecular machine. *Journal Of The American Chemical Society* 119 (11): 2679-2681, 1997.
- ⁶⁰ HOPFIELD, J.J.; ONUCHIC, J.N.; BERATAN, D.N. – A molecular shift register based on electron-transfer. *Science* 241 (4867): 817-820, 1988.
- ⁶¹ de SILVA, A.P.; GUNARATNE, H.Q.N.; GUNNLAUGSSON, T.; HUXLEY, A.J.M.; MCCOY, C.P.; RADEMACHER, J.T.; RICE, T.E. – Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches. *Chemical Reviews* 97 (5): 1515-1566, 1997.
- ⁶² BALZANI, V.; GOMEZ-LOPEZ, M.; STODDART, J.F. – Molecular machines. *Accounts Of Chemical Research* 31 (7): 405-414, 1998.

- ⁶³ STAFFILANI, M.; BELSER, P.; de COLA, L.; HARTL, F. – Redox control of conformation and luminescence of a dinuclear ruthenium(II) complex with a bis-dipyridophenazine bridging ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry* (2): 335-339, **2002**.
- ⁶⁴ ENDICOTT, J.F.; MCNAMARA, P.G.; BURANDA, T.; MACATANGAY, A.V. – Electron transfer emission in simple transition metal donor-acceptor systems. *Coordination Chemistry Reviews* 208: 61-75, **2000**.
- ⁶⁵ TOMA, H.E. – Supramolecular chemistry and technology. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 72 (1): 5-25, **2000**.
- ⁶⁶ ARAKI, K.; TOMA, H.E. – Chemistry of supramolecular systems containing porphyrins and metal complexes. *Quimica Nova* 25 (6A): 962-975, **2002**.
- ⁶⁷ ROCHA, R.C.; TOMA, H.E. – Benzotriazolate-bridged ruthenium dinuclear and trinuclear complexes. *Polyhedron* 21 (21): 2089-2098, **2002**.
- ⁶⁸ SWAVEY, S.; BREWER, K.J. – Visible light induced photocleavage of DNA by a mixed-metal supramolecular complex: $[(bpy)(2)Ru(dpp)](2)RhCl_2(5+)$. *Inorganic Chemistry* 41 (24): 6196-6198, **2002**.
- ⁶⁹ SUN, W.F.; PATTON, T.H.; STULTZ, L.K.; CLAUDE, J.P. – Resonant third-order nonlinearities of tetrakis(2,2'-dipyridyl)diruthenium complexes. *Optics Communications* 218 (1-3): 189-194, **2003**.
- ⁷⁰ LIM, H.S.; BARCLAY, D.J.; ANSON, F.C. – Formal potentials and cyclic voltammetry of some ruthenium-ammine complexes. *Inorganic Chemistry* 11 (7): 1460-&, **1972**.
- ⁷¹ COLEMAN, G.N.; GESLER, J.W.; SHIRLEY, F.A.; KUEMPEL, J.R. – Rates of acid-hydrolysis and stabilities of ruthenium (II) pentaammine chloride and bromide complex ions. *Inorganic Chemistry* 12 (5): 1036-1038, **1973**.
- ⁷² RABEK, J. – Experiments and Method in Photochemistry and Photophysics. **1982**.
- ⁷³ CALVERT, J.G.; PITT JR., J.N. – Photochemistry. John Wiley, N.Y. **1966**.
- ⁷⁴ PARKER, C.A. – Photoluminescence of solutions. Elsevier Publishing Company, Amsterdam. **1968**.
- ⁷⁵ SIMONS, J.P. – Photochemistry and Spectroscopy. Wiley (interscience), London. **1971**.
- ⁷⁶ ADAMSON, A.W.; FLEISCHAUER, P.D. – Concepts of Inorganic Photochemistry. John Wiley, N.Y. **1975**.
- ⁷⁷ BARLTROP, J.A.; COYLE, J.D. – Principles of Photochemistry. John Wiley, N.Y. **1978**.
- ⁷⁸ NEUMANN, M.G.; QUINA, F.H. – Photochemistry in Brazil. *Quimica Nova* 25: 34-38 Suppl. 1, **2002**.
- ⁷⁹ SIGWART, C.; SPENCE, J.T. – Photochemical oxidation of nitrogenammineruthenium(2) compounds. *Journal of the American Chemical Society* 91 (14): 3991-&, **1969**.
- ⁸⁰ KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. – Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews* 177: 347-414, **1998**.
- ⁸¹ BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. – The photophysical behavior of d(6) complexes having nearly isoenergetic MLCT and ligand localized excited states. *Coordination Chemistry Reviews* 171: 43-59, **1998**.
- ⁸² BELLELLI, A.; BRUNORI, M.; BRZEZINSKI, P.; WILSON, M.T. – Photochemically induced electron transfer. *Methods* 24 (2): 139-152, **2001**.

- ⁸³ CAMERA, S.G.; TOMA, H.E. – Photophysical behavior of molecular dyads and triad comprising tris(bipyrazine)ruthenium(II), bis(bipyridine)chlororuthenium(II) and pentacyanoferrate(II) complexes. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry* 151 (1-3): 57-65, 2002.
- ⁸⁴ VAIDYANATHAN, V.G.; NAIR, B.U. – Synthesis, characterization and DNA binding studies of a ruthenium(II) complex. *Journal of Inorganic Biochemistry* 91 (2): 405-412, 2002.
- ⁸⁵ HARTL, F.; AARNTS, M.P.; NIEUWENHUIS, H.A.; van SLAGEREN, J. - Electrochemistry of different types of photoreactive ruthenium(II) dicarbonyl alpha-diimine complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 230 (1-2): 107-125, 2002.
- ⁸⁶ SHIROISHI, H.; SHOJI, T.; KANEKO, M. - Photoinduced charge separation at polymer-solution interface. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 187 (1): 47-54, 2002.
- ⁸⁷ KONNO, H.; ISHII, Y.; SAKAMOTO, K.; ISHITANI, O. – Synthesis, spectroscopic characterization, electrochemical and photochemical properties of ruthenium(II) polypyridyl complexes with a tertiary amine ligand. *Polyhedron* 21 (1): 61-68, 2002.
- ⁸⁸ TAI, W.P. – Photoelectrochemical properties of ruthenium dye-sensitized nanocrystalline SnO₂ : TiO₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 76 (1): 65-73, 2003.
- ⁸⁹ WILSON, G.J.; WILL, G.D. – Photocleavage of water with a photochemical heterosupramolecular assembly. *Current Applied Physics* 4 (2-4): 351-354, 2004.
- ⁹⁰ SHOJI, T.; KATAKURA, N.; MOCHIZUKI, N.; SHIROISHI, H.; KANEKO, M. – Quasi-solid medium for photoinduced charge separation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 161 (2-3): 119-124, 2004.
- ⁹¹ VOGEL, A.I. – *Química Orgânica. Análise Orgânica Qualitativa*. 3rd ed., Rio de Janeiro. Livros técnicos S/A. Vol.1. 1971.
- ⁹² PERRIN, D.; ARMAREGO, W.L.F. – *Purification of laboratory chemicals*. 3rd ed. Pergamon Press, New York. 1988.
- ⁹³ SHRIVER, D.F. – *The manipulation of air-sensitive compounds*. McGraw Hill, New York. 1969.
- ⁹⁴ BENTO, M.L.; TFOUNI, E. - Spectra, reduction potentials, and coordinated pyrazine basicities in the ruthenium(II) complexes *trans*-Ru(NH₃)₄LL'n+1. *Inorganic Chemistry* 27 (19): 3410-3413, 1988.
- ⁹⁵ PAVANIN, L.A.; GIESBRECHT, E.; TFOUNI, E. – Synthesis and properties of the ruthenium(II) complexes *cis*-Ru(NH₃)₄(isn)L₂⁺ - spectra and reduction potentials. *Inorganic Chemistry* 24 (25): 4444-4446, 1985.
- ⁹⁶ BENTO, M.L. – Contribuição ao estudo de algumas propriedades das *trans*-tetraaminas de rutênio(II) com ligantes aromáticos heterocíclicos nitrogenados. *Dissertação de Mestrados*. IQ – UNESP, Araraquara. 1985.
- ⁹⁷ COSTA, D.T. – Preparação dos monômeros de *trans*-tetraaminas de rutênio(II) com os ligantes: 1,2-bis(4-piridil)etano, piridina, 4-picolina, 4-acetilpiridina e isonicotinamida. *Monografia de Estágio Supervisionado*. IQ – UFU, Uberlândia. 2002.
- ⁹⁸ BOGGS, S.E.; CLARKE, R.E.; FORD, P.C. – Syntheses of *cis*- and *trans*-tetraamminedichlororuthenium(III) chloride. *Inorganica Chimica Acta* 247 (1): 129-130, 1996.

- ⁹⁹ ALLEN, A.D.; BOTTOM, L.E.F.; HARRIS, R.O.; REINSALU, V.P.; SENOFF, C.V. – Ruthenium complexes containing molecular nitrogen. *Journal of the American Chemical Society* 89 (22): 5595-&, 1967.
- ¹⁰⁰ ALLEN, A.D.; SENOFF, C.V. – Preparation and infrared spectra of some ammine complexes of ruthenium(2) and ruthenium(3). *Canadian Journal of Chemistry* 45 (12): 1337-&, 1967.
- ¹⁰¹ MARCHANT, J.A. – *M.A. Dissertation*. University of Califórnia, Santa Barbara. 1969.
- ¹⁰² ISIED, S.S.; TAUBE, H. – Rates of substitution in *cis* and *trans* ruthenium(II) aquotetraammines. *Inorganic Chemistry* 15 (12): 3070-3075, 1976.
- ¹⁰³ PAVANIN, L. A. – Projeto: Fotoquímica supramolecular: fotoindução eletrônica e transferência de energia em complexos metálicos polinucleares. *Relatório de Pós-Doutorado*. 1994.
- ¹⁰⁴ GARELLI, N.; VIERLING, P. – Synthesis of new amphiphilic perfluoroalkylated bipyridines. *Journal of Organic Chemistry* 57 (11): 3046-3051, 1992.
- ¹⁰⁵ dos SANTOS, W. B. – Síntese, Caracterização, Estudos Químicos e Fotoquímicos de Sistemas Supramoleculares. *Dissertação de Mestrado*, IQ-UFU. Uberlândia, 2001.
- ¹⁰⁶ NICHOLSON, R.S. – Semiempirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving product of electron transfer. *Analytical Chemistry* 38 (10): 1406-&, 1966.
- ¹⁰⁷ PAVANIN, L.A. – Estudos das *cis*-tetraaminas de rutênio(II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos. *Tese de Doutorado*, IQ-USP. São Paulo, 1988.
- ¹⁰⁸ SCHOFIELD, K. – *Hetero aromatic nitrogen compounds*. Plenum Press, New York, 1967.
- ¹⁰⁹ LEVER, F.M.; POWELL, A.R. – Ammine complexes of ruthenium. *Journal of the Chemical Society A -Inorganic Physical Theoretical* (10): 1477-&. 1969.
- ¹¹⁰ VOGT, Jr.L.H.; KOTZ, J.L.; WILBERLEY, S.E. – *Inorg. Chem.* 4, 1157. 1965.
- ¹¹¹ TFOUNI, E.; FORD, P.C. – Thermal and photo-chemical properties of some *trans*-disubstituted tetraammineruthenium(II) complexes of aromatic nitrogen-heterocycles, *trans*-Ru(NH₃)₄LL'n⁺. *Inorganic Chemistry* 19 (1): 72-76, 1980.
- ¹¹² HIRAYAMA, K. – *Handbook of ultraviolet and visible absorption spectra of organic compounds*. Plenum Press, New York. 1967.
- ¹¹³ JELLINEK, H.H.G.; URWIN, J.R. – Ultraviolet absorption spectra and dissociation constants of picolinic, isonicotinic acids and their amides. *Journal of Physical Chemistry* 58 (7): 548-550, 1954.
- ¹¹⁴ LEVER, A.B.P. – *Inorg. Electr. Specters*, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam. 1984.
- ¹¹⁵ LIMA, J. F. – Reatividade dos cianocomplexos de ferro(II) e de sistemas multicomponentes. *Tese de Doutorado*. IQ-USP, São Paulo. 1996.
- ¹¹⁶ SILVERSTEIN, R.M. – *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5^a ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro. 1994.
- ¹¹⁷ HARRIS, D.H. – *Espectrophotometry & Spectrofluorimetry: A practical*. Imprensa Oxford, IRL. 1987.
- ¹¹⁸ POUCHERT, C.J. – *The Aldrich library of infrared spectra*. Milwaukee, library of congress. 1981.
- ¹¹⁹ DODSWORTH, E.S.; LEVER, A.B.P. – Solvatochromism of non-polar complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 97: 271-284, 1990.

- ¹²⁰ NAULTY, R.H.; MCDONAGH, A.M.; WHITTALL, I.R.; CIFUENTES, M.P.; HUMPHREY, M.G.; HOUBRECHTS, S.; MAES, J.; PERSOONS, A.; HEATH, G.A.; HOCKLESS, D.C.R. – Organometallic complexes for nonlinear optics. 15. Molecular quadratic hyperpolarizabilities of trans-bis{bis(diphenylphosphino)methane}ruthenium sigma-aryl- and sigma-pyridyl-acetylides: X-ray crystal structure of trans-[Ru(2-C₆H₄CC₅H₃N-5-NO₂)Cl(dppm)(2)]. *Journal of Organometallic Chemistry* 563 (1-2): 137-146, 1998.
- ¹²¹ FARRELL, T.; MEYER-FRIEDRICHSEN, T.; MALESSA, M.; WITTENBURG, C.; HECK, J.; MANNING, A.R. – Synthesis and long wavelength hyper-Rayleigh scattering measurements of extended mu-vinylidene di-iron donor based organometallic merocyanines. *Journal of Organometallic Chemistry* 625 (1): 32-39, 2001.
- ¹²² MARDER, S.R.; PERRY, J.W. – Molecular materials for 2nd-order nonlinear-optical applications. *Advanced Materials* 5 (11): 804-815, 1993.
- ¹²³ XIA, A.B.; SELEGUE, J.P. – Highly polarized ruthenium alkynyls with nitrothienyl substituents. *Inorganica Chimica Acta* 334: 219-224, 2002.
- ¹²⁴ DODSWORTH, E.S.; LEVER, A.B.P. – Solvatochromism of dinuclear complexes: an alternative explanation. *Inorganic Chemistry* 29 (3): 499-503, 1990.
- ¹²⁵ (a) GUTMANN, V. – Solvent effects on reactivities of organometallic compounds. *Coordination Chemistry Reviews* 18 (2): 225-255, 1976. (b) GUTMANN, V. – Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. *Electrochimica Acta* 21 (9): 661-670, 1976.
- ¹²⁶ CURTIS, J.C.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T.J. – Hydrogen-bonding-induced solvatochromism in the charge-transfer transitions of ruthenium(II) and ruthenium(III) ammine complexes. *Inorganic Chemistry* 22 (2): 224-236, 1983.
- ¹²⁷ FILLAUT, J.L.; ANDRIES, J.; PERRUCHON, J. – Ruthenium-acetylide barbituric derivatives: evidence for H-bonding donor effects. *Inorganic Chemistry Communications* 5 (12): 1048-1051, 2002.
- ¹²⁸ LEVER, A.B.P.; MINOR, P.C. – Solvent dependence of phthalocyanine redox equilibria. *Advances In Molecular Relaxation And Interaction Processes* 18 (2): 115-126, 1980.
- ¹²⁹ BROWN, E.R.; LARGE, R.F. – *Cyclic Voltammetry, A.C. Polarography and Related Techniques of Chemistry in "Physical Methods of Chemistry – Electrochemical Methods"*, Wiley Interscience, NY; vol. I, II-A. 1971.
- ¹³⁰ NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. – Theory of stationary electrode polarography - single scan + cyclic methods applied to reversible irreversible + kinetic systems. *Analytical Chemistry* 36 (4): 706-&, 1964.
- ¹³¹ GOSSER, D.K. – *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Publishers, New York. 1994.
- ¹³² REICHARDT, R. – *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Publishers, New York. 1990.
- ¹³³ MATSUBARA, T.; FORD, P.C. – Some applications of cyclic voltammetry to reactions and properties of ruthenium ammine complexes - reduction potentials and rate studies. *Inorganic Chemistry* 15 (5): 1107-1110, 1976.
- ¹³⁴ BUTLER, G.; CHATT, J.; LEIGH, G.J.; PICKETT, C.J. – Structure-redox potential relations of metal-complexes .1. organo-diazenido-complexes of molybdenum - neighbouring-group influence on redox potential. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (1): 113-116, 1979.

- ¹³⁵ CHATT, J.; KAN, C.T.; LEIGH, G.J.; PICKETT, C.J.; STANLEY, D.R. – Transition-metal binding-sites and ligand parameters. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (10): 2032-2038, **1980**.
- ¹³⁶ SARAPU, A.C.; FENSKE, R.F. – Transition metal-isocyanide bond - approximate molecular-orbital study. *Inorganic Chemistry* 14 (2): 247-253, **1975**.
- ¹³⁷ CHATT, J. – Ligand effects. *Coordination Chemistry Reviews* 43 (MAY): 337-347, **1982**.
- ¹³⁸ POMBEIRO, A.J.L. – Preparation and redox properties of the complexes *trans*-[ReCO₂(dppe)₂]BF₄, *trans*-[Re-isocyanide-2(dppe)₂]BF₄ - estimate of the oxidation potential of octahedral 18-electron complexes with 14-electron square-planar metal centers and of related electrochemical parameters for derived 16-electron sites. *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* 103 (1): 95-103, **1985**.
- ¹³⁹ POMBEIRO, A.J.L. – *Portuguese Electrochimica Acta*. 3, 41-66. **1985**.
- ¹⁴⁰ WINKLER, J.R.; NETZEL, T.L.; CREUTZ, C.; SUTIN, N. – Direct observation of metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) excited-states of pentaammineruthenium(II) complexes. *Journal of the American Chemical Society* 109 (8): 2381-2392, **1987**.
- ¹⁴¹ CROSBY, G.A.; WATTS, R.J.; CARSTENS, D.H. – Inversion of excited states of transition-metal complexes. *Science* 170 (3963): 1195-&, **1970**.
- ¹⁴² PETERSEN, J.D.; WATTS, R.J.; FORD, P.C. – Photochemical and photophysical properties of rhodium(III) complexes - aquation and luminescence resulting from ligand-field excitation of pentaamminerhodium(III) complexes. Rh(NH₃)₅L₃⁺. *Journal of the American Chemical Society* 98 (11): 3188-3194, **1976**.

“..."

- Mas um dia nós também poderemos...

- Você vê, já começou.

“..."

Katsuhiro Otomo