



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

2011
541
5237/
TES/MEM

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS QUÍMICOS E FOTOQUÍMICOS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES

WAGNER BATISTA DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia –
UFU, para a obtenção do título de
Mestre em Química

2001

Av. João Naves de Ávila, 2160 – 38408-100 – Uberlândia – MG – Brasil – Fax: (34) 3239-4174
Email: cpgquimica@ufu.br

SISBI/UFU



1000204133



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

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS QUÍMICOS E FOTOQUÍMICOS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES

WAGNER BATISTA DOS SANTOS

LUIZ ALFREDO PAVANIN
ORIENTADOR

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia –
UFU, para a obtenção do título de
Mestre em Química

2001



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALUNO: WAGNER BATISTA DOS SANTOS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5991405-7

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS QUÍMICOS E FOTOQUÍMICOS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES”.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin

A Dissertação foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica, em 21 de maio de 2001, às 14:00 horas, com Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA

Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin

(Orientador-UFU)

Prof^a. Dr^a. Margarida Satiê Iamamoto

(UFU)

Prof. Dr. Elia Tfouni

(FFCLRP-USP)

Uberlândia, 21 de maio de 2001.

" Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para o seu próprio prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer"

Albert Einstein

Aos meus Pais **Jamil e Maria** e minha Irmã **Isabel**, que souberam, com paciência e amor, entender os momentos de mau humor, que compartilharam comigo os momentos felizes, e me incentivaram durante todos esses anos. Não teria chegado a lugar algum, se não fosse o amor e carinho que eles me deram .

Ao **Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin**, pela orientação segura,
profissionalismo, interesse, dedicação e amizade demonstrados ao
longo de todos esses anos de convivência.

AGRADEÇO

À **Profa. Dra. Maria Lúcia Bento**, pelo apoio, amizade e boa vontade demonstrados nas sugestões que muito me ajudaram.

Ao **Prof. Dr. Elia Tfouni**, alunos **Alessander, Fernanda, Fabiana, Kleber, Karina, Aline** e técnico **Zanatto** pela calorosa acolhida durante minha estada em seu laboratório em Ribeirão Preto.

Ao **Prof. Dr. Luís Antônio de Faria, Profa Dra. Iaico Dirce e Profa. Dra. Sandra Terezinha e Prof. Dr. Antônio Eduardo**, pelo empréstimo de alguns aparelhos de seus laboratórios que muito auxiliaram no término deste trabalho

Aos meus amigos: **Mirian**, pelas alegrias e apuros vividos no dia a dia, pelas conversas de fim de tarde, pela sua alegre presença e companhia. **Alessandra, Michelle, Sheila, Dayane, Adriana, Juvenal e Alexandre**, pela companhia nas viagens aos "congresso da vida", pela amizade e paciência nas intermináveis horas e horas e horas de estudo na graduação, pelo incentivo frente a situações adversas, pela farra da formatura. Ao **Prof. Carlos, Luciene, Luciana Addad, Delaine, "Karlás", Leonardo, Mário, Lillane, Elisangêla, Sebastião, Kleber, Malaquias** enfim, **todos** que muito contribuíram para que a vida se tornasse suportável e menos tristes nos momentos difíceis, compartilhando a perplexidade frente a um mundo cada vez mais caótico e desigual, ou simplesmente rindo nos momentos de descontração. A todos o meu sincero **muito Obrigado!**

Aos amigos do laboratório: **Wiss**, que embora não esteja mais neste laboratório, muito contribuiu para que esse projeto fosse adiante. **André** "casadinho" que com o seu jeito despreocupado e extraordinária memória musical, nos proporcionava, muita alegria e descontração. **Daniel** pela amizade, boa vontade e companhia na hora do almoço. A doce **Débora** pelas agradabilíssimas horas de conversa e deliciosos quitutes. **Sílvio**, pelo seu café e papo. Ao **Luiz Fernando** pelas convivência, companheirismo e trapalhadas vividas. Valeu!

À Secretária da PG **Isabel**, que sempre se mostrou prestativa e disposta a me ajudar sempre que precisei.

Aos funcionários do Instituto, **Borginho, Marilene, Buiate, Angela, Ivan e Flávio** que com boa vontade, sempre me atenderam.

Ao Instituto de Química da UFU.

À Capes, Fapemig e CNPq.

Aos professores, colegas e funcionários do instituto de química da UFU, a quem recorri durante a elaboração desta dissertação, o meu muito obrigado.

E em especial a vocês professores que gentilmente aceitaram fazer parte da banca examinadora deste trabalho

Resumo

A síntese e algumas propriedades de monômeros de rutênio do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]²⁺, onde L= piridina ou isonicotinamida e bpa = 1,2-bis(4-piridil)etano, monômeros do tipo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl, onde dcbH₂ = 4,4'- dicarboxi 2,2'- bipyridina e sistemas polinucleares do tipo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)Cl₃, são relatados.

Estes compostos apresentaram em seus espectros eletrônicos UV/Visível, bandas em ambas as regiões. As bandas de absorção dos monômeros na região do ultravioleta, são similares em intensidade e posição às observadas nos espectros dos ligantes livres, sendo 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 MLCT (bandas de transferência de carga metal-ligante), bastante intensas (ϵ variando de $1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). A banda mais intensa e de menor energia é denominada de MLCT-1, e a mais energética, porém de menor intensidade é denominada de MLCT-2. Normalmente, compostos semelhantes obtidos com ligantes bidentados, sem grupos substituintes, têm apresentado uma série de 3 bandas no espectro de absorção, porém o composto de crômio aqui relatados, apresentou uma série de duas bandas. As bandas observadas foram atribuídas a uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a transição d-d e as transições vibracionais dentro 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 MLCT (características dos monômeros de rutênio), d-d (característico do monômero de crômio) e IL (características das transições internas dos ligantes).

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

O estudo dos monômeros em vários solventes mostrou uma variação na energia das bandas de absorção (MLCT). Observou-se um aumento na energia das bandas com o aumento do número doador de Gutmann (DN). Quanto maior o aumento da donicidade do solvente maior o aumento da densidade eletrônica do grupo amínico e conseqüentemente maior é a transferência desse ligante para o centro metálico. O estudo realizado para os sistemas polinucleares foi

prejudicado pela dificuldade de solubilização das tríades, porém nos solventes em que o composto foi solúvel, observou-se o aumento na posição da banda com o aumento do DN.

Os espectros de infravermelho mostraram as diferenças entre os monômeros obtidos com o ligante piridina e isonicotinamida. O monômero com isonicotinamida apresentou um pico, na região de 1600 cm^{-1} , característico do grupo substituinte $-\text{CONH}_2$. Os espectros obtidos a partir das tríades, mostraram uma diferenciação na região de 3300 cm^{-1} , devido a presença do grupo $-\text{COOH}$, pertencente ao monômero de cromo. Outras possíveis diferenças que poderiam existir foram mascaradas pelos grupos carboxi ($-\text{COOH}$), que geram no espectro bandas muito largas.

Fotoquimicamente foram estudadas as reações de fotoquação para as tríades sintetizadas. Os compostos foram fotolisados em vários comprimentos de onda sendo os produtos das fótólises 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 some properties of monomers of ruthenium of the type *trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]²⁺, where L = pyridine or isonicotinamide and bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane monomers of chromium *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂] Cl, where dcbH₂ = 4,4'-dicarboxy - 2,2'-bipyridine and polinucleares systems of the type *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)Cl₃, are reported.

These compounds presented in electronic spectra UV-Visible, bands in both regions. The bands of absorption of the monomers in the ultraviolet region, are similar in intensity and observed position in the spectra corresponding individual ligands, being attributed the internal transitions $\pi - \pi^*$ (IL) of the ligands. In the region of the visible, the electronic spectra of the ruthenium monomers present one or two denominated bands of MLCT (metal-ligands charge transfer), quite intense (and varying of $1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). The most intense band and of smaller energy it is denominated of MLCT-1, and the more energetics, even so of smaller intensity it is denominated of MLCT-2. Usually, similar compositions obtained with bidentates ligands, without groups substitutes, it has been presenting a series of 3 bands in the absorption spectrum, even so the composed of chromium here reported, presented a series of two bands. The observed bands was attribute a co-excitement vibracional involving a joining inside between the transition d-d and the transitions vibracionais of the ligands. The polinuclear system formed starting from the chromium monomers and ruthenium, presented the same spectra characteristics of the monomers that gave it origin, with bands MLCT (characteristics of the ruthenium monomers), d-d (characteristic of the chromium monomer) and IL (characteristics of the internal transitions of the ligands).

The formal potentials of reduction E_f , for the ruthenium monomers and polinucleares systems was obtained by ciclic voltammetry in aqueous solution. The values of E_f , amplify the increase of the capacity acceptor and the capacity donor's of the ligantes pyridinics decrease, evidenced by the groups substitutes. The voltammograms obtained through the monomers suggests that just exists a type of present ruthenium. The results voltammetrycs obtained for the system polinucleares, also points for an increase of E_f , with the increase of the capacity acceptor of the ligande pyridinics.

The study of the compositions in several solvents showed for the monomers, a variation in the position of the absorption bands (MLCT). An increase was observed in the position of the bands with the increase of the number of Gutmann's donor (DN). As larger the

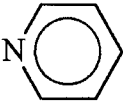
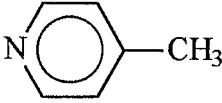
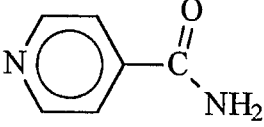
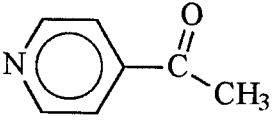
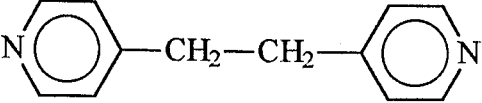
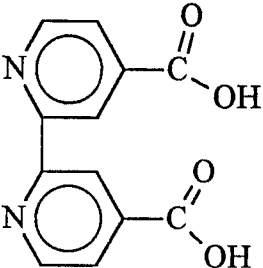
increase of the donicidade of the larger solvent the increase of the electronic density of the group aminico and consequently adult is the transfer of that ligand for the metal center. The study accomplished for the systems polinucleares was harmed by the difficult solubilization of the

compositions in the solvent, even so solvents in that the composition was soluble, it was observed increase it in the position of the band with the increase of DN.

The infrared spectra, showed the differences among the monômeros obtained with the ligand pyridine and isonicotinamide. The monomers of isonicotinamide presented peaks, in the characteristic of the group substituinte $-\text{CONH}_2$ region of 1600 cm^{-1} . The spectra obtained starting from the triades, showed a differentiation in the area of 3300 cm^{-1} , due to presence of the group $-\text{COOH}$, belonging to the chromium monomer. Other possible differentiations that could exist, they were masked by the groups carboxi ($-\text{COOH}$), that generate in the spectrum very wide bands.

Photochemistry was studied the photoaquation reactions for the synthesized triads. The compositions were photolized in several wave lengths being the products of the photolysis analyzed potentiometry (NH_3) and for ionic change (ligands pyridinics). According to the classification adopted by Malouf and Ford, the compositions were denominated as non reactions, due to the low obtained quantum revenue and the dependent reaction of the wave length.

Lista dos ligantes

Nome	Estrutura	Abreviações
Piridina		py
4-picolina		4-pic
Isonicotinamida		isn
4-acetilpiridina		4-acpy
1,2-bis(4-piridil)etano		bpa
4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina		dcbH ₂

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO	1
1.1 - Aspectos Gerais:	1
1.1.1 - Aspectos Gerais de Sistemas Supramoleculares	1
1.1.2 - Fotoquímica Supramolecular: Aspectos gerais	4
1.1.3 – Aspectos Gerais de Trabalhos com Ligantes Nitrogenados Mono e Bidentados Coordenado ao Rutênio.	7
1.1.3.1- Considerações sobre Caráter Duro e Mole	7
1.1.3.2– Aspectos Gerais da Química do Rutênio (II) e (III)	8
2- OBJETIVO	12
3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
3. 1- Preparação, Purificação	13
3.1.1 - Reagentes e Solventes utilizados:	13
3.1. 2 - Linha de Argônio	14
3.1. 3 - Solução de Perclorato de Crômio(III)	14
3.1. 4 - Amálgama de Zinco	15
3.1. 5 - Determinação do pKa do Ligante 1,2-bis(4-piridil)etano	15
3. 2 - Preparação dos Compostos de Rutênio	16
3.2. 1 - Síntese do Composto $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$	16
3.2. 2 - Síntese do Composto $trans-[Ru(NH_3)_4(HSO_3)_2]$	17
3.2. 3 - Síntese do Composto $trans-[Ru(NH_3)_4(SO_2)Cl]Cl$	17
3.2. 4 - Síntese do Composto $trans-[Ru(NH_3)_4(SO_4)(L)]Cl$	18
3.2. 5 - Síntese de Composto $trans-[Ru(NH_3)_4(L)(bpa)](BF_4)_2$, onde $L = py$ e isn	18
3. 3 - Síntese do complexo $[Cr(dcbH_2)_2Cl_2]Cl$	19

3. 4 - Síntese das triades <i>cis</i>-{<i>trans</i>-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃,	
onde L = py ou isn.....	19
3. 5 - Análise de Rutênio.....	20
3.5. 1 - <i>Oxidação</i>	20
3.5. 2 – <i>Microanálises</i>	20
3. 6 - Equipamentos e Técnicas Experimentais	20
3.6. 1- <i>Espectros de Absorção na Região do Visível e Ultravioleta</i>	20
3.6. 2- <i>Voltametria Cíclica</i>	21
3.6. 3- <i>Espectros no Infravermelho</i>	22
3.6. 4- <i>Estudos de Reações de Fotosubstituição</i>	23
3.6.4.1 - <i>Intensidade da Luz Incidente</i>	24
3.6.4.2 - <i>Síntese do Actinômetro Ferrioxalato de Potássio</i> [20].....	24
3.6.4. 3- <i>Procedimento para a Actinometria com Ferrioxalato de Potássio</i>	24
3.6.4 4 - <i>Cálculo da Intensidade da Luz (I₀ⁱ), Utilizando o Ferrioxalato de Potássio</i>	25
3.6.4.5 - <i>Recristalização do Sal de Reinecke</i> [20]	26
3.6.4.6 - <i>Procedimento para a Actinometria com o Sal de Reinecke</i> [20].	26
3.6.4.7 - <i>Calculo da Intensidade de Luz (I₀ⁱ), Utilizando o Sal de Reinecke</i>	27
3.6.4 8 - <i>Determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente</i>	27
3.6.4. 9 - <i>Procedimento para acompanhamento espectrofotométrico e fotólises</i>	28
3.6.4. 10– <i>Análise dos Produtos de Fotólise.</i>	29
3.6.4. 11 – <i>Procedimento para Separação dos Produtos das Fotólises por Cromatografia de Troca Iônica.</i>	29

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4. 1- Sínteses	31
4.1. 1- <i>Tetraaminas trans-[Ru(NH₃)₄LL']²⁺ em que L ≠ L'</i>	31
4.1. 2- <i>Composto de Crômio(III)</i>	32
4.1. 3- <i>Componentes Polinucleares os Compostos trans de Ru(II) e Cr(III)</i>	33
4. 2- Análise de Rutênio	33
4.2.1- <i>Oxidação</i>	33
4.2.2- <i>Microanálise</i>	34
4. 3 - Determinação do pKa do Ligante 1,2-bis(4-piridil)etano	36
4. 4 - Bandas na região do Ultravioleta	37
4. 5- Bandas na Região do Visível	40
4.5. 1- <i>Espectros dos Monômeros de Rutênio</i>	40
4.5. 2- <i>Espectro do Complexo de Crômio</i>	45
4.5. 3- <i>Espectros de Absorção das Triades</i>	46
4. 6- Voltametria Cíclica	50
4.6. 1- <i>Voltametria Cíclicas dos Monômeros de Rutênio</i>	50
4.6. 2 - <i>Voltametria Cíclicas dos Sistemas Supramoleculares (Triades)</i>	53
4. 7- Espectros em Diferentes Solventes	56
4. 8 - Espectros no Infravermelho	58
4. 9 - Estudo Fotoquímico	64
4.9. 1- <i>Reações de Fotosubstituição em Solução Aquosa</i>	64
4.9. 2 - <i>Resultado da Actinometria</i>	65
4.9. 3 - <i>Fotólises com Acompanhamento Espectrofotométrico</i>	65

4.9. 4 - Resultados das Fotólises.....	68
4.9.4. 1- Fotólises do Composto [cis-{trans-	
[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] (BF ₄) ₄ Cl ₃	68
4.9.4. 2- Fotólise do composto cis-{trans-	
[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂] (BF ₄) ₄ Cl ₃	70
4.9. 5- Análise dos produtos das fotólises do composto cis-{trans-[Ru(NH ₃) ₄ (L)	
(bpa)] ₂	71
5- CONCLUSÃO	75
6- TRABALHOS FUTUROS	76
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1: Possibilidades de ocorrência na formação de uma supramolécula..... 1

Figura 2: a) Sistema supramolecular; b) Constituintes do sistema supramolecular.....2

Figura 3: Representação dos processos fotoquímicos e fotofísicos (diagrama de Jablonski)..... 5

Figura 4: Diagrama de orbitais moleculares de uma transição octaédrica de um metal complexo.
centrada no metal----- (MC); transferência metal para o ligante —— (MLCT);
transferência ligante para o metal ----- (LMCT) e centrada no ligante ----- (LC).
..... 6

Figura 5: Processo de Back Donation, que ocorre entre o rutênio e ligantes nitrogenados..... 9

Figura 6: Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico de um processo reversível para o
calculado da razão processo anódico e catódico 21

Figura 7: Sistema utilizado nas medidas eletroquímicas 22

Figura 8: Esquema do sistema fotoquímico utilizado..... 24

Figura 9: Aparelhagem utilizada para desaerar as soluções a serem irradiadas..... 28

Figura 10: Estrutura dos Complexos. 35

Figura 11: Espectro de absorção qualitativo do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano não-protonado ... 36

Figura 12: Espectro de absorção qualitativo do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano protonado 36

Figura 13: Gráfico de pH x log [A₀ - A/A - A_f] para o equilíbrio L⁺ ⇌ L..... 37

Figura 14: Espectro qualitativo do ligante piridina 38

Figura 15: Espectro qualitativo do ligante isonicotinamida..... 38

Figura 16: Espectro qualitativo do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano 39

Figura 17: Espectro qualitativo do ligante 4, 4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina..... 39

Figura 18- Espectro eletrônico quantitativo do composto *trans*-[Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ em solução
aquosa concentração igual a 9,57 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. 40

Figura 19- Espectro eletrônico quantitativo do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂, em
solução aquosa concentração igual a 2,93 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. 41

Figura 20- Espectro eletrônico quantitativo do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂ em
solução aquosa concentração igual a 3.96 x10⁻⁵mol.L⁻¹. 42

Figura 21: Ângulo observado entre o grupo 4-acpy e a amônia 44

Figura 22: Influência dos grupos substituintes (acetil e amida) na simetria da molécula (pouca
simetria, presença da banda MLCT-2)..... 44

Figura 23: Influência dos grupos substituintes (metil) na simetria da molécula (alta simetria, ausência da banda MLCT-2).	44
Figura 24- Espectro eletrônico quantitativo do composto <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]Cl em solução aquosa basificada com concentração igual a $3,41 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	45
Figura 25: Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₃ (BF ₄) ₄	46
Figura 26: Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₃ (BF ₄) ₄	47
Figura 27- Espectro eletrônico quantitativo do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa, concentração igual a $3,41 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	47
Figura 28- Espectro eletrônico quantitativo do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa concentração igual a $3,30 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	48
Figura 29: Sobreposição dos espectros qualitativo: [.....] <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ [.....] <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ e [—] <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]Cl em solução aquosa.	48
Figura 30: Sobreposição dos espectros qualitativo: [.....] <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ [.....] <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ e [—] <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂]Cl em solução aquosa.	49
Figura 31: Voltamograma cíclico do eletrólito suporte KCl 0,1 mol L ⁻¹	50
Figura 32- Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ , $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹	51
Figura 33 - Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ , $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹	51
Figura 34: Efeito captor da carbonila muito alto, Potencial formal alto.	52
Figura 35: Efeito captor da carbonila médio, Potencial formal alto.	53
Figura 36: Ausência de grupos substituintes, sem efeito doador ou captor,	53
Figura 37: Voltamograma cíclico da solução de <i>cis</i> -(<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ , $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹	54
Figura 38: Voltamograma cíclico da solução de <i>cis</i> -(<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ , $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ em KCl 0,1 mol.L ⁻¹	55

Figura 39: Espectro de infravermelho qualitativo do composto	59
Figura 40: Espectro de infravermelho qualitativo do composto <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₂]Cl em KBr	61
Figura 41: Espectro de infravermelho qualitativo do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ {[Cr(dcbH ₂) ₂]} (BF ₄) ₄ Cl ₃ em KBr.....	61
Figura 42: Espectro de infravermelho qualitativo do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ {[Cr(dcbH ₂) ₂]} (BF ₄) ₄ Cl ₃ em KBr	62
Figura 43: Sobreposição dos espectros infravermelho do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ {[Cr(dcbH ₂) ₂]} (BF ₄) ₄ Cl ₃ e <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₂]Cl em KBr ...	62
Figura 44: Sobreposição dos espectros infravermelho do composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ {[Cr(dcbH ₂) ₂]} (BF ₄) ₄ Cl ₃ e <i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂]Cl ₂]Cl em KBr.....	63
Figura 45: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 313,5 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃	66
Figura 46: 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 (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃	66
Figura 47: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃	67
Figura 48: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 313.5 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃	67
Figura 49: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)	68
Figura 50: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)	69
Figura 51: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁷⁺ , antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)	69

Figura 52: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-
[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}⁷⁺, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar
(reação térmica) 70

Figura 53: diagrama de energia para um complexo a) reativo; b) não reativo..... 73

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1: Concentração de HCl e NaCl nas amostras do ligante	15
Tabela 2: Resultados de microanálise dos compostos sintetizados neste trabalho	34
Tabela 3: Propriedades espectroscópicas dos complexos <i>Trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ L (bpa)] ⁺² e análogos <i>Trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ LL'] ⁺² , e [Ru(NH ₃) ₅ L] ⁺² em solução aquosa.....	43
Tabela 4: Parâmetros espectrais em alguns complexos de cromo (III) em solução aquosa	46
Tabela 5: Dados espectroscópicos e log ϵ dos monômeros e do sistema final.....	49
Tabela 6: Correlação entre as bandas MLCT e o potencial formal	52
Tabela 7: Correlação entre as bandas MLCT e o potencial formal	56
Tabela 8: Valores de MLCT-1 e/ou MLCT-2 dos complexos de <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (bpa)L] ²⁺	57
Tabela 9: Comportamento do Composto <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃	58
Tabela 10: Picos característicos de outras tetraaminas de rutênio, sintetizadas com o ligante bpa	60
Tabela 11: Rendimento Quântico para reação de fotoaquação do <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa	71
Tabela 12: Rendimento Quântico para reação de fotoaquação do <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]}(BF ₄) ₄ Cl ₃ em solução aquosa.....	71

1- INTRODUÇÃO

1.1 - Aspectos Gerais:

1.1.1 - Aspectos Gerais de Sistemas Supramoleculares

Classes de componentes que apresentam interações eletrônicas entre si têm sido desenvolvidas com consideráveis detalhes nos chamados complexos polinucleares com metais de transição em diferentes estados de oxidação [1]. Esses sistemas, formados por duas ou mais unidades estáveis, constituem o que chamamos de 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 a manutenção ou o desaparecimento de algumas características encontradas nas unidades isoladas, bem como o aparecimento de propriedades diferentes das unidades individuais que a formaram, tornando-a uma espécie interessante de ser estudada [2, 3]. O sistema pode resumido na figura 1.

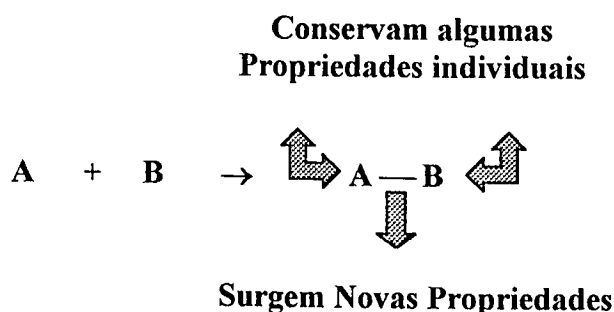


Figura 1: Possibilidades de ocorrência na formação de uma supramolécula.

O papel dos conectores nos sistemas ligados covalentemente não é simplesmente manter unidos os componentes de maneira estável, mas podem, se adequadamente escolhidos, determinar a organização espacial das várias partes da supramolécula e, em alguns casos, influir sobre o acoplamento eletrônico das unidades conectadas, condição esta freqüentemente necessária para que ocorram processos como transferência intersistemas (por exemplo transferência de elétrons ou energia) ou efeitos cooperativos (por exemplo complexação de outras espécies por dois ou mais componentes) [1].

1. BROWN, D.B.- *Mixed Valen. Comp.*, Ed. Reidel. 1980
2. BALZANI, V. and SCANDOLA, F. – *Supramol. Photoch.*, Horwood, Ed Cicester. 1991
3. AZZELLINI G. C. et al.- *An. Acad. Bras. de Ciên.*, 1: 72, 1999

A figura 2 ilustra um exemplo de sistema supramolecular e seus constituintes.

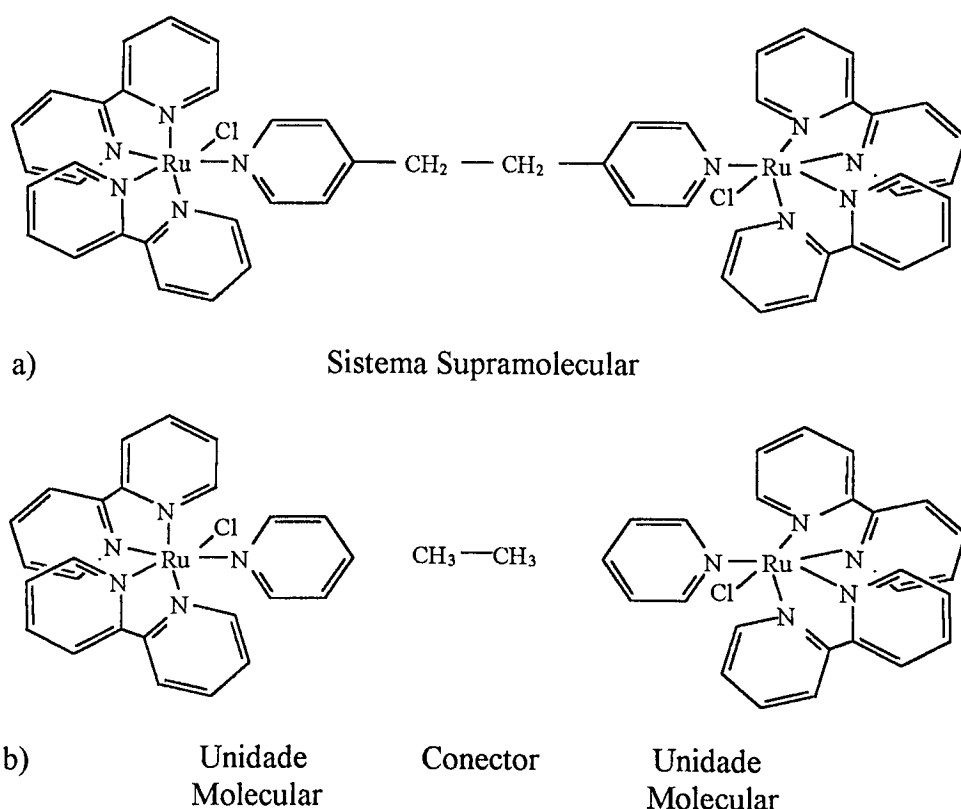


Figura 2: a) Sistema supramolecular; b) Constituintes do sistema supramolecular.

Nem todas as moléculas são formadas de unidades ligadas covalentemente. Existem, por exemplo, numerosos sistemas orgânicos supramoleculares constituídos de moléculas mantidas juntas por forças intermoleculares [4].

O estudo das propriedades físico-químicas dos componentes moleculares de uma supramolécula, isto é, estudo da projeção (estudo teórico do tipo de sistema supramolecular), e o estudo das propriedades dos sistemas, nos quais têm lugar processos de transferências de energia de excitação fotoinduzidos, têm sido alvo de inúmeras pesquisas [5-13].

4. CLOSS GL, MILLER JR., - *Science*, **240**: 440-447, 1988
5. PAVANIN, L.A.; KLEVERLAAN, C.J.; INDELLI, M.T.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. et al. - *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2840-2849, 2000.
6. BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. - *Cood. Chem. Rev.* **171**: 43-59, 1998.
7. ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A.; HEIMER, T.A.; CASTELLANO, F.N. and MEYER, G.J. - *Inorg. Chem.* **33**: 5741-5749, 1994.
8. IHA, N.Y.M.; et al. - *An. Acad. Bras. Ciên.* **1**: 72, 1999.
9. NAZEERUDDIN, M.K.; LISKA, P.; MOSER J.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL M. - *Helv. Chim. Acta* **73**: 1788-1803, 1990.
10. O'REGAN, B. and GRÄTZEL, M. - *Nature* **355**: 737-740, 1991.
11. PARKINSON, B.A. and SPITLER, M.T. - *Eletrochim. Acta* **37**, 943-948, 1992.
12. NAZEERUDDIN, M.K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL, M. - *J. Am. Chem. Soc.* **115**: 6382-6390, 1993.
13. HEIMER, T.A.; BIGNOZZI, C.A. and MEYER, G. J. - *J. Phys Chem.* **97**: 11987-11994, 1993.

Complexos obtidos a partir de metais com configuração eletrônica do tipo d^6 (Pt) coordenados a ligantes heterocíclicos nitrogenados [6] têm sido feitos. Entre eles, destaca-se aqueles em que ocorre processo de sensibilização, onde uma molécula eletronicamente excitada, adsorvida sobre um semicondutor [7], injeta elétrons na banda de condução do semicondutor, permitindo a ocorrência do processo fotoquímico ou fotocatalítico [7]. A possibilidade de converter energia luminosa em elétrica através desse processo tem sido objeto de intensa pesquisa experimental [8-16]. Esses estudos têm permitido clarear os processos fundamentais que formam a base da fotosensibilização, mas por cerca de vinte anos, a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos baseados em semicondutores sensibilizados permaneceram baixas, devido ao uso de eletrodos de pequena área superficial. Em anos mais recentes, foram feitos progressos notáveis graças sobretudo à introdução de eletrodos do tipo TiO_2 preparados a partir de suspensão coloidal depositada sobre o vidro condutor (revestido com platina) [9]. Uma fina camada de corante, constituído pela supramolécula, pode ser adsorvida por um filme de TiO_2 para obter um dispositivo sensível à luz visível. O desenvolvimento de células fotoeletroquímicas baseados em filmes de TiO_2 [9], unidas à síntese de sensibilizadores adequados [11, 15-16], tem permitido obter eficiência de conversão de luz em eletricidade da ordem de 7 – 12 %.

Dados de 1994 [17] revelaram que o consumo mundial de energia excede o nível de 6000 GW, com aumento considerável nos países em desenvolvimento, causando um agravamento na poluição ambiental. Daí surge a importância da busca de outras fontes alternativas de energia renováveis e que causem um dano mínimo à biosfera. Neste contexto, sistemas fotovoltaicos podem desempenhar um papel importante na geração de energia elétrica pela conversão luminosa.

6. BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. – *Cood. Chem. Rev.* **171**: 43-59, 1998.
7. ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A.; HEIMER, T.A.; CASTELLANO, F.N. and MEYER, G.J. – *Inorg. Chem.* **33**: 5741-5749, 1994.
8. IHA, N.Y.M.; et al. – *An. Acad. Bras. Ciên.* **1**: 72, 1999.
9. NAZEERUDDIN, M.K.; LISKA, P.; MOSER J.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL M. – *Helv. Chim. Acta* **73**: 1788-1803, 1990.
10. O'REGAN, B. and GRÄTZEL, M. – *Nature* **355**: 737-740, 1991.
11. PARKINSON, B.A. and SPITLER, M.T. – *Eletrochim. Acta* **37**, 943-948, 1992.
12. NAZEERUDDIN, M.K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL, M. – *J. Am. Chem. Soc.* **115**: 6382-6390, 1993.
13. HEIMER, T.A.; BIGNOZZI, C.A. and MEYER, G. J. – *J. Phys Chem.* **97**: 11987-11994, 1993.
14. HAGFELDT, S.E.; LINDQUIST, S.E. and GRÄTZEL, M. – *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell* **32**: 245-257, 1994.
15. BIGNOZZI, C.A.; ARGAZZI, R.; INDELLI, M.T. and SCANDOLA, F. – *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell*, **32**: 259-272, 1994.
16. BIGNOZZI, C.A. and ARGAZZI, R. – *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell* **32**: 229-244, 1994.
17. GRÄTZEL, M. – *Ren. Ener.* **5**: 118-133, 1994.

Essa nova tecnologia teve como precursor os sistemas encontrados no mundo biológico, que possuem várias estruturas supramoleculares, com centros reativos e sítios ativos, representando uma fonte contínua de inspiração nesse campo. Os sistemas naturais são capazes de realizar funções induzidas por luz, a nível molecular. Um exemplo notável deste fato foi mostrado pela elucidação do mecanismo de transferência de energia e de elétrons dos centros de reações fotosintéticas das bactérias *RpS. Viridis* e *Rb Sphaeróides*, para os quais as determinações da estrutura por raio-X foram de fundamental importância [18 -19].

1.1.2 - Fotoquímica Supramolecular: Aspectos gerais

A fotoquímica supramolecular é um campo novo e em rápido desenvolvimento. Em sistemas supramoleculares, produzidos artificialmente, os componentes moleculares estão ligados, oferecendo substancial vantagem mecanística para o estudo de processos de intercomponentes fotoinduzidos em relação aos processos bimoleculares análogos. Dados obtidos recentemente a partir dos estudos de "díades" covalentemente ligadas, mostram que estes sistemas propiciam algumas vantagens na compreensão de aspectos fundamentais nos processos eletrônicos e de transferência de energia [2, 4]. Estudos de fotoquímica de complexos de aminas de rutênio(II) datam desde 1970 [20, 21], e foi verificado, que irradiação com energia igual a transições na região do ultravioleta e visível de complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$, resultavam normalmente em reações, incluindo oxidação de Ru(II) a Ru(III) e aquação de um ou mais ligantes. Desde então, o interesse na fotoquímica de Ru(II) tem sido considerável [22], principalmente incentivado pela descoberta que estados excitados de certos compostos de Ru(II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos, podem sofrer tanto transferência de energia como transferência de carga, com um substrato adequado [5, 23]. Experimentos de fotoquímica podem ser esquematizados da seguinte forma:

2. BALZANI, V. and SCANDOLA, F. – *Supramol. Photoch.*, Horwood, Ed Cicester. 1991
4. CLOSS GL, MILLER JR., - *Science*, 240: 440-447, 1988
5. PAVANIN, L.A.; KLEVERLAAN, C.J.; INDELLI, M.T.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. et al. - *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2840-2849, 2000.
16. BIGNOZZI, C.A. and ARGAZZI, R. - *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell* 32: 229-244, 1994.
17. GRÄTZEL, M. – *Ren. Ener.* 5: 118-133, 1994.
18. DEISENHOFER, J; EPP, O.; MIKI, K.; HUBER, R. and MICHEL, H. - *J. Mol. Biol.* 180: 385-398, 1984.
19. BOXER, S.G.; GOLDSTEIN, R.A.; LOCKART, D.J.; MIDDENDORF, T.R. and TAKKIFF, L. - *J. Phys. Chem.* 93: 8280-8294, 1989.
20. RABEK, J. - *Exp. Meth. in Photch. and Photphysics* 937-962, 1982.
21. BALZANI, V.; CARASSITI, V. - *Photch of Coord. Comp.* 1970.
22. CARLOS, R.M.; NEUMANN, M.G. and TFOUNI, E. - *Inorg. Chem.* 35: 2229-2234, 1996.
23. GARCIA, G.C.; ILHA, N.Y.M.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A. - *J. Photoch. Photobio A: Chem.* 115: 239-242, 1998

► Uma espécie química que tenha recebido radiação luminosa, pode ser promovida a um estado excitado, dependendo da energia dos fótons de luz absorvidos.

► A energia adquirida pode ser dissipada química ou fisicamente, através dos seguintes processos:

- Conversão interna (IC) 1 e 2,
- Cruzamento intersistema (ISC) 3 e 4,
- Fluorescência (k_f) 5,
- Fosforescência (k_p) 6,
- Fluorescência com retardamento $3 \longrightarrow 6$,
- Reação Química 7 e 8,

O diagrama a seguir ilustra os processos fotoquímico e fotofísicos anteriormente mencionados (diagrama de Jablonski).

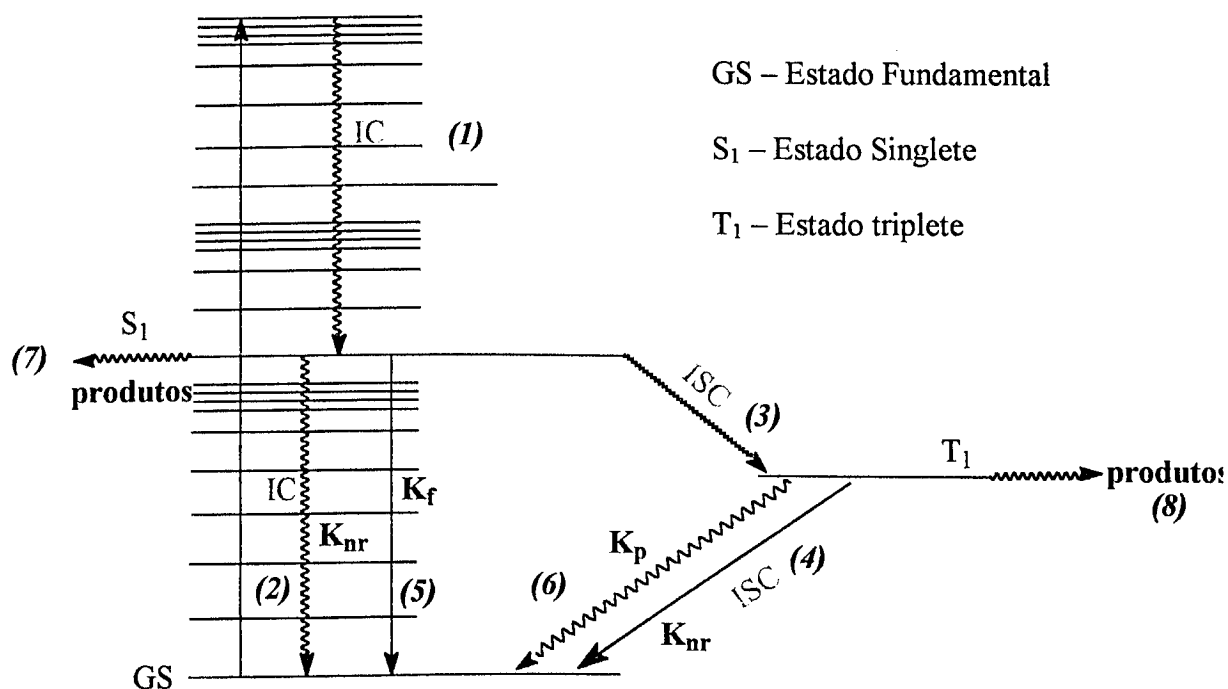


Figura 3: Representação dos processos fotoquímicos e fotofísicos (diagrama de Jablonski).

Para sistemas inorgânicos, a construção dos estados eletrônicos via configuração das descrições de orbitais moleculares, segue em algumas linhas gerais, a descrição no diagrama de Jablonski. O interessante na fotoquímica de moléculas tipicamente inorgânicas são as transições metálicas nos compostos de coordenação. Uma representação dos orbitais moleculares de complexos metálicos de campo octaédrico é mostrado na figura 4:

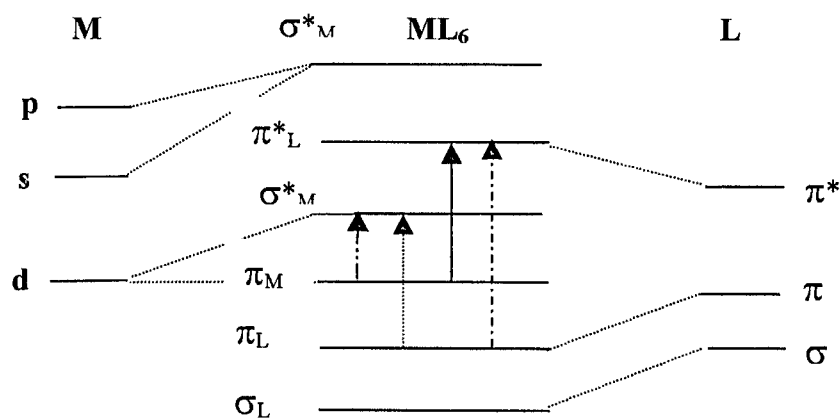


Figura 4: Diagrama de orbitais moleculares de uma transição octaédrica de um metal complexo. centrada no metal —····· (MC); transferência metal para o ligante ——— (MLCT); transferência ligante para o metal —····· (LMCT) e centrada no ligante —····· (LC).

Os vários orbitais moleculares podem ser classificados de acordo com as suas contribuições do orbital atômico predominante:

1. Ligante forte $\rightarrow$ orbital centrado no ligante (σ_L);
2. Ligante $\rightarrow$ orbital centrado no ligante (π_L);
3. Essencialmente ligante $\rightarrow$ centrado no metal π_M (t_{2g}) predominantemente orbitais d;
4. Antiligante $\rightarrow$ centrado no metal σ^*_M (e_g), predominantemente orbitais d;
5. Centrado no ligante $\rightarrow$ orbital antiligante π^*_L ;
6. Fortemente antiligante $\rightarrow$ orbital π^*_L centrado no metal;

A configuração eletrônica dos estados fundamentais de um complexo octaédrico de um íon metálico d^n , orbitais do tipo 1 e 2, estão completamente ocupados, enquanto que n elétrons ocupam os orbitais do tipo 3 e 4. A configuração do estado excitado pode ser obtida a partir do estado fundamental pela promoção de um elétron para um orbital molecular não ocupado. Em energias relativamente baixas, espera-se encontrar uma transição eletrônica do seguinte tipo:

- a) Centrada no metal (MC, freqüentemente indicada como d-d) transições do tipo $3 \rightarrow 4$;
- b) Centrada no ligante (LC, freqüentemente indicada como $\pi - \pi^*$), transições do tipo $2 \rightarrow 4$;
- c) Transições do ligante para o metal (LMCT), transições do tipo $2 \rightarrow 3$ ou $2 \rightarrow 4$;
- d) Transições do metal para o ligante (MLCT freqüentemente indicado como d - π^*), transições do tipo $3 \rightarrow 4$ ou $2 \rightarrow 4$.

1.1.3 – Aspectos Gerais de Trabalhos com Ligantes Nitrogenados Mono e Bidentados Coordenado ao Rutênio.

Nas três últimas décadas, os compostos de rutênio (II) e rutênio (III) tem sido alvo de inúmeras pesquisas. Trabalhos anteriores com complexos obtidos com esse metal coordenado a ligantes heterocíclicos nitrogenados [5, 11, 23], 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. Observamos que esses tipos de estudos não ficaram restritos à área de conversão de energia, mas abrangeram uma área muito vasta, envolvendo síntese e caracterização [3, 5 – 8], terapia fotodinâmica [24], dentre outros. Sobre esses pontos faremos alguns breves comentários sobre a composição e a química do rutênio com o intuito de familiarizar o leitor não acostumado com o rutênio e a sua química.

1.1.3.1- Considerações sobre Caráter Duro e Mole

Inicialmente os compostos de coordenação foram classificados em ácidos ou bases, conforme a sua atuação como receptores (íons metálicos centrais), ou como doadores de pares eletrônicos (ligantes) [25]. Nem sempre, podemos classificar um íon metálico no esquema ácido-base [26, 27, 28], devido a complexidade existente entre as interações eletrônicas nos compostos de coordenação. Pearson [29], propôs um critério baseado na natureza da ligação entre as espécies que formam o par ácido base:

- (a) Aquelas que apresentam uma grande afinidade pelo próton e tem normalmente pequena polarizabilidade (bases duras);
- (b) Aquelas que apresentam comportamento oposto (bases moles).

-
3. AZZELLINI G. C. et al. - *An. Acad. Bras. de Ciên.*, **1**: 72, 1999
 5. PAVANIN, L.A.; KLEVERLAAN, C.J.; INDELLI, M.T.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. et al. - *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2840-2849, 2000.
 6. BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. - *Cood. Chem. Rer.* **171**: 43-59, 1998.
 7. ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A.; HEIMER, T.A.; CASTELLANO, F.N. and MEYER, G.J. - *Inorg. Chem.* **33**: 5741-5749, 1994.
 8. IHA, N.Y.M.; et al. - *An. Acad. Bras. Ciên.* **1**: 72, 1999.
 23. GARCIA, G.C.; IHA, N.Y.M.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A. - *J. Photoch. Photobio A: Chem.* **115**: 239-242, 1998.
 24. HOLMLIN, R.E.; STEMP, E.D.A.; BARTON, J.K. - *Inorg. Chem.* **37**: 29-34, 1998.
 25. LEWIS, G.N. - *J. Franklin Inst.* 226 – 229, 1938.
 26. COTTON, F.A. and WILKINSON, G. - *Adv. Inorg. Chem. Interscien.* 3^a ed, 1972.
 27. MULLIKEN, R.S. - *J. Am. Chem. Soc.* **74**: 811-824, 1952.
 28. SHRIVER, D.F. - *Coll. Accon. Trans. Metal Chem. ASC.* **1**: 42, 1973.
 29. PEARSON, R.G. - *J. Am Chem Soc.* **85**: 3533- &, 1963.

Seguindo essa classificação, os ácidos (íons metálicos) são classificados como “duros” ou “moles” dependendo do fato deles formarem complexos mais estáveis com o tipo (a) ou (b). Conforme o comportamento apresentado pelo sistema formado, esta conceituação se torna mais flexível, a ponto de alguns íons metálicos, originalmente considerados ácidos, atuarem como bases, e em alguns casos, simultaneamente como ácidos e bases [30, 31].

1.1.3.2– Aspectos Gerais da Química do Rutênio (II) e (III)

Eletronicamente, os estados II e III do rutênio são de spin baixo e apresentam algumas propriedades diferentes. O rutênio(III), com um sistema d^5 , de configuração (t_{2g}^5) , é um ácido duro, bastante inerte em relação à troca de ligantes, sendo quimicamente semelhante ao cobalto(III), que é (t_{2g}^6) . Esta “deficiência” eletrônica do rutênio(III), torna-o um receptor de elétrons π , em contraste com o cobalto(III), e deste modo, 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, com ligantes que atuem como doadores no sentido σ e π , conduzindo a um abaixamento na carga formal do íon metálico central, causando sua estabilização. A diferença nos estados de oxidação, configuração eletrônica e número de coordenação, estão intimamente relacionadas com a diversidade de comportamento apresentada pelos elementos de transição. Exemplos destes ligantes são: H_2O , NH_3 , OH^- e Cl^- .

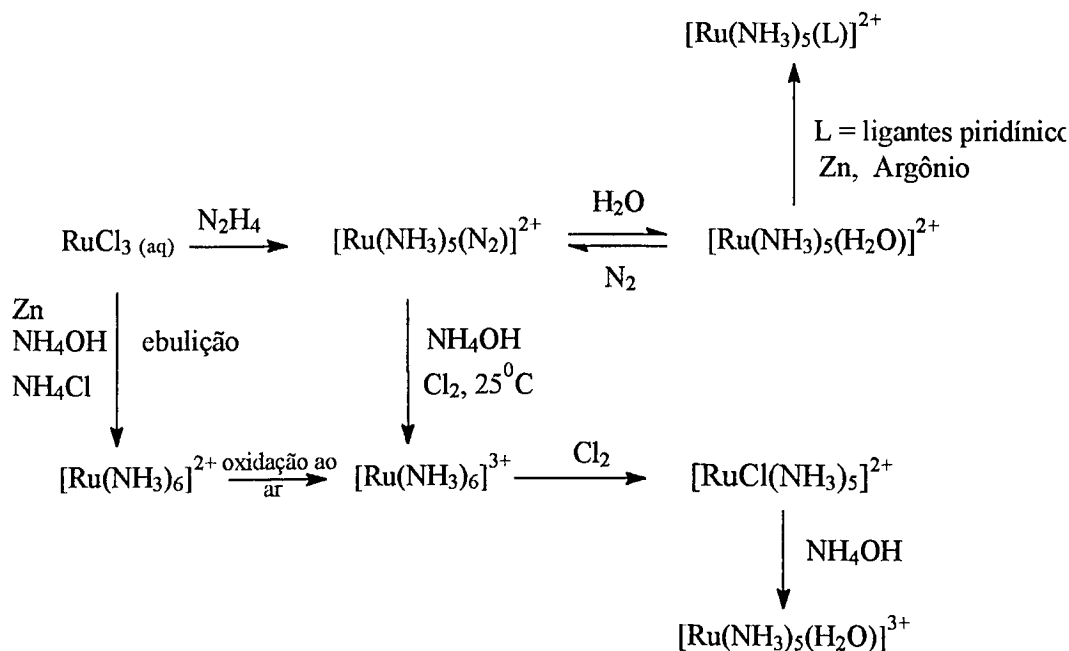
Num estado de oxidação mais baixo, o rutênio(II), isoeletrônico com Rh^{3+} , Ir^{3+} e Co^{3+} , tem configuração (t_{2g}^6) , o que faz com que as características duras do rutênio(II) sejam substituídas por outras essencialmente moles. Então, íons do rutênio(II) tendem a ser estabilizados por ligantes tipicamente moles. Porém, neste caso, o mecanismo é bastante diverso. A preferência do rutênio (II) por ligantes insaturados foi explicada por Nyholm e Tobe [32]. Eles procuraram justificar essa preferência argumentando que a formação de ligações covalentes com os átomos doadores dos ligantes, conduziria a um excesso de carga negativa sobre o metal, diminuindo sua estabilidade, a não ser que esse excesso pudesse ser removido através de interações de retrodoação por meio dos orbitais de simetria π .

30. ENRIGHT, B; REDMOND, G. and FITZMAURICE, D. - *J. Phys. Chem.* 98: 6195-6200, 1994.

31. CURTIS, J.C.; BERNSTEIN, S. J. and MEYER, T.J. - *Inorg. Chem.* 24: 385-397, 1985.

32. NYHOLM, R.S.; TOBE, M.L. - *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* 5: 1-40, 1963.

Entre os ligantes insaturados que aparecem em complexos de rutênio (II), merecem destaque os ligantes aromáticos heterocíclicos nitrogenados do tipo piridina, que têm orbitais π , de baixa energia e simetria adequada para a retrodoação. Um número enorme de estudo seguiu dentro deste contexto, como podemos ilustrar no esquema a seguir:



O grupo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ apresenta uma reatividade considerável, formando complexos com CO, RCN, N_2O , SO_2 etc. Em 1965, foi isolado, sob condições ambientes, um composto contendo o íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$, que foi o primeiro composto estável contendo nitrogênio molecular como ligante [33]. Neste caso, isso foi possível justamente devido à retrodoação (back donation) do rutênio II, para o nitrogênio, esquematizada a seguir.

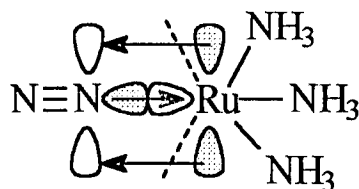


Figura 5: Processo de Back Donation, que ocorre entre o rutênio e ligantes nitrogenados.

33. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Chem. Comm.* 43: 621, 1965.

Houve uma intensificação dos estudos de aminas de rutênio no final da década de 60 [34], após os trabalhos de Taube e Endicott [35, 37], devido a analogia com complexos de Co (III) e Rh (III) e as propriedades apresentadas pelos complexos de rutênio (II) e (III).

Taube e Endicott [36, 37], verificaram o processo de fotoaquisição da hexaaminas de rutênio, e suas velocidades de oxidação quando comparadas a uma série de aminas de cobalto (III). Observaram também a sua inércia, a substituições em solução aquosa.

Durante a década de 80, Tfouni e Cols [38 - 40] fizeram estudos com tetraaminas de rutênio na forma *cis* e *trans* de rutênio, assinalando as diferenças entre esses dois isômeros, observadas através bandas de transferência de carga (MLCT). Atualmente, vários outros estudos envolvendo a rota sintética, baseadas em reações $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ com azinas ortossustituídas, e investigação das propriedades tais como condutância, propriedades eletroquímicas e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), tem sido feitas [38]. Estudos de luminescência e de fotoquímica (fotoreação de compostos como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{3+}$), também foram realizados [39], onde se determinou o rendimento quântico dos ligantes fotossustituídos. Estimou-se também, os valores teóricos do estado fundamental (E_{0-0}) e dos estados excitados do campo ligante e dos estados tripleto e singleto. Testes de supressão realizados com o corante rodamina B, sugeriram que a supressão observada para a fluorescência do corante e a fotoreação sensibilizado pelo complexo ocorrem como um resultado de um processo de transferência de energia.

Síntese, caracterização e determinação de propriedades têm sido feitas usando o ligante NO [40], em complexos de *trans*-tetraaminas de rutênio (*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), comparando-se as suas propriedades com o complexo isoeletrônico *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Allen e Senoff [41], estudaram os espectros de infravermelhos dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , BF_4^- , no estado sólido fazendo atribuições das bandas observadas. Observaram bandas $485 - 425 \text{ cm}^{-1}$ para complexos de rutênio III, não observadas para complexos de rutênio II.

34. FORD, P.C. - *Cood. Chem. Ver.* **5**: 75, 1970.

35. TAUBE, H. and ENDICOTT, J.F. - *J. Am. Chem. Soc.* **84**: 4984, 1962.

36. TAUBE, H. and ENDICOTT, J. F. - *Inorg. Chem.*, **4**: 437, 1965.

37. TAUBE, H. and ENDICOTT, J. F. - *J. Am. Chem. Soc.* **86**: 1686, 1964.

38. De PAULA, A.S.A.T.; MANN, E.B. and TFOUNI, E. - *Polyhedron* **18**: 2017-2026, 1999.

39. CARLOS, R.M.; NEUMANN, M.G. and TFOUNI, E. - *J. Photoch. and Photobiol.* **103**: 121-126, 1997.

40. BEZERRA, C.W.B.; SILVA, S.C.; GAMBARDELLA, M.T.P.; SANTOS, R.H.A.; PLICAS L.M.A.; TFOUNI, E. and FRANCO, D.W. - *Inorg. Chem.* **38**: 5660-5667, 1999.

41. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Can. J.Chem.* **45**: 1337, 1967.

A descrição da síntese do cloreto de *cis* e *trans* tetraaminadiclororutênio III, foram reportaram ressaltando a importância destes dois compostos como precursores de inúmeras sínteses [42].

Ando e col. [43], estudaram o efeito da segunda esfera de coordenação, em aminas de rutênio com o 18 crown 6 ether (18C6), focalizando principalmente as propriedades eletroquímicas dos complexos. Determinaram que a formação do *adulto* é independente do número de aminas ligadas mas dependente da valência do metal, ilustrando os dados obtidos para as pentaaminas. Observaram que a adição do 18C6, desloca o par redox Ru(III)/Ru(II) do metal para regiões mais negativas.

Mefcalfe e Lever [44] estudaram os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4,5\text{-R-bqdi})]^{n+}$ onde bqdi = diamina-o-benzoquinona, R = -H, -Cl ou -OMe, por cálculos teóricos usando ZINDO/S, forneceram muitos detalhes estruturais e o grau de mistura existente entre os orbitais do metal e do ligante. Jonhson e col. [45], sintetizaram e caracterizaram complexos de tetraaminorutênio (II), com o ligante 3,6-bis(2-piridil)1,2,4,5-tetrazina (bptz), investigando principalmente o efeito de “ponte” desempenhado pelo ligante bptz. Dados eletroquímicos revelaram que existe um alto grau de comunicação Ru-Ru, através da ponte bptz.

42. BOGGS, S.E.; CLARKE, R.E. and FORD, P.C. - *Inorg. Chim. Acta.*, **247**: 129-130, 1996.

43. ANDO, I.; ISHIMURA, D.; MITSUMI, M.; UJIMOTO, K. and KURIHARA, H. - *Inorg. Chim. Acta.*, **249**: 201-205, 1996

44. METCALFE, R.A. and LEVER, A.B.P. - *Inorg. Chem.*, **36**: 4762-4771, 1997.

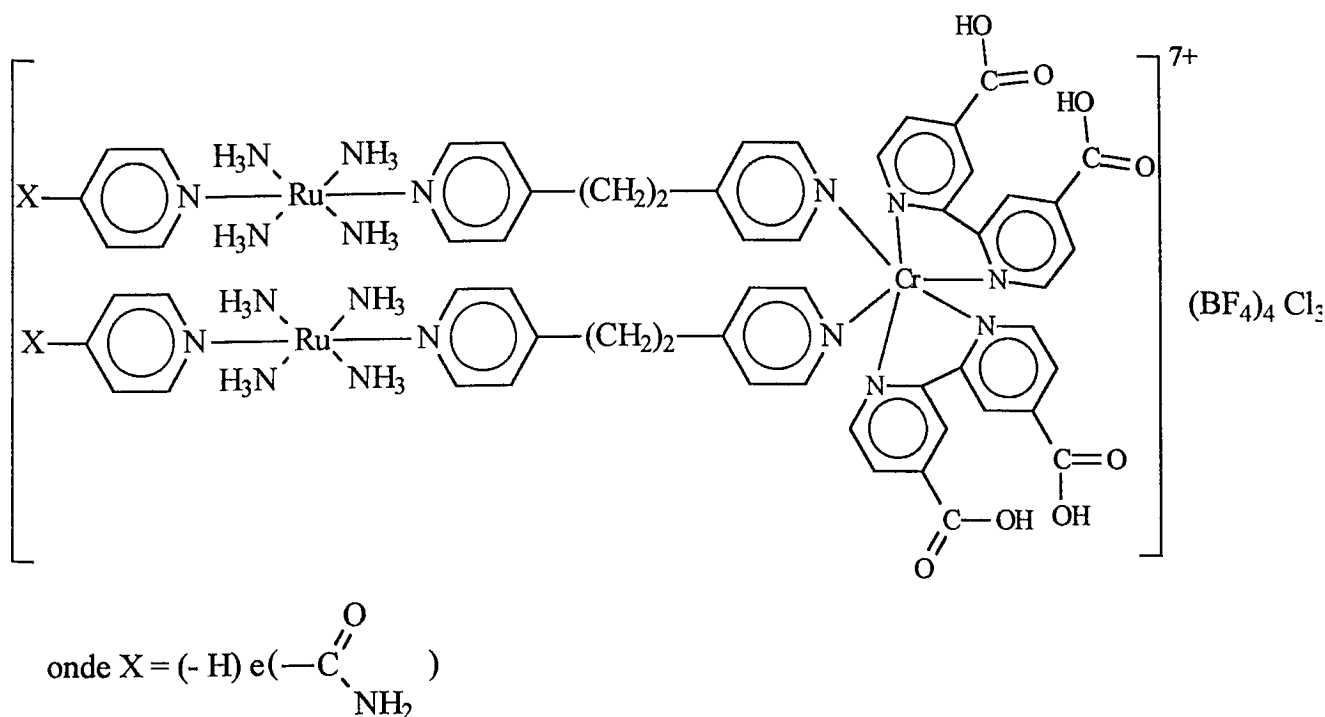
45. JOHNSON, J.E.B.; DEGROFF, C. and RUMINSKI, R.R. - *Inorg. Chim. Acta.*, **187**: 73- 80, 1991.

2- OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é a construção e caracterização de compostos supramoleculares, que serão utilizados na construção de dispositivos conversores de energia solar em energia elétrica. O estudo foi dividido em etapas:

- Síntese dos modelos mononucleares de Cr^{3+} e Ru^{2+} ;
- Caracterização, utilizando técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas;
- Exploração de rotas de síntese para compostos polinucleares de $\text{Ru(II)} - \text{Cr(III)}$;
- Caracterização, utilizando técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e fotofísicas, para os compostos polinucleares;
- Estudo fotoquímico das tríades sintetizadas, para verificação dos processos de fotossustituição.

O objetivo é sintetizar um sistema conforme é mostrado a seguir:



3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. 1– Preparação, Purificação

3.1.1 - Reagentes e Solventes utilizados:

- * Cloreto de rutênio - Strem Chemicals Inc. (41,53% em rutênio).
- * Argônio e dióxido de Enxofre - White Martins e Oxigênio do Brasil .
- *Tetrafluoroborato de sódio, ssonicotinamida, 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, hidrato de hidrazina – Aldrich Chemical Company, Inc.
- * Piridina e cloreto de mercúrio(II) - J.T. Baker Produtos Químicos Ltda.
- *Ácido trifluoroacético, ácido nítrico, cloreto de sódio, etanol, éter etílico e ácido clorídrico, ácido sulfúrico - Merck
- * Zinco granulado, ácido clorídrico e acetona, ácido perclórico - Synth.
- * Água oxigenada (120 vol.) e bicarbonato de sódio - Carlo Erba do Brasil S.A.
- * Hidróxido de potássio - Grupo Química Industrial Ltda.
- * Resina - Amberlite IR-120-AR
- * Cloreto de cromo, fenantrolina, nitrato férrico - Vetec.
- * Cloreto de sódio, ferrioxalato de potássio, acetato de sódio - Dinâmica.

Os solventes e ligantes empregados foram purificados conforme descrito a seguir:

Etanol e éter: foram purificados de acordo com Vogel [46], sendo que no caso do éter etílico, foi feito o tratamento para a eliminação de peróxidos e aldeídos, seguido de uma destilação simples. Ao éter assim obtido, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado gota a gota e destilou-se.

46. VOGEL, A.I. - *Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa* 1: 179-194, Rio de Janeiro, 1971.

Em virtude da qualidade ou em função da decomposição ao longo do tempo, alguns reagentes sofreram um tratamento prévio, antes da sua utilização, conforme descrito a seguir:

Piridina: Foi purificada através de uma destilação à pressão reduzida 40 mmHg a uma temperatura de 110° C.

Isonicotinamida: 5 gramas de isonicotinamida foram dissolvidos em 15,0 mL de água quente. Adicionou-se aproximadamente 0,5 gramas de carvão ativo e filtrou-se a quente. O filtrado foi levado para cristalizar na geladeira durante 6 horas. Os cristais foram coletados por filtração, lavados com etanol e éter, e secados ao ar.

Rendimento médio: 70%

Tetrafluoroborato de Sódio: 50 gramas de NaBF₄, altamente solúvel em água, foram dissolvidos em 25,0 mL de água quente (90 – 100 °C), filtrados a quente e resfriados em banho de gelo. Os cristais formados foram coletados por filtração, lavados com água gelada e secados a vácuo.

Rendimento médio = 45%

3.1. 2 - *Linha de Argônio*

Argônio foi utilizado para que a execução das sínteses dos sais de rutênio(II) e das tríades. O argônio foi canalizado, passando por frascos lavadores contendo solução de Cr(II) em HClO₄ (perclorato de crômio) 1,0 mol.L⁻¹, para retenção de traços de oxigênio eventualmente presentes na linha. A solução de Cr(II) foi obtidas por redução, pelo amálgama de zinco, da solução de Cr(III). A variação de cor, solução de Cr(III) (verde) para Cr(II) (azul), indica a ausência de oxigênio. A solução redutora foi mantida em contato permanente com zinco amalgamado, para a sua constante regeneração. Em seguida, o argônio passou por um frasco lavador contendo água destilada, para que o gás fosse lavado.

3.1. 3 - *Solução de Perclorato de Crômio(III)*

Em um balão de 250,0 mL, foram colocados 16,6 gramas de CrCl₃ 6H₂O e 21,5mL de ácido perclórico (11,6 mol.L⁻¹), sendo o volume completado com água destilada, resultando em uma concentração final de aproximadamente 1,0 mol.L⁻¹ em ácido perclórico e 0,25 mol.L⁻¹ em Cr(III).

3.1. 4 - Amálgama de Zinco

Tratou-se o zinco metálico granulado com HCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), lavando por diversas vezes com água destilada. Em seguida, adicionou-se uma solução de cloreto de mercúrio (II). Após alguns minutos, a solução foi separada do amálgama, sendo este lavado por diversas vezes com água. Ácido nítrico foi então adicionado, sendo lavado imediatamente com água em abundância, com posterior secagem ao ar.

3.1. 5 - Determinação do pKa do Ligante 1,2-bis(4-piridil)etano

Com o intuito de aumentar o rendimento da síntese do monômero de Ru(II), determinou-se pKa do ligante (bpa). Em cada determinação de pKa, foram preparadas de dez a dezesseis amostras contendo a mesma concentração de 1,2-bis(4-piridil)etano. Aliquotas idênticas foram retiradas de uma solução estoque do ligante e transferidas para balões volumétricos. A cada balão foram adicionados volumes diversos de soluções de HCl e NaCl, calculados de forma a manter a força iônica constante para variações de pH. A tabela 1, exemplifica as concentrações de HCl e NaCl utilizadas. A quantidade de NaCl adicionada, foi suficiente para que a força iônica final fosse de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 1:Concentração de HCl e NaCl nas amostras do ligante

Amostra	Volume (mL) de HCl e NaOH adicionado		pH final	Volume (mL) de NaCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ adicionado
1	0.42	$[1,2 \times 10^{-2}]$	3.72	13.5
2	2.34	$[1,2 \times 10^{-3}]$	4.16	11.6
3	11.5	$[1,2 \times 10^{-3}]$	4.40	12.6
4	7.40	$[1,2 \times 10^{-4}]$	4.68	6.60
5	4.20	$[1,2 \times 10^{-4}]$	5.05	10.0
6	2.30	$[1,2 \times 10^{-4}]$	5.21	11.6
7	1.30	$[1,2 \times 10^{-4}]$	5.41	12.6
8	0.75	$[1,2 \times 10^{-4}]$	5.72	13.5
9	0.45	$[1,2 \times 10^{-4}]$	5.83	13.5
10	0.20	$[1,2 \times 10^{-4}]$	6.03	13.5
11	0.15	$[1,2 \times 10^{-4}]$	6.24	13.5
12	---	---	6.73	14.0
13	9.00	$[1,0 \times 10^{-6}]$	7.18	5.11
14	0.15	$[1,0 \times 10^{-4}]$	7.28	13.8
15	0.30	$[1,0 \times 10^{-4}]$	7.36	13.7
16	0.50	$[1,0 \times 10^{-4}]$	7.80	13.5

A solução estoque foi preparada por diluição, dentro da faixa de absorvância de interesse. Os valores para estes compostos foram determinados através da equação

$$pH = pKa + \log \frac{A^-}{HA}$$

Onde A^- é a concentração da espécie na forma não-protonado e HA a forma protonada. Em termos de expressão de absorvância temos:

$$pH = pKa + \log \frac{A - A_f^-}{A_0 - A}$$

A_o = absorvância da espécie não protonada A_f = absorvância da espécie protonada A = absorvância da mistura
--

3.2 - Preparação dos Compostos de Rutênio

3.2.1 - Síntese do Composto $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$

O procedimento utilizado para a síntese foi descrito por Allen e Cols. [41, 47] e por Marchant [48].

Em um balão de 3 bocas, 5,00 gramas (24,1 mmol) de $RuCl_3 \cdot nH_2O$ foram dissolvidos em 62,5 mL de água destilada, sendo em seguida adicionados lentamente (gota a gota) 42,5 mL de hidrato de hidrazina (100%), com agitação magnética constante. Durante o processo de adição da hidrazina, observou-se a liberação de calor e vigorosa efervescência. A mistura resultante foi mantida sob agitação constante por 4 horas. Após resfriamento em banho de gelo, adicionou-se vagarosamente à mistura 125 mL de HCl concentrado, havendo o aparecimento de cor marrom-amarelada. A mistura foi refluxada por 2 horas, onde houve a precipitação de um sólido amarelo. A mistura foi resfriada em banho de gelo, filtrada em funil de vidro sinterizado, e o precipitado foi lavado com pequenas quantidades de HCl 1,50 mol.L⁻¹, para remoção do cloreto de amônio formado.

41. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Can. J.Chem.* 45: 1337, 1967.

47. ALLEN, A.D.; BOTTOMLEY, F.; HARRIS, R.O.; REINSALAU, V.P. and SENOFF, C.V. - *Inorg Synth* 2:12, 1970.

48. MARCHANT, J. A. - *Dissertation*, University of Califórnia, Santa Barbara, 1976.

Purificação: O sólido foi dissolvido em $\text{HCl } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ quente (em torno de 500 mL) e filtrado ainda quente. Então, o produto foi reprecipitado pela adição de excesso de ácido clorídrico concentrado ao filtrado ainda quente.

Após resfriamento, o sólido amarelo cristalino foi coletado por filtração, lavado com etanol, éter e secado ao ar.

Rendimento médio: 90%

3.2. 2 - Síntese do Composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$

O procedimento utilizado para as sínteses foi descrito por Gleu e Breuel [49] e por Vogt [50].

A uma solução aquosa de bissulfito de sódio [1,43 gramas (13,7 mmol) em 38,0 mL de água], foram dissolvidos 1,00 grama (3,42 mmol) do composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, a uma temperatura de 75-80°C. Dióxido de enxofre foi borbulhado na solução, mantendo-se a temperatura no intervalo citado. Depois de alguns minutos, houve a formação de um sólido de cor creme. A reação continuou por 90 minutos. Depois desse período, a mistura foi colocada em banho de gelo, sempre com borbulhamento de dióxido de enxofre, ocorrendo a formação de cristais marron-claro. Os cristais formados foram recolhidos por filtração, lavados com etanol e secados a vácuo. Com o intuito de se aumentar o rendimento da reação, adicionou-se à solução resultante cerca de 60,0 mL de etanol, ocorrendo a precipitação de um sólido amarelo creme, que foi recolhido por filtração e lavado com etanol e éter.

Rendimento médio: 80%

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

3.2. 3 - Síntese do Composto *trans* - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$

O sólido obtido na síntese anterior, (0,97 gramas de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$), foi dissolvido em 93,0 mL de $\text{HCl } 6,00 \text{ mol.L}^{-1}$ e deixado em refluxo durante 15 minutos. Após esse período a solução foi deixada resfriar em banho de gelo, formando-se um precipitado marrom. Esse precipitado foi coletado por filtração, lavado com $\text{HCl } 6,00 \text{ mol.L}^{-1}$, etanol, éter e secado a vácuo.

Rendimento médio: 80%.

49. GLEU, K and BREUEL, W.Z. – *Z. Anorg. Allg. Chem.* **197**: 237, 1938.

50. VOGT, L.H.; KATZ, J.L. and WIBERLEY, S.E. – *Inorg Chem* **4**: 1157, 1965.

3.2. 4 - Síntese do Composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{L})]\text{Cl}$

Foram suspensos 0,50 gramas (1,64 mmol) do composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl]Cl}$ em 10,0 mL de água. Em seguida 0,27 gramas (3,31 mmol) de bicarbonato de sódio foram lentamente adicionados. Após a adição do bicarbonato, o ligante (py ou isn) foi adicionado em excesso (5 vezes). A solução final foi filtrada, e 2,60 mL de HCl concentrado foram adicionados ao filtrado. A mistura resultante foi resfriada e depois de cristalizado, o sólido foi filtrado e lavado com etanol, éter e secado ao ar, resultando em um sólido marrom brilhante. Em seguida, esse sólido foi dissolvido em HCl $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (15,0 mL), adicionando-se a essa solução, algumas gotas de água oxigenada até que a solução se tornasse amarelo clara. A essa mistura, foram adicionados aproximadamente 500 mL de acetona, havendo precipitação de um sólido amarelo. O sólido amarelo foi separado por filtração, lavado com etanol, éter e secado a vácuo.

Rendimento médio: 80%

Purificação: O complexo obtido foi dissolvido em 10,0 mL de HCl $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, e reprecipitado por adição de 50,0 mL de acetona.

Rendimento médio: 79%

3.2. 5 - Síntese de Composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$, onde $\text{L} = \text{py e isn}$

Em 2,00 mL de água destilada previamente desaerada, foram suspensos 0,18 gramas (0,47 mmol) do composto $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{L})]\text{Cl}$. Argônio foi borbulhado durante cerca de 15 minutos nesta suspensão amarela, com posterior adição de amálgama de zinco. Essa mistura continuou em atmosfera inerte por cerca de mais 20 minutos, durante a qual observou-se uma variação de cor (de amarelo claro a alaranjado). Em seguida, 0,44 gramas (2,35 mmol) do ligante 1,2 bis(4-piridil)etano, foram adicionados a essa solução. A reação continuou durante 2 horas, protegida da luz. Ao final desse período, a mistura resultante foi filtrada sobre uma solução, recém preparada e desaerada, de tetrafluoroborato de sódio (0,5 g / 0,5 mL). A mistura resultante foi levada à geladeira para cristalizar. A mistura foi filtrada e os cristais lavados com etanol, éter e secados a vácuo. O produto obtido apresentou coloração amarela clara para o monômero obtido com o ligante py e alaranjada para o ligante isn.

Purificação do $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$: O composto, foi purificado por extração com o solvente, utilizando uma mistura de etanol/éter 50% e secado a vácuo.

Rendimento médio 70 %

Purificação do *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂: O composto, foi purificado por extração de solvente utilizando o tetrahidrofurano e éter, e depois secado a vácuo.

Rendimento médio 66 %

3. 3 - Síntese do complexo *Cis*- [Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl

Foram dissolvidos em 20,0 mL de dimetilformamida (DMF) quente 0,30 gramas (1,22 mmol) de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂). Essa solução foram adicionadas a 0,15 gramas (0,56 mmol) de cloreto de crômio dissolvidos em 10,0 mL de DMF. Essa mistura foi colocada sob refluxo por 4 horas, havendo o aparecimento de um precipitado azul escuro. Após esse período, essa solução foi rota-evaporada até redução de 1/3 do volume inicial. Essa solução foi levada a geladeira e deixada resfriar por 24 horas. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com pequenas quantidades de etanol e éter e secados à vácuo. O produto final apresentou uma coloração cinza azulado.

Purificação : A purificação foi feita com DMF quente, com acompanhamento espectroscópico.

Rendimento médio 80 %.

3. 4 - Síntese da tríade *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃, onde L = py ou isn

Foram dissolvidos 46 miligramas (0,077 mmol) do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ (onde L = py e isn) em 5,00 mL de uma mistura metanol/acetonitrila, 1/1 previamente desaerada. Em outros 5,00 mL da mesma mistura, aos quais foram adicionadas algumas gotas de NaOH (0,50 mol.L⁻¹), foram dissolvidos 25 miligramas (0,038 mmol) do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl. As duas soluções foram misturadas e colocadas em um banho maria (60⁰ C), em atmosfera de argônio durante 4,5 horas, havendo a precipitação de um sólido, cuja cor depende de L. A mistura resultante foi rota-evaporada até a redução de 1/3 do seu volume inicial, e colocada para resfriar. O sólido foi separado por filtração lavado com etanol, éter e secado à vácuo.

Rendimento médio 70%.

3. 5 - Análise de Rutênio

3.5. 1 - Oxidação

A técnica de análise de rutênio por oxidação foi utilizada para os monômeros, consistindo na oxidação do rutênio com persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) em presença de KOH NaClO a 5%.

Em um béquer de 20,0 mL colocou-se 7,00 miligramas do complexo e 30,2 miligramas de $K_2S_2O_8$, em excesso, e em seguida foram adicionados 5,00 mL de uma solução de KOH $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1,00 mL de NaClO 5%. Em outro béquer repetiu-se o mesmo procedimento, porém não foi colocado o complexo, pois esta solução foi utilizada como o branco da análise. Os béqueres foram colocados juntos e aquecidos até a solução entrar em ebulição. Em seguida as soluções foram refrigeradas até a temperatura ambiente, sendo em seguida os volumes completados até 25,0 mL, e a absorbância foi medida no ponto isosbéticos de RuO_4^- / RuO_4^{2-} $\lambda = 415 \text{ nm}$, $\epsilon = 1047 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$.

3.5. 2 – Microanálises

Essas análises foram realizadas no laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, e determinaram a porcentagem de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio dos monômeros de rutênio e cromo, e das tríades sintetizadas neste trabalho.

3. 6- Equipamentos e Técnicas Experimentais

3.6. 1- Espectros de Absorção na Região do Visível e Ultravioleta

Todas as medidas de espectros de absorção foram feitas utilizando-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm nos espectrofotômetros: HP 8453 e 8452 de arranjo de diodos, interfaciado a um PC compatível HP Vectra XM.

Os espectros, tanto para os monômeros de Ru(II), quanto para as tríades, foram obtidos em temperatura ambiente, tomando-se o cuidado para que a solução não ficasse exposta a luz. O espectro do monômero de cromo foi obtido a pH alcalino.

3.6. 2- Voltametria Cíclica

Os ciclovoltagemogramas dos complexos foram obtidos empregando-se:

- Potenciostato/Galvanostato - Par - modelo 273, interfaciado a um micro computador utilizando o programa M270 da Par.
- Potenciostato/Galvanostato – Autolab PGSTAT20, Windows version.

Os voltamogramas cíclicos dos monômeros de rutênio e das tríades foram obtidos a partir de um sistema eletroquímico utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), um eletrodo de Ag/AgCl em cloreto saturado (eletrodo de referência) e um fio de platina (eletrodo auxiliar). As soluções desaeradas contendo os complexos foram preparadas a partir de um eletrólito suporte de KCl 0,1 mol.L⁻¹. As medidas foram feitas na ausência de luz. Os processos eletroquímicos foram caracterizados pelos valores do E_f , calculado pela média aritmética dos potenciais de picos do processo anódico e catódico correspondente.

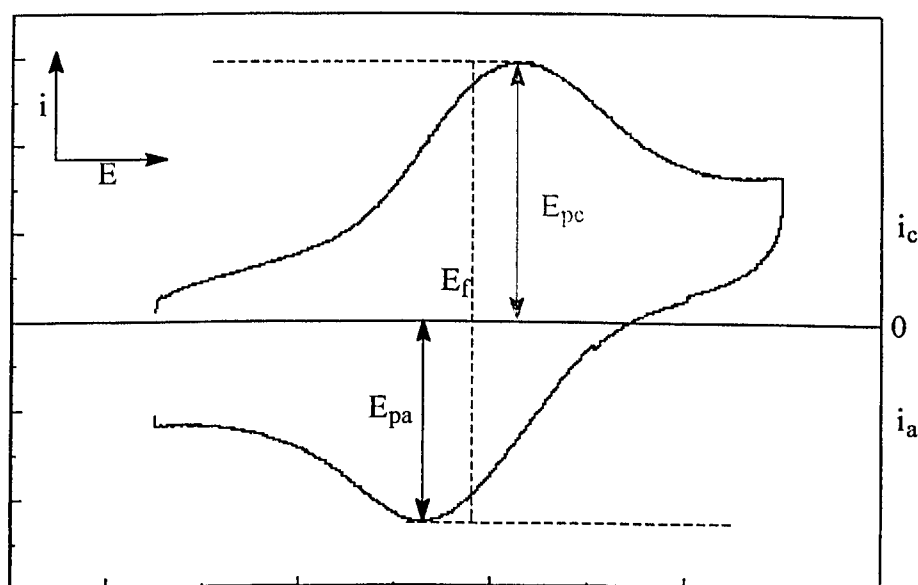


Figura 6: Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico de um processo reversível para o cálculo da razão processo anódico e catódico

O cálculo do potencial formal é dado pela média aritmética entre o pico anódico e catódico, conforme a expressão:

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

Para os voltamogramas cíclicos que não apresentam linha de base catódica bem definida, aplicou-se o método de Nicholson [51].

A figura 7 ilustra a cela eletroquímica utilizada nos experimentos

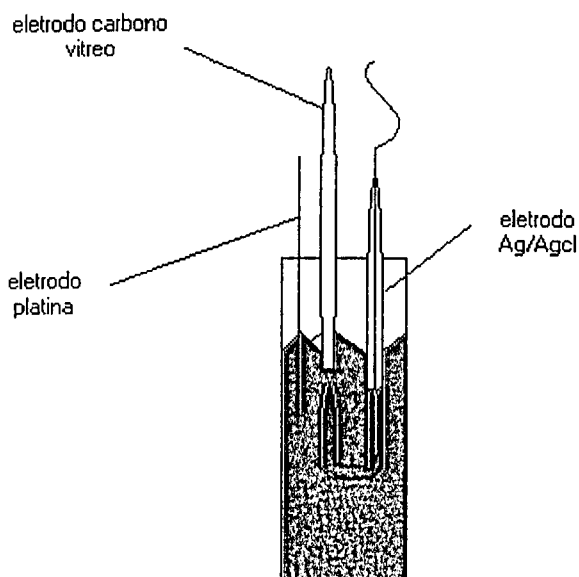


Figura 7: Sistema utilizado nas medidas eletroquímicas

3.6. 3- Espectros no Infravermelho

O aparelho utilizado foi um espectrômetro FT-IR Spectrum 1000-Perkin Elmer, resolução $2,0\text{ cm}^{-1}$, utilizando pastilhas de KBr, alocado no laboratório de Bioinorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

51. NICHOLSON, R.S. – *Anal. Chem.* **38**: 1406, 1966.

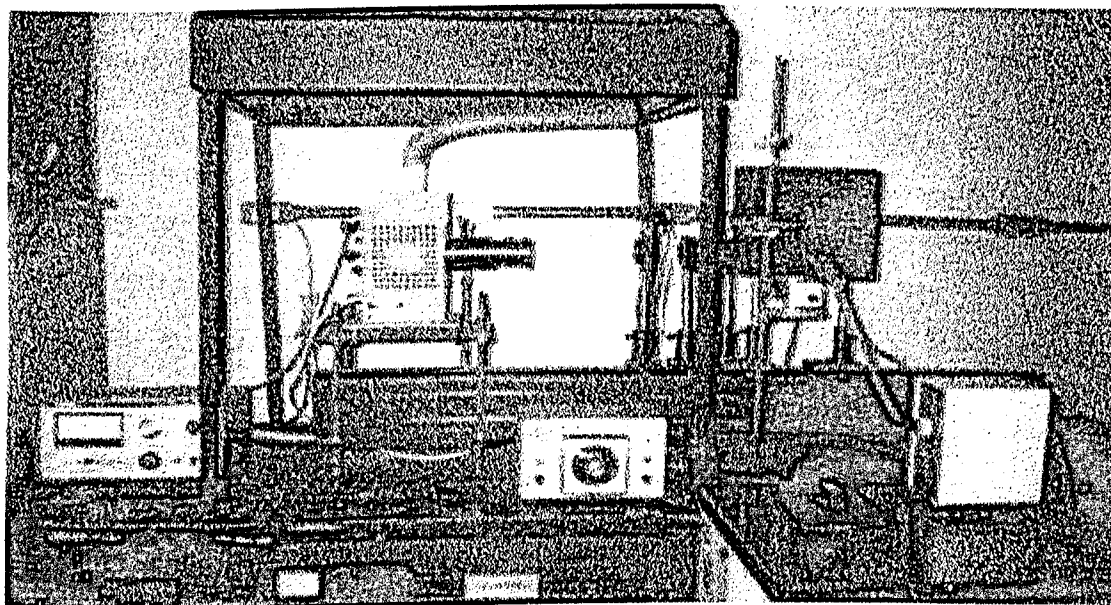
3.6. 4– Estudos de Reações de Fotosubstituição

O equipamento usado para este estudo, está alocado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP.

Após ajuste do foco do sistema, foram realizados testes de verificação da intensidade da luz incidente. O equipamento foi montado com componentes da Oriel, contudo, foram feitas várias adaptações na montagem do sistema.

- 1) Caixa contendo a lâmpada de Xenônio de 150 watts, com saída para exaustor, e lente acoplada juntamente com filtro de IV na saída da luz.
- 2) Suporte para filtro ótico. Foram utilizados filtros de interferência.
- 3) Suporte para lente colimadora.
- 4) Caixa com suporte para cela orifício tipo janela, e tampa móvel.
- 5) Suporte termostatizado para cela, com saída para banho termostatizado com bomba circuladora.
- 6) Trilho para adaptação e sustentação do equipamento.
- 7) Fonte geradora de alta voltagem.
- 8) Obturador.

A foto e o esquema do sistema fotoquímico utilizado está mostrado a seguir:



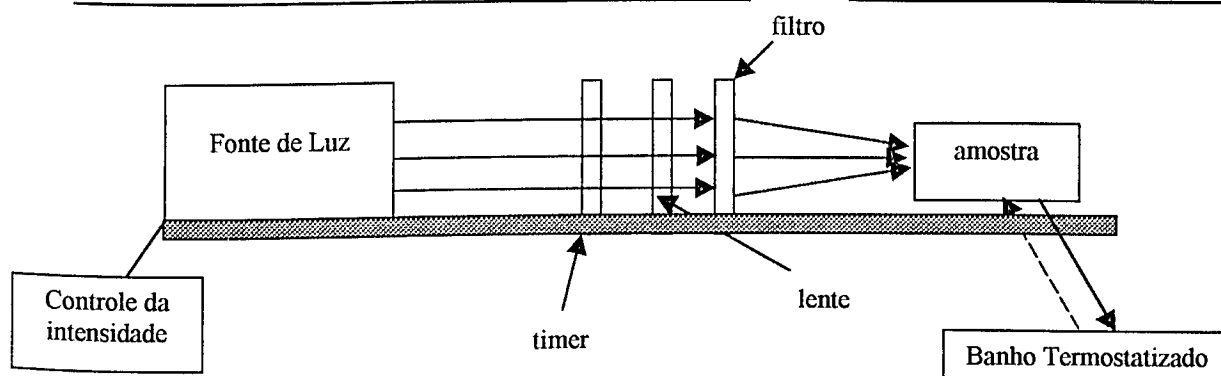


Figura 8: Esquema do sistema fotoquímico utilizado

3.6.4.1 - Intensidade da Luz Incidente

A intensidade da luz incidente foi determinada por actinômetria, usando o ferrioxalato de potássio ou sal de Reinecke. As determinações foram realizadas antes e após cada fotólise, sendo considerada para o cálculo do rendimento quântico, a média aritmética das intensidade de luz incidente calculadas.

3.6.4.2 - Síntese do Actinômetro Ferrioxalato de Potássio[20]

O ferrioxalato de potássio foi preparado pela mistura do oxalato de potássio 1,5 mol.L⁻¹ e do cloreto ferrico 1,5 molar na proporção de 3:1, sob vigorosa agitação. O precipitado formado foi separado por filtração. O ferrioxalato formado foi em seguida recristalizado, pela dissolução em água morna, seguido de resfriamento, filtração e secagem ao ar. Foram feitas três recristalizações, todos em sala escura.

3.6.4. 3- Procedimento para a Actinometria com Ferrioxalato de Potássio

O ferrioxalato de potássio foi utilizado como actinômetro nos seguintes comprimentos de onda: 313,5 nm, 365 nm, 436 nm [20].

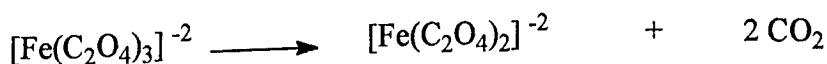
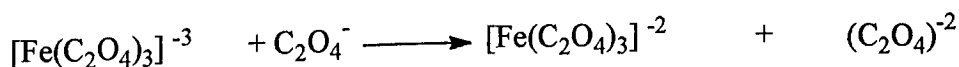
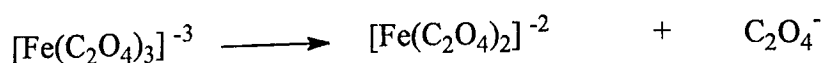
Foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução de acetato de sódio, foi preparada pela mistura de 600 mL de acetato de sódio (1,00 mol.L⁻¹) e 360 mL de ácido sulfúrico 0,50 mol.L⁻¹ e diluída para um volume final de 1,00 L.

- Solução de fenantrolina 0,12%
- Solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹ foi preparada pela diluição de 7,36 gramas de ferrioxalato de potássio em 10,0 mL de H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹) e diluída para um volume final de 100,0 mL
- Pipetou-se 3,0 mL da solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹ em cada de 2 cm de caminho ótico.
- A solução foi irradiada por 3 minutos.
- Transferiu-se 2,0 mL da solução fotolisada para um balão volumétrico de 10,0 mL, sendo adicionados 3,0 mL da solução de acetato de sódio e 1,0 mL de fenantrolina, completado o volume com água deionizada.
- Em outro balão volumétrico de 10,0 mL foram adicionados 2,0 mL da solução 0,15 mol.L⁻¹ de ferrioxalato de potássio, sem fotolisar, 3,0 mL da solução de acetato de sódio e 1,0 mL de fenantrolina, sendo o volume completado com água deionizada.
- Para as soluções fotolisadas e não-fotolisadas, esperou-se uma hora, na ausência de luz, e mediu-se a absorbância no comprimento de onda de 510 nm.

3.6.4 4 - Cálculo da Intensidade da Luz (I_0^i), Utilizando o Ferrioxalato de Potássio

O ferrioxalato de potássio [20], quando irradiado principalmente na faixa de 253nm a 577 nm, sofre a seguinte reação:



O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} podem ser acompanhados espectrofotometricamente no comprimento de onda de 510 nm. A intensidade de luz incidente é calculada pela expressão:

20. RABEK, J. - *Exp. Meth. in Photch. and Photphysics* 937-962, 1982.

$$I_o^i = \frac{V_1 V_3 \Delta A}{\Phi_{Fe} V_2 t f \epsilon_{fe}}$$

$$f = 1 - 10^{-\epsilon_0 C l}$$

- I_o^i = Intensidade da luz incidente.
- V_1 = Volume da solução de actinômetro irradiada em (L)
- V_2 = Volume da alíquota tomada para análise (L)
- V_3 = Volume final para o qual a alíquota V_2 foi diluída (L)
- ΔA = Diferença de absorbância entre as alíquotas fotolisadas e não-fotolisadas.
- ϕ_{Fe} = Rendimento quântico do actinômetro irradiado no filtro correspondente.
- ϵ_{Fe} = Absortividade molar do complexo Fe^{2+} com fenantrolina ($1,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).
- t = Tempo de irradiação (em segundos)
- f = Fração de luz incidente absorvida pela amostra.
- ϵ_0 = Coeficiente de extinção na frequência de absorção da amostra.
- C = Concentração da amostra.
- l = Caminho óptico percorrido.

3.6.4.5 - Recristalização do Sal de Reinecke [20]

O sal de Reinecke $(NH_4)[(Cr(NCS)_4(NH_3)_2].H_2O$ foi recristalizado para a forma de potássio, como descrito a seguir: O sal amoniacal foi dissolvido em água morna ($40-50^\circ \text{C}$), sob agitação constante, 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 a vácuo. Todos os procedimentos foram efetuados em sala escura.

3.6.4.6- Procedimento para a Actinometria com o Sal de Reinecke [20]

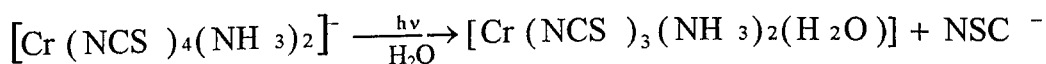
O sal de Reinecke foi utilizado como actinômetro para os comprimentos de onda de 436, 480, 516 e 519 nm. Foi preparada uma solução de nitrato de férrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pela dissolução do sal em ácido perclórico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

20. RABEK, J. - *Exp. Meth. in Photch. and Photphysics* 937-962, 1982.

Em 25,0 mL de água bidestilada, foram dissolvidos 54,7 miligramas do sal de Reinecke, sob agitação magnética durante 1 hora, no escuro. Transferiu-se 5,00 mL desta solução para uma cela de caminho óptico de 1 cm, fotolisado-a por 3 minutos. 2,00 mL da solução fotolisado foram transferidos para um balão de 25,0 mL, sendo o seu volume completado com a solução de nitrato férrico. A absorbância foi medida no comprimento de onda de 450 nm. Repetiu-se o procedimento utilizando-se uma alíquota do actinômetro sem fotolisar.

3.6.4.7 - Calculo da Intensidade de Luz (I_0^i), Utilizando o Sal de Reinecke

Na faixa de 316 à 750 nm [20], o sal de Reinecke sofre, como reação principal, a aquação do tiocianato, conforme a equação:



A formação do complexo de NCS^- e Fe^{3+} pode ser acompanhada espectrofotometricamente no comprimento de onda de 450 nm. A intensidade de luz incidente medida pela expressão:

$$I_0^i = \frac{fV \Delta A}{\Phi t \epsilon_{(450 \text{ nm})}}$$

onde

ΔA = medida da intensidade da absorbância;

$\epsilon_{(450 \text{ nm})}$ = valor experimental absortividade molar do complexo de NCS^- e Fe^{3+}
(4210 mol⁻¹L cm⁻¹)

f = fator de diluição a qual a solução do actinômetro foi submetida

ϕ = Rendimento quântico do actinômetro irradiado

t = tempo de irradiação

3.6.4.8 - Determinação do número de espécies geradas fotoquimicamente

O tempo limite para a realização de cada fotólise foi determinado por acompanhamento espectrofotométrico, para cada uma das amostras.

20. RABEK, J. - *Exp. Meth. in Photch. and Photphysics* 937-962, 1982.

Esse acompanhamento pode, também, nos fornecer alguns dados importantes, tais como a presença ou não de pontos isobésticos, e saber em extensão, se há ocorrência, somente, processos primários. O acompanhamento espectrofotométrico contudo, pode não fornecer variações espectroscópicas suficientemente diferenciadas para permitir um acompanhamento quantitativo.

3.6.4. 9 - Procedimento para acompanhamento espectrofotométrico e fotólises

Em 25,0 mL água foram dissolvidas 3,00 miligramas do composto a ser fotolísado, sendo esta solução desaerada por aproximadamente 30 minutos, utilizando um frasco de Zwichel, com adaptações para não haver nenhum contato com o oxigênio do ar durante a transferência da solução desaerada para a cela espectrofotométrica (figura 9). A amostra foi então irradiada por pequenos intervalos de tempo, e após cada intervalo, registrado o espectro de absorção da amostra.

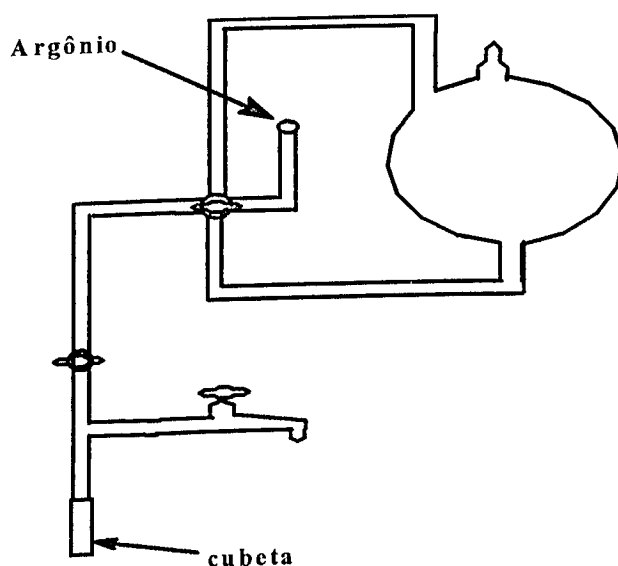


Figura 9: Aparelhagem utilizada para desaerar as soluções a serem irradiadas

Nas fotólises, as medidas espectroscópicas não foram realizadas em tempos regulares e sim em um tempo pré-determinado pelo experimento anterior. Uma segunda alíquota foi recolhida nas mesmas condições daquela a ser irradiada, sendo deixada protegida da luz, para se descontar a possível ocorrência de reações térmicas.

Os procedimentos a seguir foram os mesmos descritos por Pavanin [52].

3.6.4. 10– Análise dos Produtos de Fotólise.

A determinação direta do número de espécies geradas fotoquimicamente por espectroscopia não é possível para o sistema em estudo. Espera-se, que para o sistema em estudo, ocorram as reações de fotoaquação da amônia e/ou aquação dos ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos (py e isn). O rendimento quântico dos ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos foi determinado por cromatografia de troca iônica, e analisados espectrofotometricamente. O rendimento quântico de amônia foi monitorado pela variação do pH da solução fotolisada [52], desde que cada equivalente de NH_3 solta, neutraliza um equivalente de ácido.

3.6.4. 11 – Procedimento para Separação dos Produtos das Fotólises 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 por 0,5 cm de diâmetro, unida por um tubo de “tygon” a um funil de separação colocado a aproximadamente 130 cm acima da coluna, com o intuito de manter a vazão de eluição em torno de 1,0 mL/min. As resinas foram previamente tratadas da seguinte forma:

Inicialmente, resina foi lavada por quatro vezes com água destilada e posteriormente, por duas vezes com NaOH 3,0 mol.L⁻¹, e por duas vezes com H_2O_2 a 3%. Em seguida, lavou-se e filtrou-se por duas vezes com HCl 6,0 mol.L⁻¹, seguida de lavagem com água deionizada.

As resinas (Amberlite IR – 120 – AR), assim tratadas, foram empacotadas na coluna de modo a ocupar em torno de 60 % da capacidade desta. Utilizou-se as seguintes soluções como eluentes:

- H_2O desionizada
- HCl 0,01 mol.L⁻¹
- NaCl 0,9 mol.L⁻¹ em pH 2

Os eluentes foram passados pela coluna para verificar a sua ação. A verificação foi acompanhada espectrofotometricamente, utilizando como referência o espectro de absorção da próprio eluente.

Foram recolhidas frações de aproximadamente 15,0 mL de cada eluente, não sendo observadas alterações dos espectros de absorção destas frações em relação ao espectro de referência. Em seguida, a resina foi novamente lavada com HCl 6,0 mol. L⁻¹, e posteriormente com água deionizada até que no eluído extraído da coluna contenha somente água. Esta verificação é feita com os espectros de absorção da água (referência) e das frações eluídas. Os eluentes utilizados neste trabalho, para os ligantes (py e isn), foram determinados experimentalmente por Pavanin [52].

3.6.4. 12– Calculo do Rendimento Quântico para os Produtos da Fotólise

Através dos dados espectrais obtidos das frações eluídas, foi possível determinar o número de mols de ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos (n_L), que sofrem reações fotoquímicas, podendo, então se determinar o rendimento quântico em relação aos ligantes utilizando a seguinte expressão:

$$\Phi_L = \frac{n_L}{I_0^i t f}$$

Onde:

ϕ_L = rendimento quântico de substituição do ligante heterocíclico nitrogenado aromático;

n_L = número de moles de ligante heterocíclico nitrogenado aromático liberado pela fotoreação, e separados por cromatografia de troca iônica;

I_0^i = Intensidade da luz incidente;

t = tempo de reação;

f = fração de luz absorvida pela amostra, igual a $1 \times 10^{-\epsilon C l}$ sendo que, devido à absorvidade molar das substancias irradiadas e à faixa de concentração utilizadas nas amostras irradiadas, este valor é maior do que 0,99 e, desta forma foi utilizada como unidade.

Para a determinação do rendimento quântico em relação à substituição de amônia

(ϕ_{NH_3}), também foi utilizada a equação anterior.

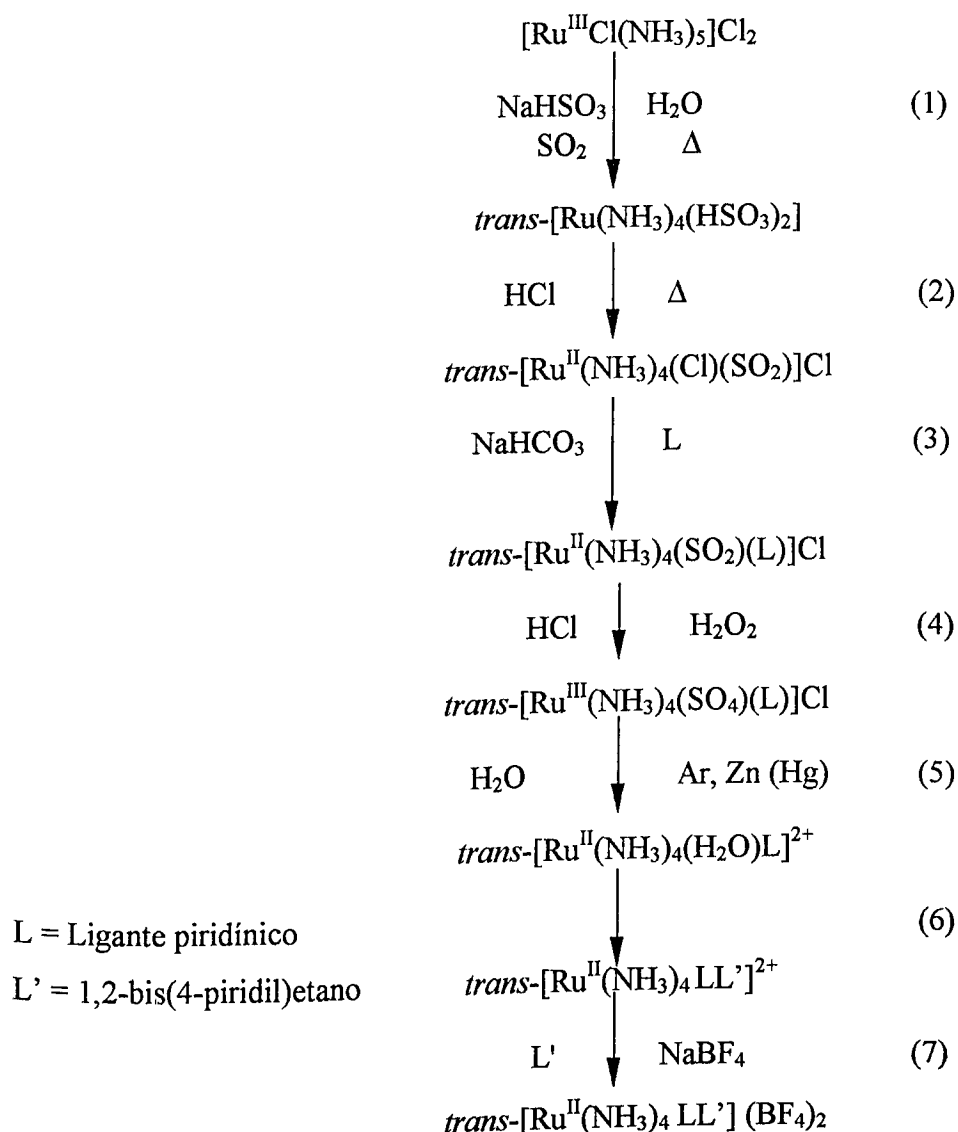
52. PAVANIN, L.A. - *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1988.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. 1- Sínteses

Para as sínteses das aminas de rutênio deste trabalho utilizou-se métodos citados na literatura [33, 41, 47-50, 53], com algumas modificações. Para os demais compostos os métodos utilizados foram desenvolvidos durante a execução deste trabalho.

4.1. 1- Tetraaminas $trans-[Ru(NH_3)_4LL']^{2+}$ em que $L \neq L'$



33. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Chem. Comm.* **43**: 621, 1965.

41. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Can. J.Chem.* **45**: 1337, 1967.

47. ALLEN, A.D.; BOTTOMLEY, F.; HARRIS, R.O.; REINSALAU, V.P. and SENOFF, C.V. - *Inorg Synth* **2**:12, 1970.

48. MARCHANT, J. A. - M. *Dissertation*, University of California, Santa Barbara, 1976.

49. GLEU, K and BREUEL, W.Z. - *Z. Anorg. Allg. Chem.* **197**: 237, 1938.

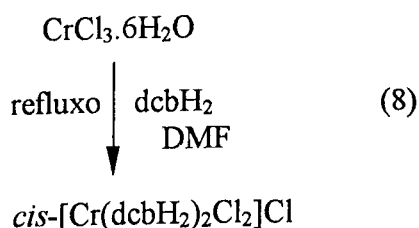
50. VOGT, L.H.; KATZ, J.L. and WIBERLEY, S.E. - *Inorg Chem* **4**: 1157, 1965.

53. BENTO, M. L. and TFOUNI, E. - *Inorg. Chem.* **27**: 3410-3413, 1988.

A etapa 1 consiste na redução do Ru(III) a Ru(II), com a saída posterior de um grupo cloro e a coordenação do composto a um grupo SO₂. O SO₂ é um grupo *trans*-labirizante, o que facilita a saída de um grupo amônia na posição *trans* e a entrada do grupo SO₂. A etapa 2 consiste na substituição de grupo SO₂ coordenado, eliminado por refluxo com HCl 6,0 mol L⁻¹, por um grupo cloreto com a manutenção do estado de oxidação do rutênio. A etapa 3, consiste na substituição do grupo cloro pelo primeiro ligante (L ou L'), adicionado em excesso. Importante salientar que nesta etapa a adição de um ou outro ligante se faz mediante a variação de pH, isto é, para o ligante piridínico L (py ou isn), o meio utilizado foi em pH ácido 5,25 e 3,19 respectivamente [52], para o ligante ponte L' (bpa), a síntese foi realizado em pH 6,25. Na etapa 4, promoveu-se a oxidação do rutênio, Ru(II) à Ru(III), e do SO₂ através da adição de água oxigenada. Na etapa 5 promove-se a redução do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)L]⁺, onde ocorre somente a redução do metal, Ru(III) a Ru(II), não havendo a redução do SO₄ neste meio (Zn~Hg), sendo lábil, é facilmente trocado pela água formando o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄L(H₂O)]²⁺. A etapa 6 consiste na adição do segundo ligante (L ou L') em excesso, que é preferido pela forma reduzida do rutênio, Ru(II), formando o composto *trans*-bisheterosubstituído, *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(L')]²⁺, que é na etapa 7 precipitado com tetrafluoroborato de sódio. Observamos que as etapas 6 e 7 são realizadas protegendo o composto da luz, de modo a evitar que ocorra a substituição de um dos ligantes por água.

4.1. 2- Composto de Crômio(III)

A rota sintética envolvida é a seguinte:

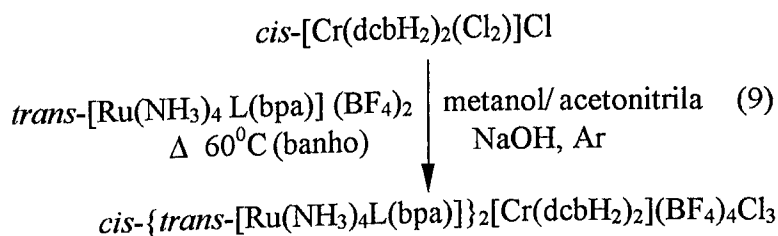


A etapa 8, consiste na formação do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl, por refluxo do sal de crômio CrCl₃, com o ligante 4,4'-dicarbox - 2,2'-bipiridina (dcbH₂), em dimetilformamida (DMF) por cerca de 3h30min, em manta de aquecimento. Nesta síntese observamos que a medida que ocorre a formação do composto, o mesmo precipita na solução.

52. PAVANIN, L.A. - *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1988.

4.1. 3- Componentes Polinucleares os Compostos *trans* de Ru(II) e Cr(III)

A rota sintética envolvida é a seguinte:



A formação dos componentes polinucleares se deu também apenas em uma etapa (9), que consistiu na reação por 4h30min, do composto de crômio e de rutênio, em um meio alcalino devido a insolubilidade do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂(Cl₂)]Cl, em outro meio. Esta síntese foi realizada em banho maria, cuja temperatura foi mantida em 60^o C, protegida da luz, para evitar a fotoaquação do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)](BF₄)₂, e em ambiente inerte, para diminuir a probabilidade de oxidação do rutênio na presença de oxigênio. Assim como observado na etapa 8, também observamos que a medida que ocorria a formação do composto o mesmo precipitava na solução.

4. 2- Análise de Rutênio

4.2. 1- Oxidação

Estes ensaios foram realizados nos monômeros de rutênio, para se verificar se não havia ocorrido a formação de dímeros. Esta verificação é feita a partir da comparação entre valores teórico e experimental. Erros relativos, abaixo de 5%, indicam que não ocorreu a formação de dímeros. Com base nos resultados obtidos verificou-se que os erros, para estas análises foram de 3 a 4%, indicando que os produtos obtidos na síntese são monômeros.

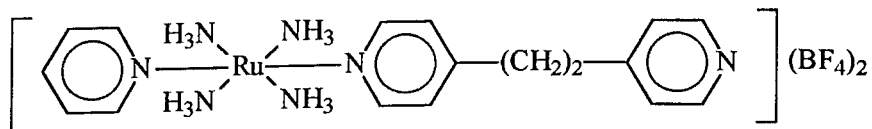
4.2. 2- Microanálise

Os dados de microanálise obtidos para os monômeros de rutênio e cromo e das tríades estão apresentados na tabela 2 abaixo:

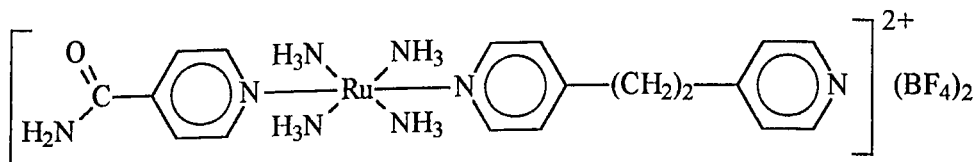
Tabela 2: Resultados de microanálise dos compostos sintetizados neste trabalho

Compostos		C %	N %	H %	C / N
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)](BF ₄) ₂ .NaBF ₄ .5H ₂ O	Teórico	25,29	12,15	4,83	2,08
	Exper.	24,96	13,21	4,17	1,88
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)](BF ₄) ₂ .NaBF ₄ .3H ₂ O	Teórico	26,56	13,77	4,42	1,92
	Exper.	26,73	13,40	4,14	1,99
<i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂].H ₂ O	Teórico	44,50	8,56	4,35	5,19
	Exper.	43,40	10,46	4,78	4,14
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ }	Teórico	37,24	13,49	3,85	2,76
	Exper.	37,16	13,66	5,10	2,72
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ .4NaBF ₄ }	Teórico	26,50	10,30	2,79	2,57
	Exper.	26,53	9,85	4,50	2,70

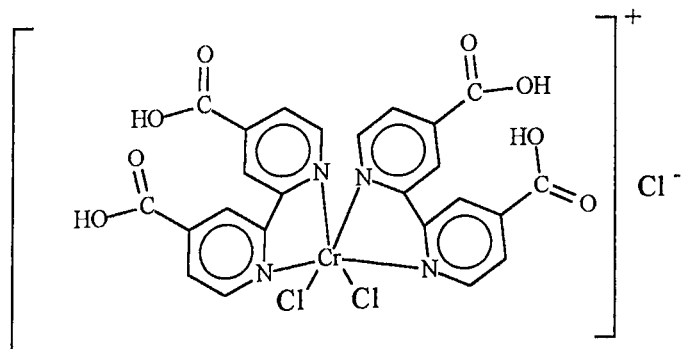
As estruturas dos compostos sintetizados estão mostradas na figura 10.



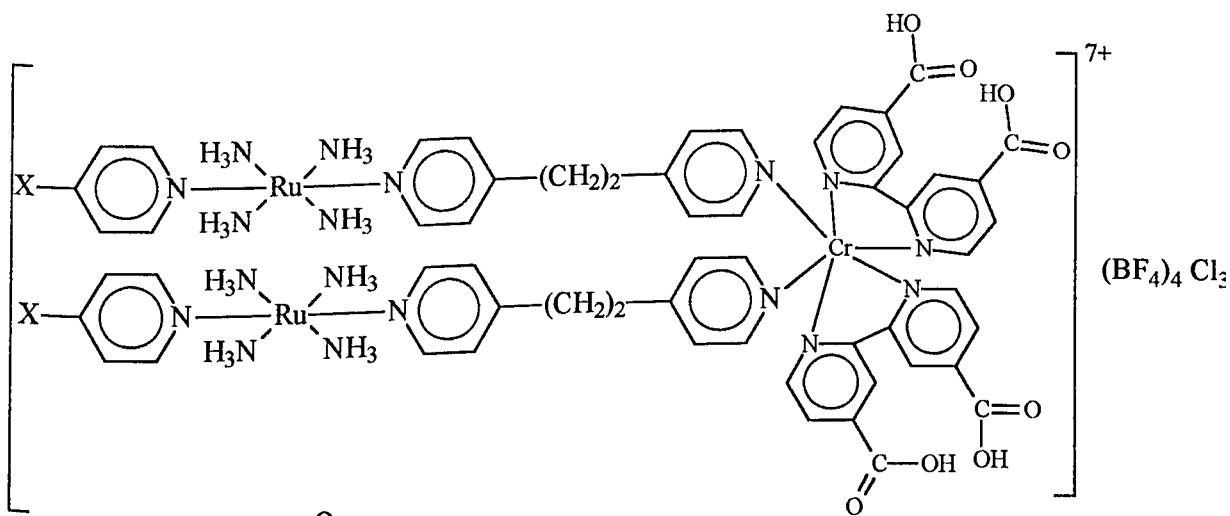
tetrafluoroborato de trans-tetraaminopiridinal-1,2-bis(4-piridil)etanorutênioII



tetrafluoroborato de trans-tetraaminoisonicotinamida-1,2-bis(4-piridil)etanorutênioII



cloreto de cis-diclorobis(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina)cromioIII



onde X = - H e —C(=O)NH_2

cis- $\{ \text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{bpa})] \}_2 [\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_2$

Figura 10: Estrutura dos Complexos.

4.3 - Determinação do pKa do Ligante 1,2-bis(4-piridil)etano

O ligante 1,2-bis(4-piridil)etano, apresenta espectros diferentes na forma protonada e não protonada. Essa característica permite determinar o pKa de protonação, e determinar as melhores condições em que a síntese podem ser realizada. As figuras 11 e 12, mostram os espectros qualitativos do ligante protonado e não-protonado

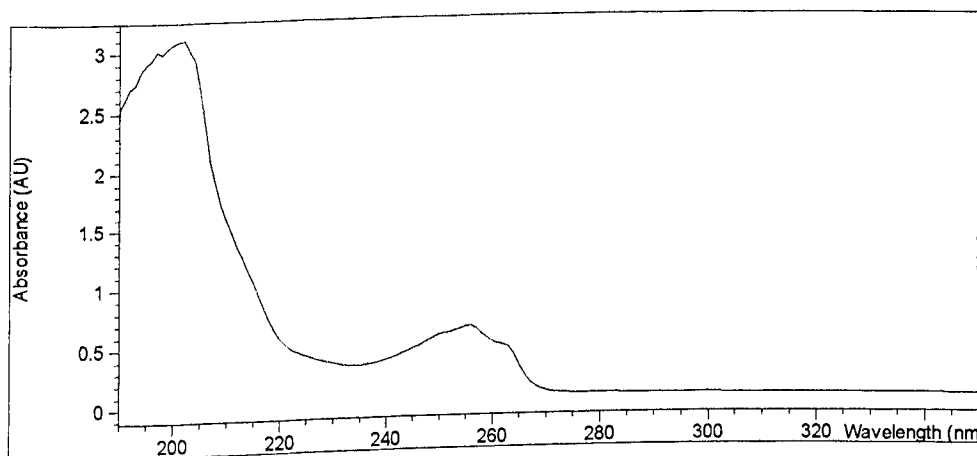


Figura 11: Espectro de absorção qualitativo do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano não-protonado

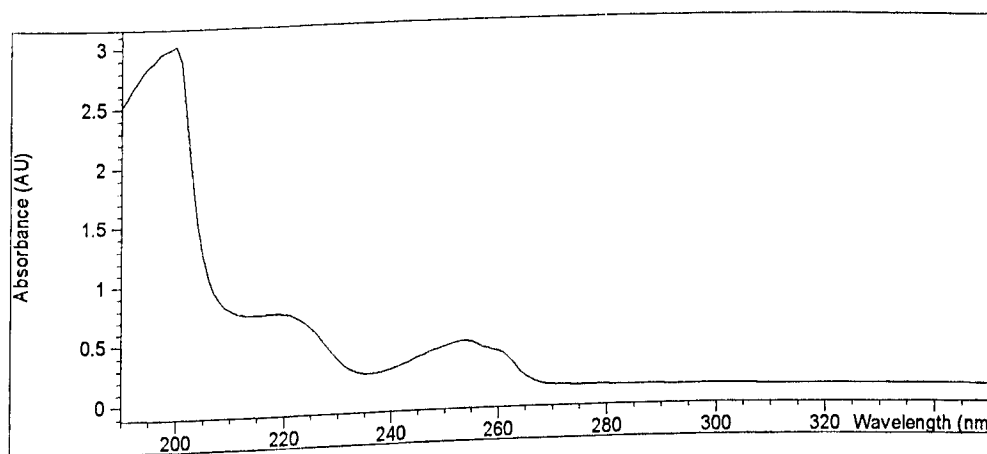


Figura 12: Espectro de absorção qualitativo do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano protonado

A figura 13, mostra o gráfico do $pH \times \log[A_o - A/A_f]$, de onde obtemos o valor do pKa referente as equilíbrio $LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$, onde L = 1,2-bis(4-piridil)etano.

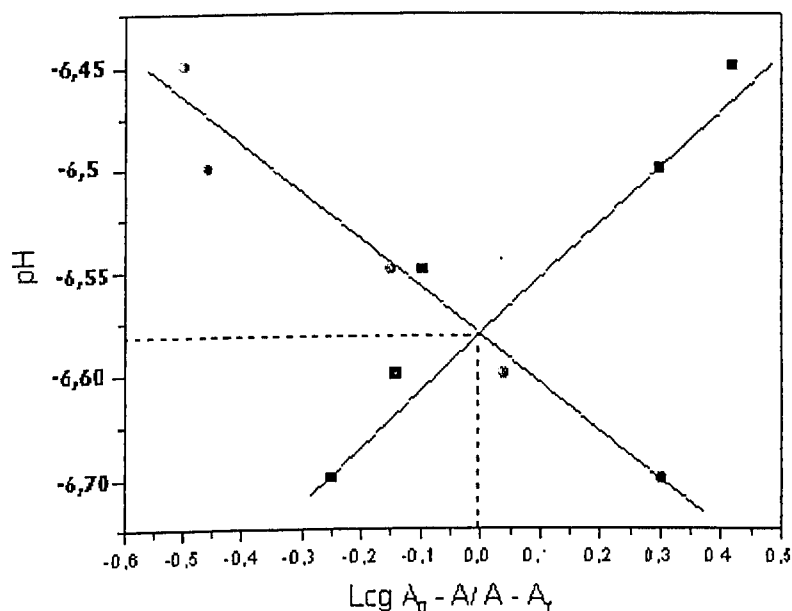


Figura 13: Gráfico de pH x $\log [A_0 - A/A - A_i]$ para o equilíbrio $L^+ \rightleftharpoons L$

- Variação na absorvância do λ_{MAX} da espécie protonada.
- Variação na absorvância do λ_{MAX} da espécie não-protonada.

O pKa calculado foi de 6,5, e a faixa de pH empregada para a síntese dos complexos de rutênio foi de 6,0 à 6,5.

4. 4 - Bandas na região do Ultravioleta

As bandas na região do ultravioleta (U.V.) têm energias e intensidade semelhantes às dos ligantes livres, porém deslocadas para energias mais altas. Essas bandas foram atribuídas, em analogia a outras aminas de rutênio [53 - 55] como sendo devidas a transições internas dos ligantes (IL). Esta atribuição indica que os orbitais envolvidos na transição nos complexos, são muito semelhantes aos orbitais envolvidos na transição ($\pi \rightarrow \pi^*$) nos ligantes livres. As figuras de 14 a 17 mostram os espectros qualitativos dos ligantes na região do ultravioleta.

53. BENTO, M. L. and TFOUNI, E. - *Inorg. Chem.* 27: 3410-3413, 1988.

54. PAVANIN, L. A. GIESBRECHT, E. and TFOUNI, E. *Inorg. Chem.* 24: 4444-4446, 1985.

55. TFOUNI, E. and FORD, P.C. - *Inorg Chem* 19: 72-76, 1980.

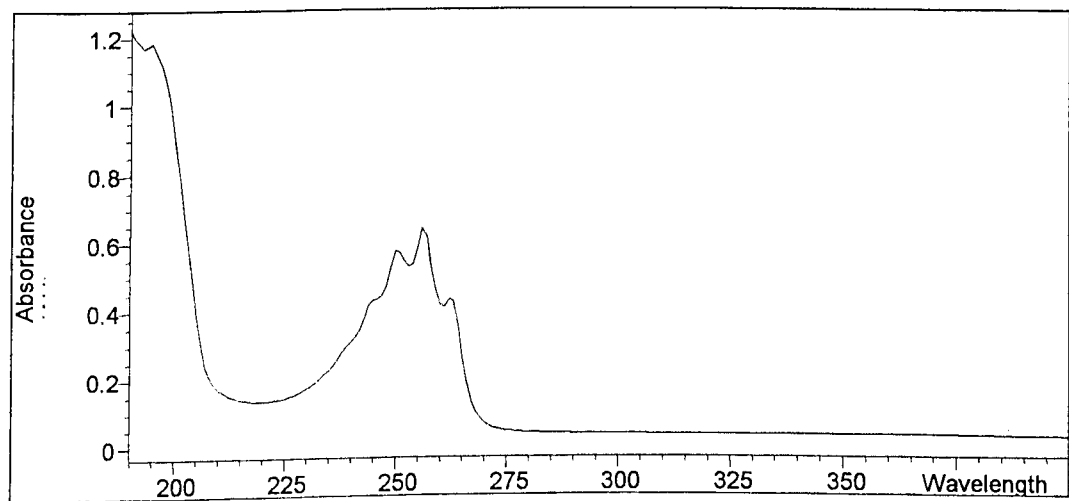


Figura 14: Espectro qualitativo do ligante piridina

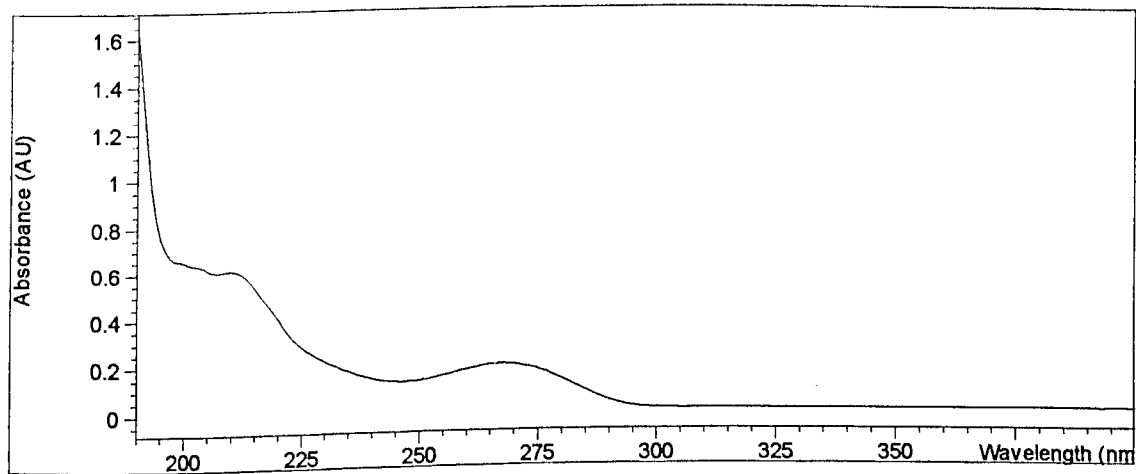


Figura 15: Espectro qualitativo do ligante isonicotinamida

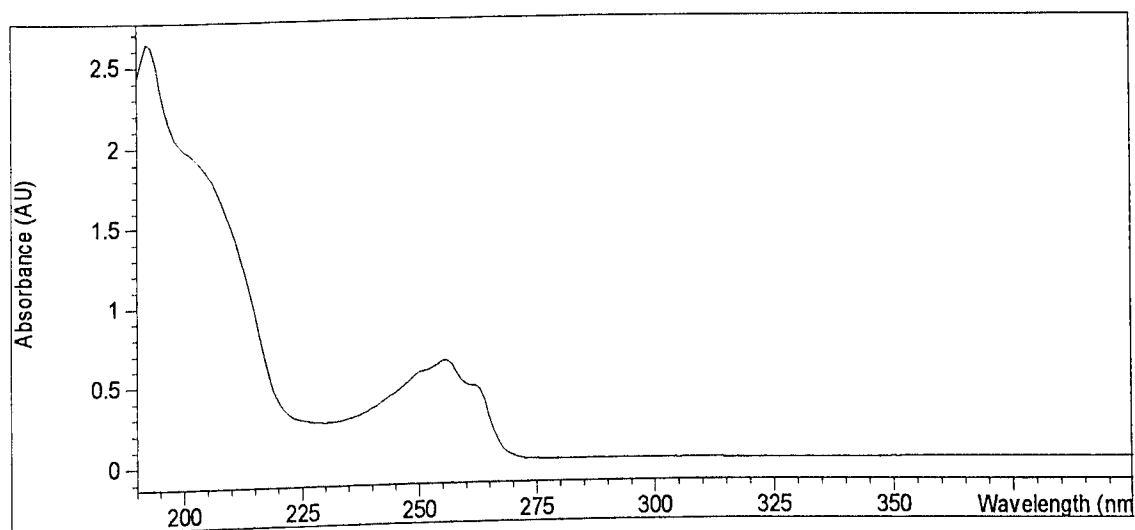


Figura 16: Espectro qualitativo do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano

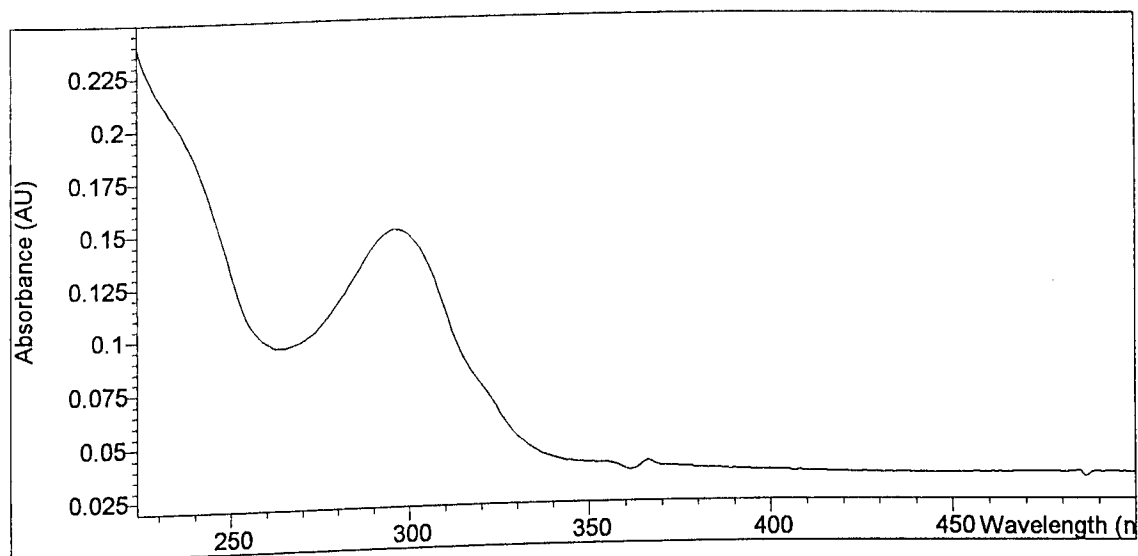


Figura 17: Espectro qualitativo do ligante 4, 4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

4. 5- Bandas na Região do Visível

4.5. 1- Espectros dos Monômeros de Rutênio

As figuras de 18 a 20 mostram os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ e $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}'](\text{BF}_4)_2$ em solução aquosa. Como característica geral, as pentaaminas e *trans*-tetraaminas de rutênio (II) apresentam em seus espectros, bandas na região do ultravioleta e do visível.

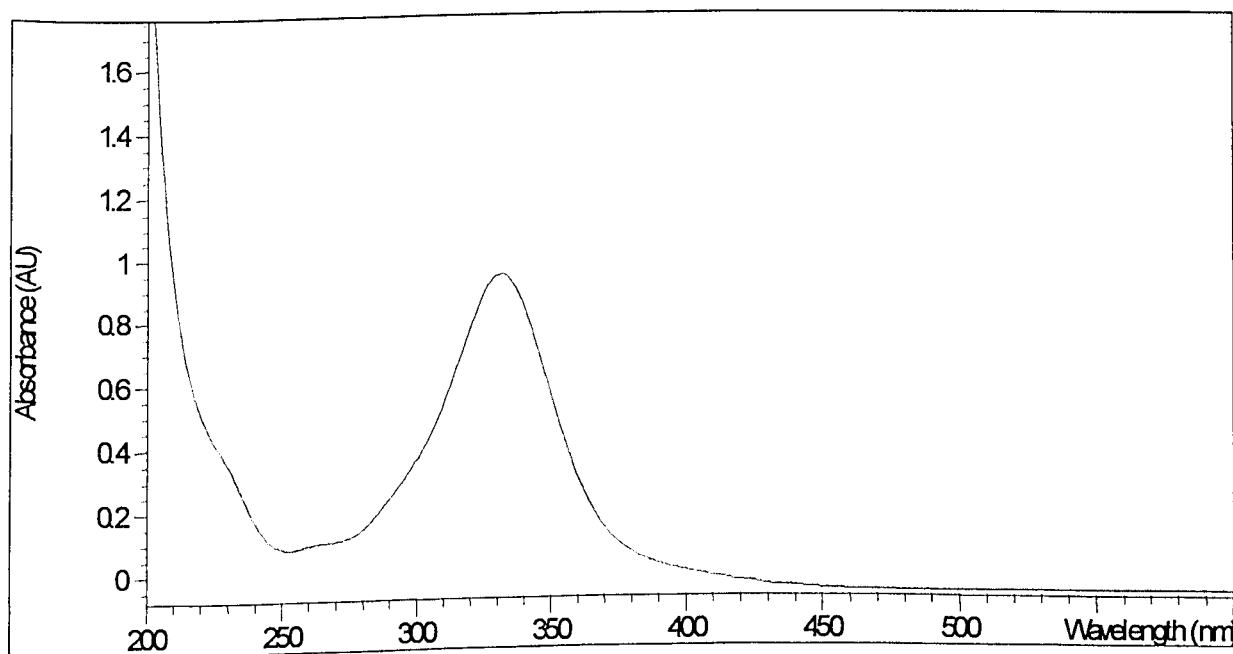


Figura 18- Espectro eletrônico quantitativo do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ em solução aquosa concentração igual a $9,57 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

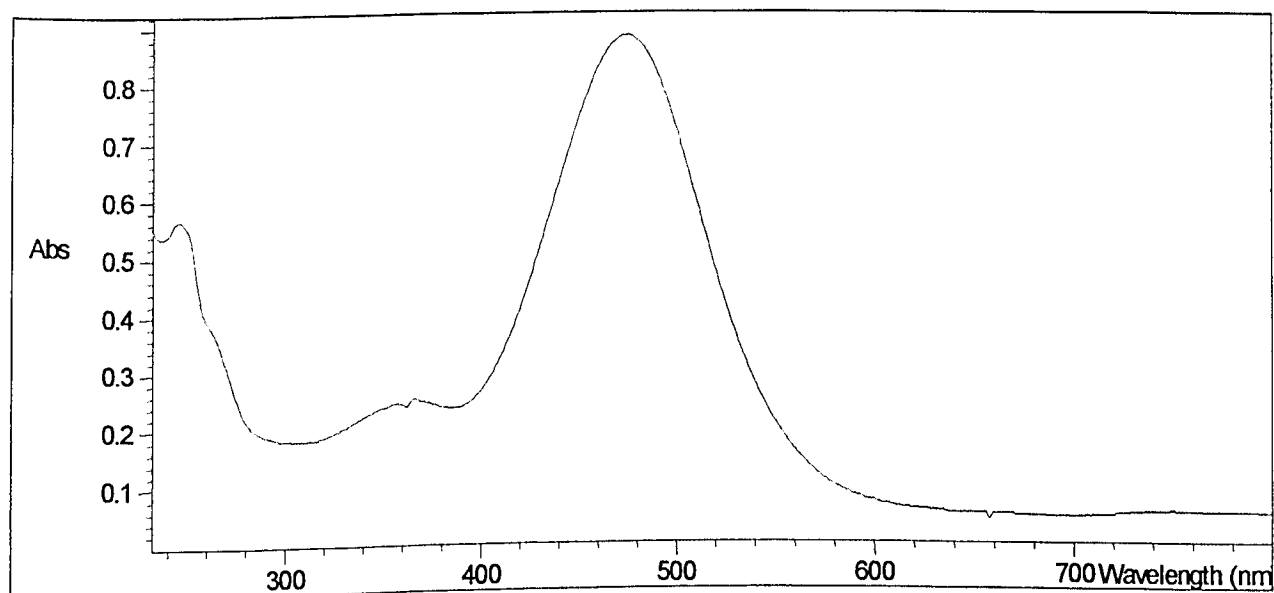


Figura 19- Espectro eletrônico quantitativo do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂, em solução aquosa concentração igual a $2,93 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

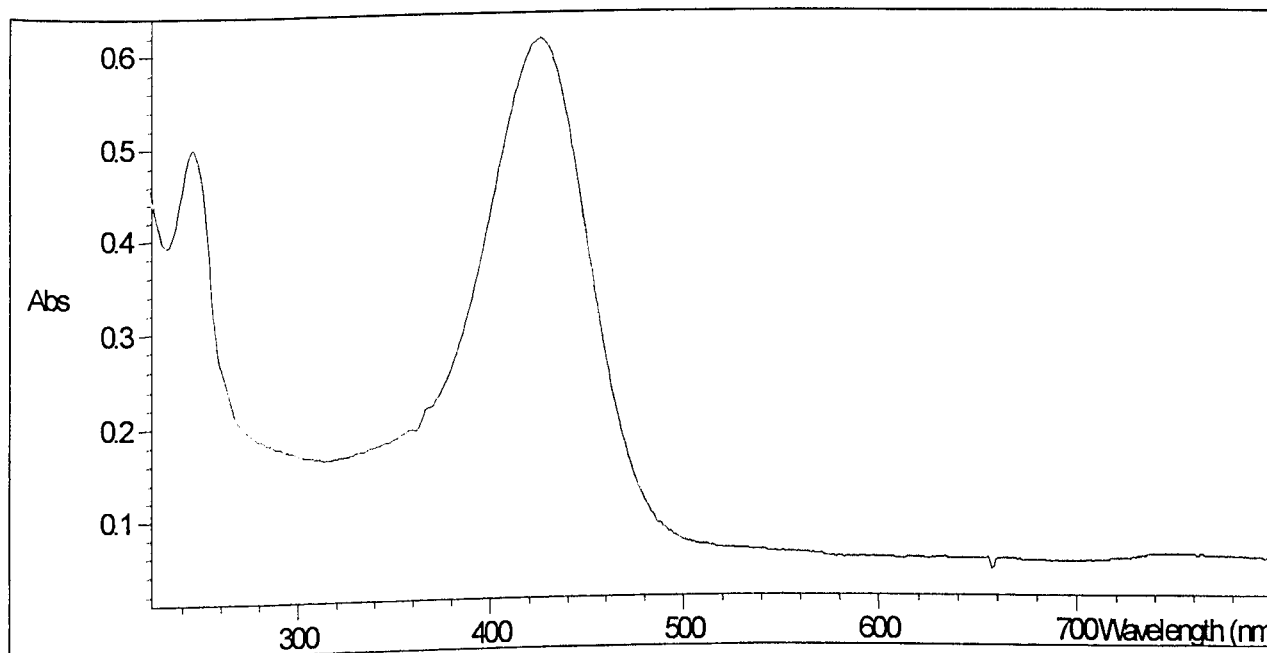


Figura 20- Espectro eletrônico quantitativo do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂ em solução aquosa concentração igual a $3.96 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Mostra a literatura [53, 55], que as *trans*-tetraaminas de rutênio (II), podem apresentar uma ou duas bandas de absorção na região do visível. O monômero obtido a partir do ligante isn apresentou duas bandas de absorção, sendo que a de mais baixa energia é a de maior intensidade (MLCT-1) e a de mais alta energia (MLCT-2) é a menos intensa. A tabela 3 resume as propriedades espectroscópicas de complexos *Trans*-[Ru(NH₃)₄L(bpa)](BF₄)₂.

As bandas encontradas no ultravioleta, têm sido atribuídas às transições internas do ligante (IL), e são bastante semelhantes às transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ dos ligantes não complexados [53].

53. BENTO, M. L. and TFOUNI, E. - *Inorg. Chem.* 27: 3410-3413, 1988.
55. TFOUNI, E. and FORD, P.C. - *Inorg Chem* 19: 72-76, 1980.

Já a intensa banda ($\epsilon \sim 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mL}$) observada na região do visível tem sido atribuída às transições eletrônicas entre os orbitais moleculares centrados principalmente no metal (orbital essencialmente com características t_{2g}) e os orbitais moleculares centrados principalmente no ligante (ou seja, com características essencialmente de π^* do ligante), o que corresponde formalmente a transferir um elétron do metal para o ligante [53, 56]. Esse tipo de banda (MLCT), presente nos compostos de rutênio (II) com ligantes heterocíclicos nitrogenado, apresenta o interessante aspecto de ser sensível ao ligante. A tabela 3 ilustra essa característica.

Tabela 3: Propriedades espectroscópicas dos complexos *Trans*-[Ru(NH₃)₄L (bpa)]⁺² e análogos *Trans*-[Ru(NH₃)₄LL']⁺², e [Ru(NH₃)₅L]⁺² em solução aquosa.

TIPO	L'	L	MLCT-1 (nm)/ log ϵ	MLCT-2 (nm) / log ϵ	Ref.
<i>trans</i>	*bpa	Py*	422 (4,31)	---	
<i>trans</i>	*bpa	isn	474 (4,23)	366 (3,61)	
<i>trans</i>	4-pic	4-pic	417 (4,26)	---	[53]
<i>trans</i>	4-pic	py	420 (4,21)	---	[53]
<i>trans</i>	4-pic	isn	474 (4,21)	355 (3,51)	[53]
<i>trans</i>	4-pic	4-acpy	513 (4,17)	358 (3,54)	[53]
<i>trans</i>	Py	py	422 (4,24)	---	[53]
<i>trans</i>	Py	isn	470 (4,22)	363 (3,45)	[53]
<i>trans</i>	Py	4-acpy	507 (4,11)	369 (3,52)	[53]
<i>trans</i>	Isn	4-acpy	514 (4,28)	378 (3,25)	[53]
<i>trans</i>	4-acpy	4-acpy	532 (4,32)	383 (3,87)	[53]
<i>cis</i>	Isn	4-pic	467 (4,05)	371 (3,85)	[54]
<i>cis</i>	Isn	py	466 (4,01)	378 (3,83)	[54]
<i>cis</i>	Isn	4-acpy	503 (4,13)	426 (4,02)	[54]
<i>cis</i>	Isn	isn	478 (4,13)	413 (4,01)	[54]
	NH ₃	py	407 (3,89)	-----	[56]
	NH ₃	4-pic	397 (3,89)	-----	[56]
	NH ₃	isn	479 (4,06)	-----	[57]
	NH ₃	4-acpy	523 (3,97)	-----	[58]

*deste trabalho

Os monômeros de rutênio sintetizados apresentaram uma ou duas bandas de MLCT, de acordo com o ligante piridínico. O complexo obtido com o ligante py, mostrou apenas uma banda de transferência de carga (MLCT-1). O complexo obtido a partir do ligante isn, mostrou duas bandas de transferência de carga. A segunda banda observada pode ter a sua origem devido a uma assimetria do ligante em relação ao restante da molécula, figura 21.

53. BENTO, M. L. and TFOUNI, E. – *Inorg. Chem.* 27: 3410-3413, 1988.
 54. PAVANIN, L. A. GIESBRECHT, E. and TFOUNI, E. *Inorg. Chem.* 24: 4444-4446, 1985.
 56. FORD, P.; RUDD, D.F.P.; GAUNDER, R and TAUBE, H - *J. Am. Chem. Soc.* 90: 1187, 1968.
 57. GAUNDER, R. and TAUBE, H. – *Inorg. Chem.* 9: 2627, 1970.
 58. MALOUF, G. FORD, P. *J. Am. Chem. Soc.* 99: 7213-7220, 1977.

Tfouni e Ford [55], verificaram que quando $L = L'$, a MLCT-2 é fraca ou inexistente, provavelmente devido à simetria apresentada de um ligante em relação ao outro. A figura 22 mostra, esquematicamente, que a diferença entre o ligante piridínico (py e/ou 4-pic) e o bpa é menor do que a apresentada por este ligante (bpa) e os ligantes piridínicos (isn e/ou 4-acpy) figura 21. Trabalhos posteriores [59], baseados em dados de cristalografia obtidos para as pentaaminas de rutênio usando o ligante 4-acpy, mostraram que o ângulo entre o $(\text{NH}_3)\text{N} - \text{Ru} - \text{N} (4\text{-acpy})$, foi de 178° .

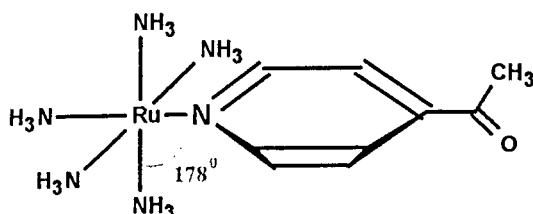


Figura 21: Ângulo observado entre o grupo 4-acpy e a amônia

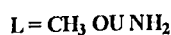
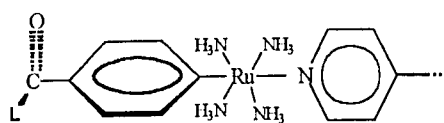


Figura 22: Influência dos grupos substituintes (acetil e amida) na simetria da molécula (pouca simetria, presença da banda MLCT-2).

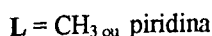
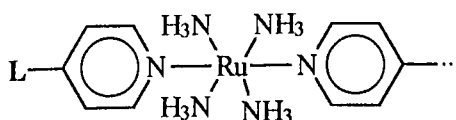


Figura 23: Influência dos grupos substituintes (metil) na simetria da molécula (alta simetria, ausência da banda MLCT-2).

55. TFOUNI, E. and FORD, P.C. - *Inorg Chem* **19**: 72-76, 1980.

59. BENTO, M. L.; *Tese de Doutorado*, UNESP- Araraquara, São Paulo, 1993.

4.5. 2- Espectro do Complexo de Crômio

A figura 23 mostra o espectro do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl.

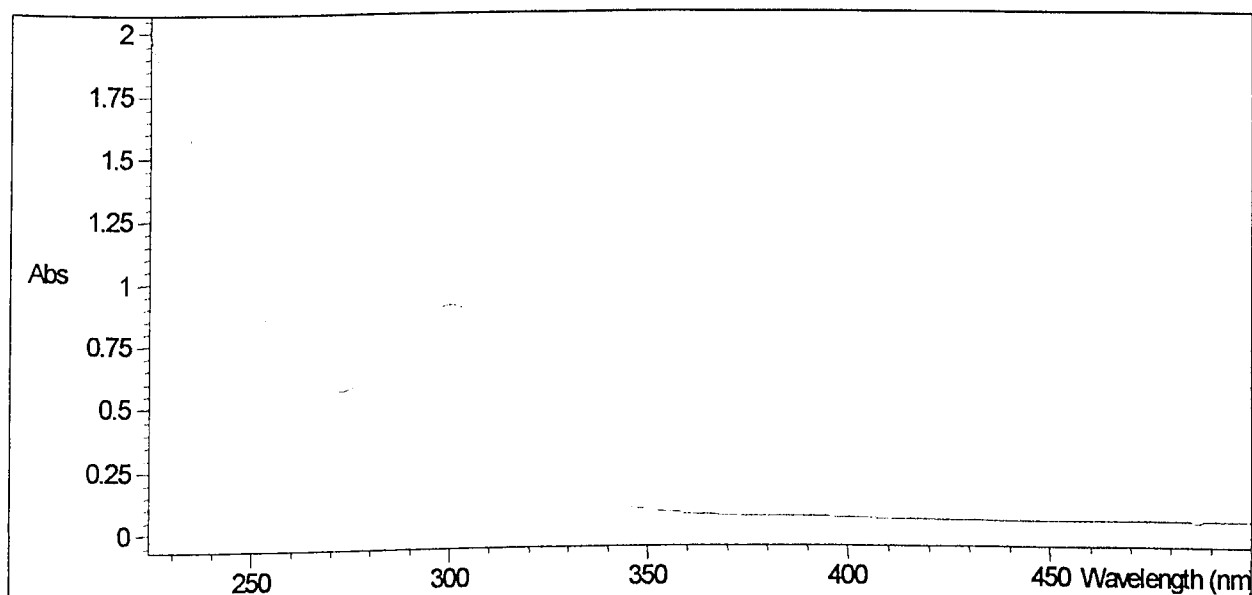


Figura 24- Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl em solução aquosa basificada com concentração igual a $3,41 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Os espectros eletrônicos de complexos crômio semelhantes ao [Cr(bpy)₃]³⁺, dão origem a três ombros não resolvidos centrados em de 430nm [60], atribuídas a uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a transição d-d e as transições vibracionais dentro do ligantes. Outra série de complexos de fórmula [Cr(bpy)₃X_n]³⁺ [61], também revelou a mesma série de três ombros, entretanto, o composto de crômio aqui sintetizado possui na sua estrutura grupos carboxi -COOH que poderia influir nas transições, dificultando ou deslocando uma das bandas de modo que haja uma sobreposição entre elas. Esse fato pode justificar o aparecimento de apenas duas bandas, uma a 300 nm podendo ser atribuída a transições internas dos ligantes, nesse caso o dcbH₂ e outra a 325nm, surgida da interação do ligante com o metal. A tabela 4, mostra parâmetros espectrais de alguns complexos de crômio obtido em solução aquosa.

60. LIMA J.F., *Tese de Doutorado, IQ de São Paulo, USP, São Paulo, 1996.*

61. RYU, C.K. and ENDICOTT, J.F. - *Inorg. Chem.* **27**: 2203-2214, 1988.

Tabela 4: Parâmetros espectrais em alguns complexos de crômio (III) em solução aquosa

Complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\log \epsilon)$			Ref.
$[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$	300 (4,42)	325 (4,17)	—	*
$[\text{Cr}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]^+$	445 (1,95)	418 (2,32)	394 (2,43)	[60]
$[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$	458 (2,34)	428 (2,83)	402 (2,97)	[62]
$[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{en})]^{3+}$	448 (2,02)	418 (2,09)	390 (2,21)	[61]
$[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{dpp})]^{3+}$	449 (2,18)	418 (2,71)	394 (2,90)	[60]
$[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{3+}$	442 (2,24)	414 (2,73)	390 (2,88)	[60]
$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$	454 (2,51)	435 (2,78)	405 (2,94)	[62]

* deste trabalho

4.5. 3- Espectros de Absorção das Triades

Os espectros das triades sintetizadas, mostraram duas regiões distintas: uma correspondendo a região dos monômeros de rutênio e outra correspondendo ao monômero de crômio. A síntese foi acompanhada espectrofotometricamente, onde se pode acompanhar a formação da triade. As figuras 24 e 25 mostram os espectros do acompanhamento da síntese da triade, feita para se determinar o tempo de reação de cada triade.

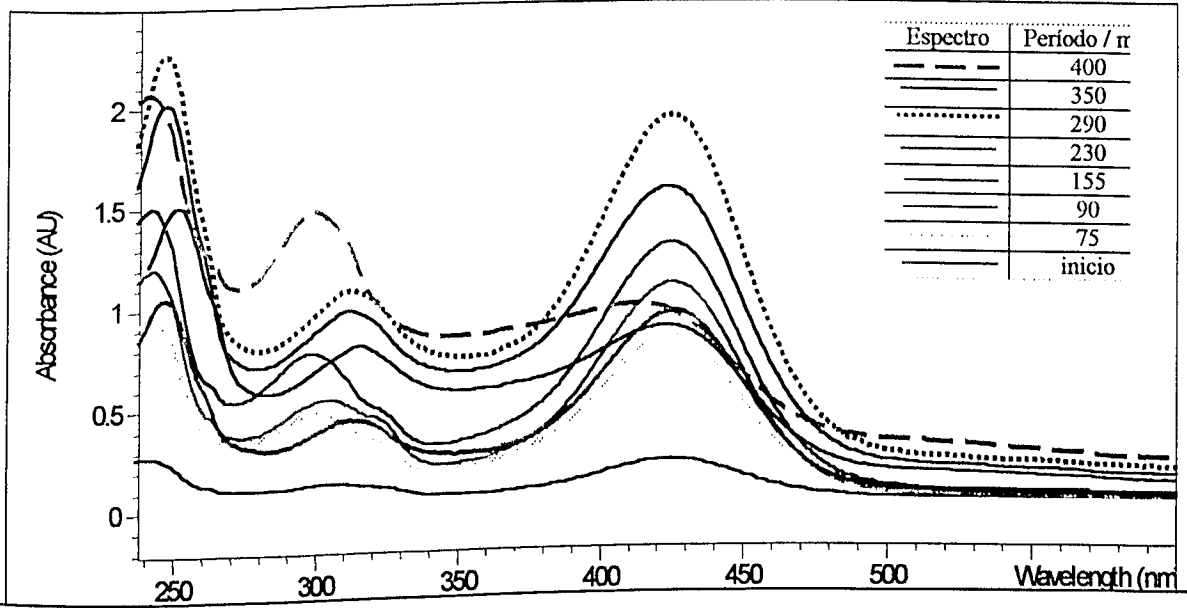


Figura 25: Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *cis*-{*trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})]_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2]\text{Cl}_3(\text{BF}_4)_4$

60. LIMA J.F., *Tese de Doutorado, IQ de São Paulo, USP, São Paulo, 1996.*
61. RYU, C.K. and ENDICOTT, J.F. - *Inorg. Chem.* **27**: 2203-2214, 1988.
62. LEVER, A.B.P. *Inorg. Electr. Spectros.*, 2nd Ed., Elsevier Amsterdam, 1984.

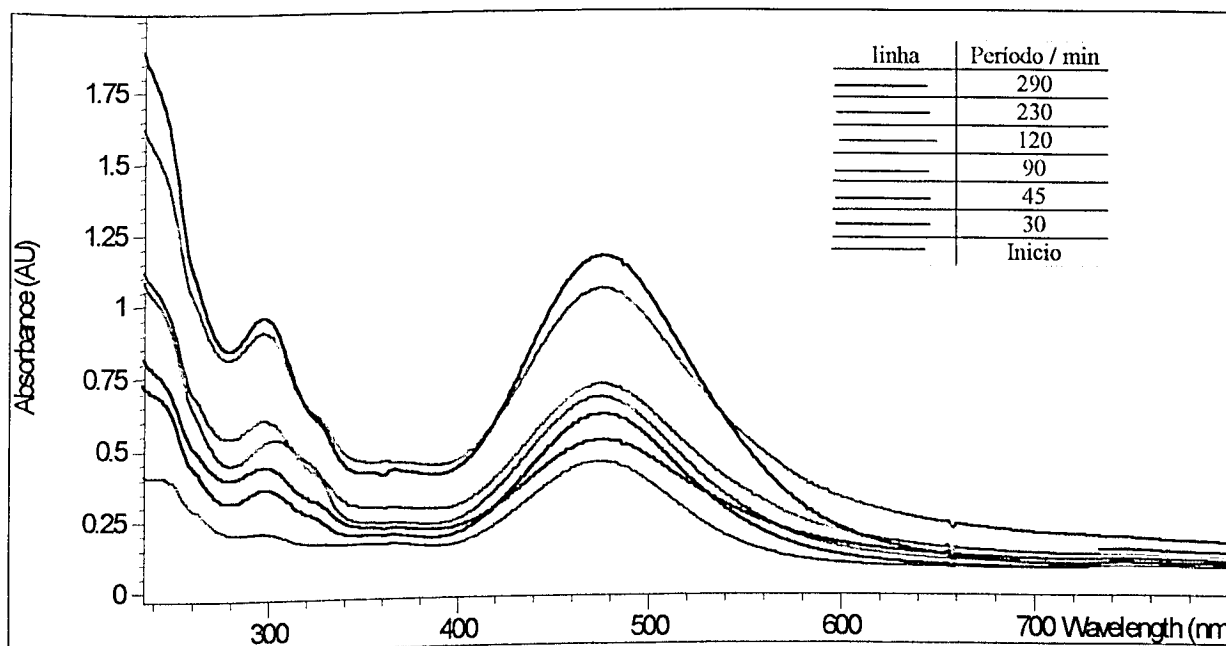


Figura 26: Espectro qualitativo do acompanhamento da síntese do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]Cl₃(BF₄)₄}

As figuras 26 e 27 mostra o espectro dos compostos finais obtidos.

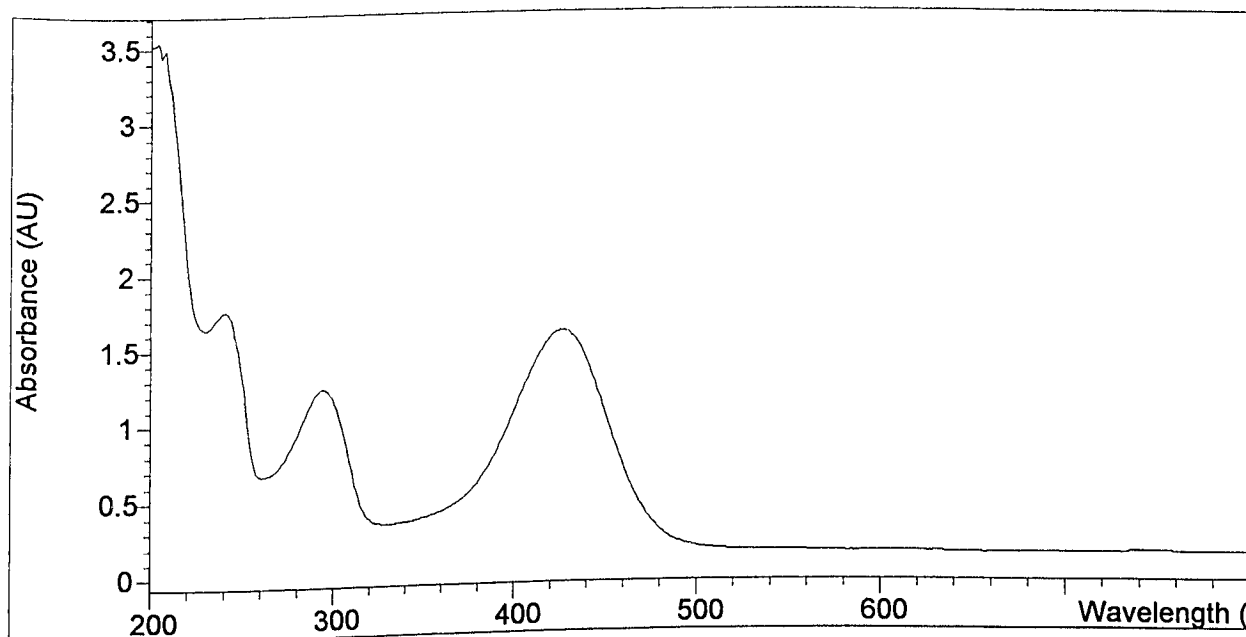


Figura 27- Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂Cl₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa, concentração igual a $3,41 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

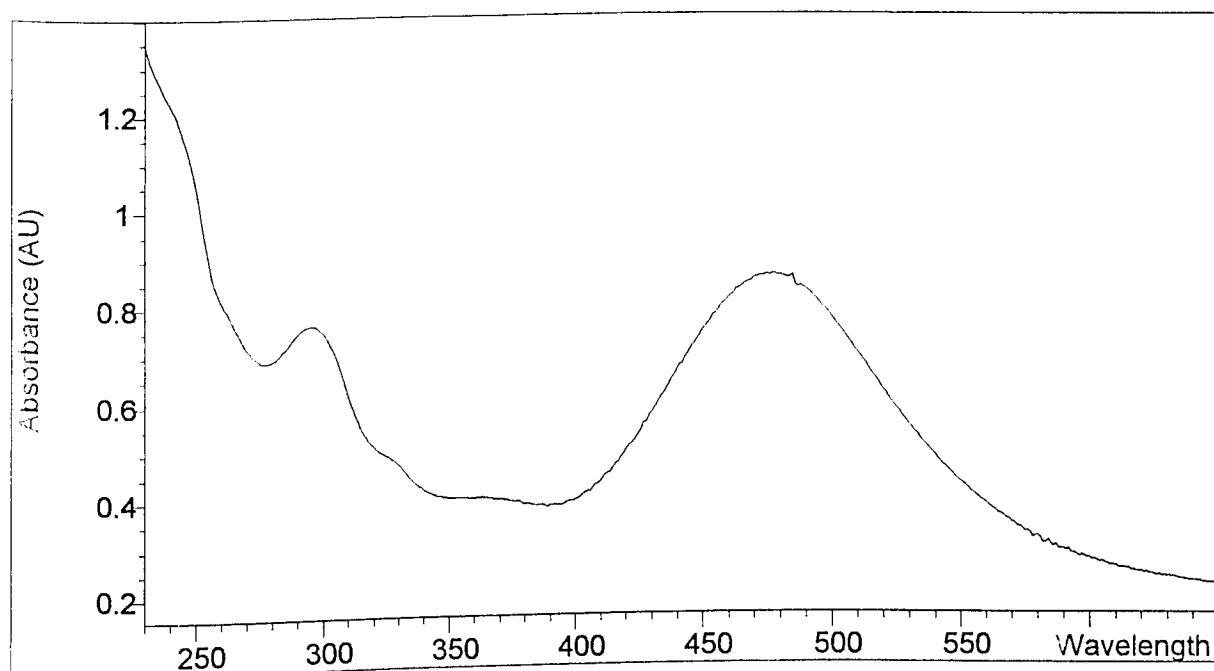


Figura 28- Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂Cl₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa concentração igual a $3,30 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

As figuras 28 e 29 mostram a sobreposição dos espectros, onde podemos ver claramente a regiões correspondentes a cada monômero no composto final

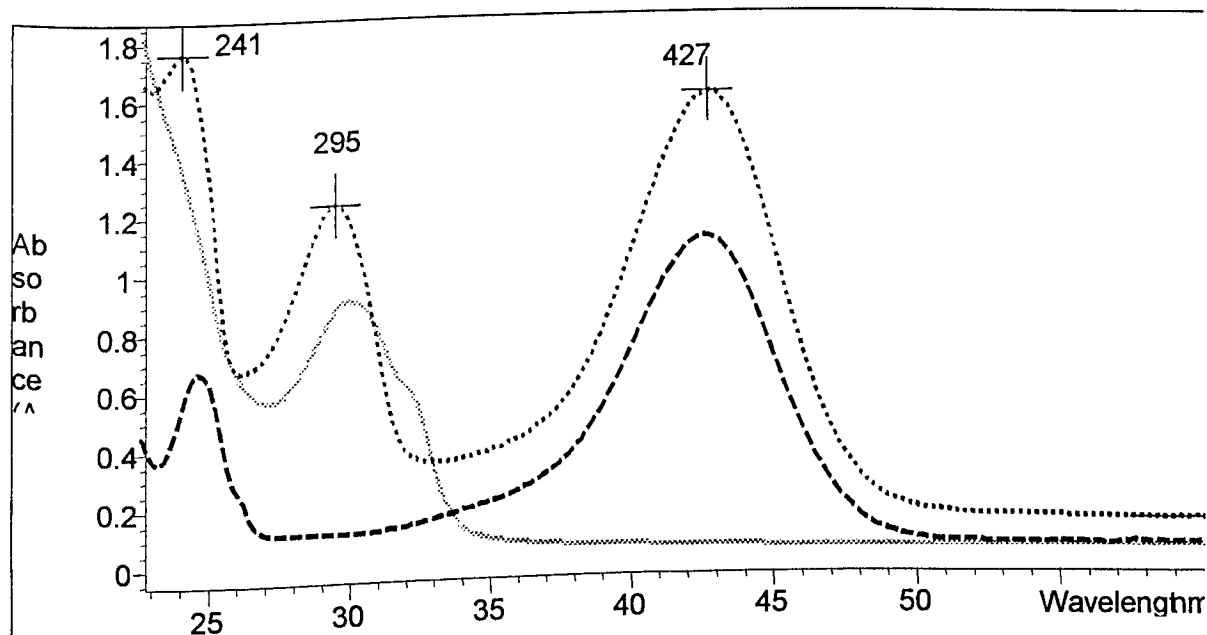


Figura 29: Sobreposição dos espectros qualitativo: [.....] *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ [— · — · —] *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂ e [—] *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl em solução aquosa.

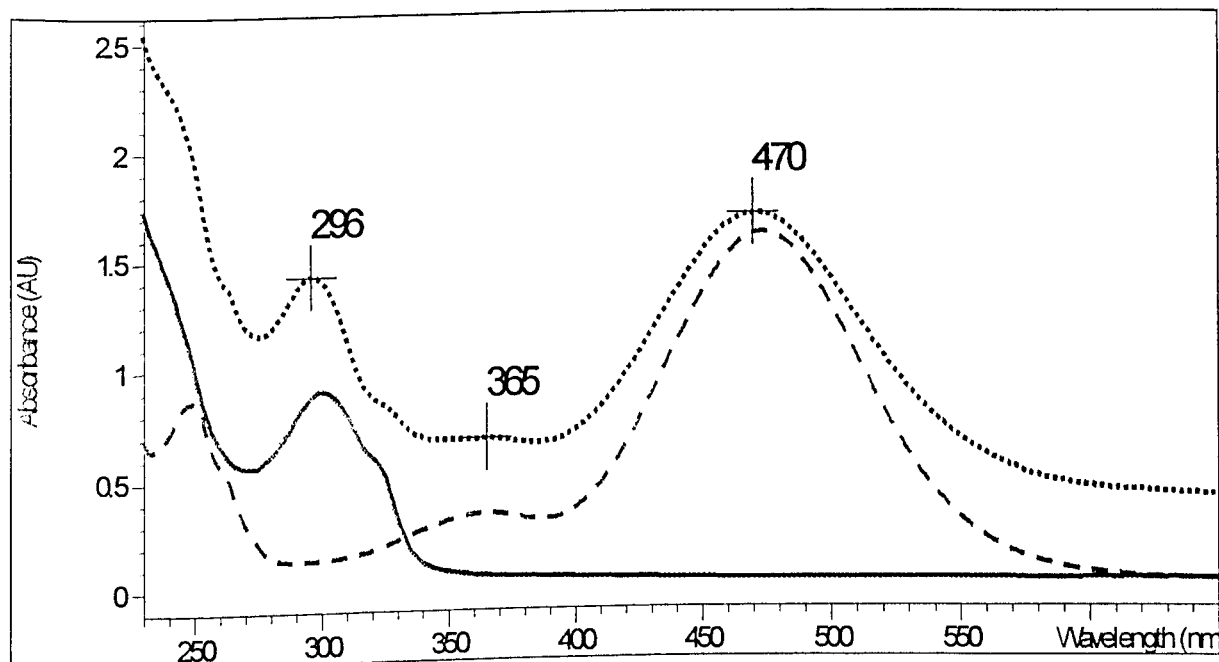


Figura 30: Sobreposição dos espectros qualitativo: [.....] *cis*-{*trans*-
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})]_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$ [.....] *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$ e [—] *cis*-
 $[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em solução aquosa.

O novo composto sintetizado revelou características pertencentes aos dois monômeros isolados, ou seja, os compostos apresentaram as bandas características do monômero de cromo e do monômero de rutênio. A tabela 5 mostra as regiões pertencentes aos monômeros e a tríade.

Tabela 5: Dados espectroscópicos e $\log \epsilon$ dos monômeros e do sistema final

Compostos	λ (nm)	$\log \epsilon$
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})]_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$	241 (IL)	4,17
	295 (IL)	4,00
	427 (MLCT)	4,13
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})]_2[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2](\text{BF}_4)_4\text{Cl}_3$	240 (IL)	4,36
	295 (IL)	4,19
	335 (MLCT-2)	4,09
	470 (MLCT-1)	4,23
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{dcbH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	300 (IL)	4,42
	325(MC)	4,17
<i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$	250 (IL)	3,96
	474 (MLCT-1)	4,23
	366 (MLCT-2)	3,52
<i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{bpa})](\text{BF}_4)_2$	245 (IL)	3,92
	422 (MLCT)	4,30

A triade obtida a partir do monômero de rutênio com o ligante isn mostrou uma segunda banda de MLCT, indicando que a formação do sistema não afetou a interação do metal com o ligante isomocotinamida, sugerindo assim, que a configuração final do sistema coordenado tenha sofrido pouca alteração.

4. 6- Voltametria Cíclica

4.6. 1- Voltametria Cíclicas dos Monômeros de Rutênio

A figura de 31, mostram os voltamogramas cíclico do eletrólito usado nas medidas. Os picos obtidos nos compostos são característicos apenas dos monômeros de rutênio. As figuras 32 e 33, mostram os voltamogramas cíclicos dos monômeros de rutênio, registrado a uma razão de 100 mV/s. Nos voltamogramas, podemos notar, apenas um pico anódico e um pico catódico, o que sugere a existência de uma única espécie eletrostática de rutênio nesse intervalo de potencial.

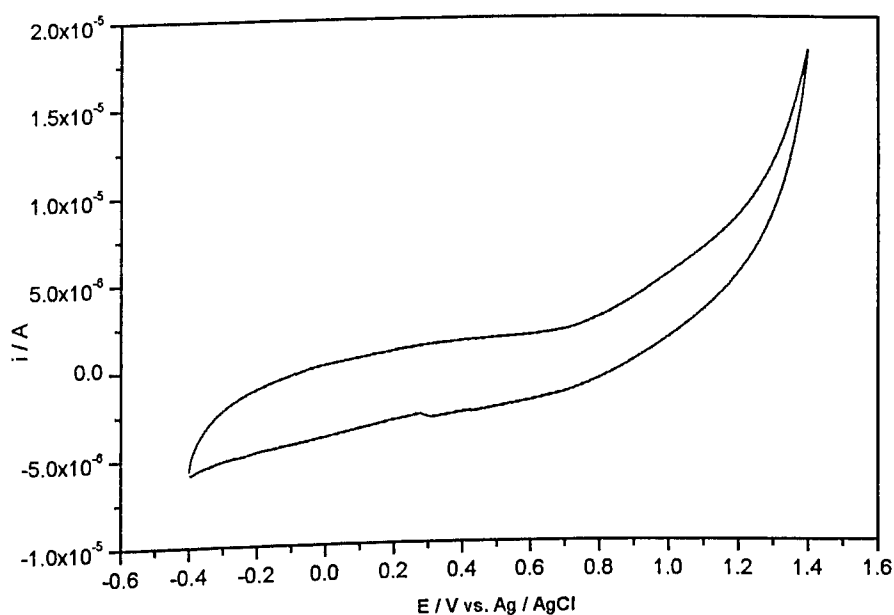


Figura 31: Voltamograma cíclico do eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹

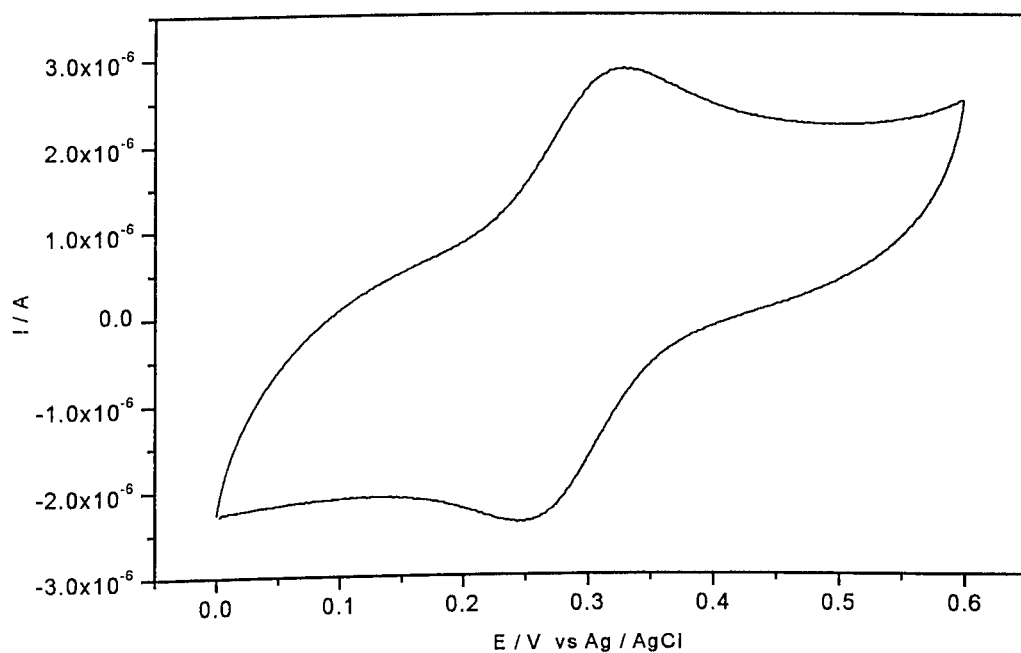


Figura 32- Voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)](BF₄)₂, $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

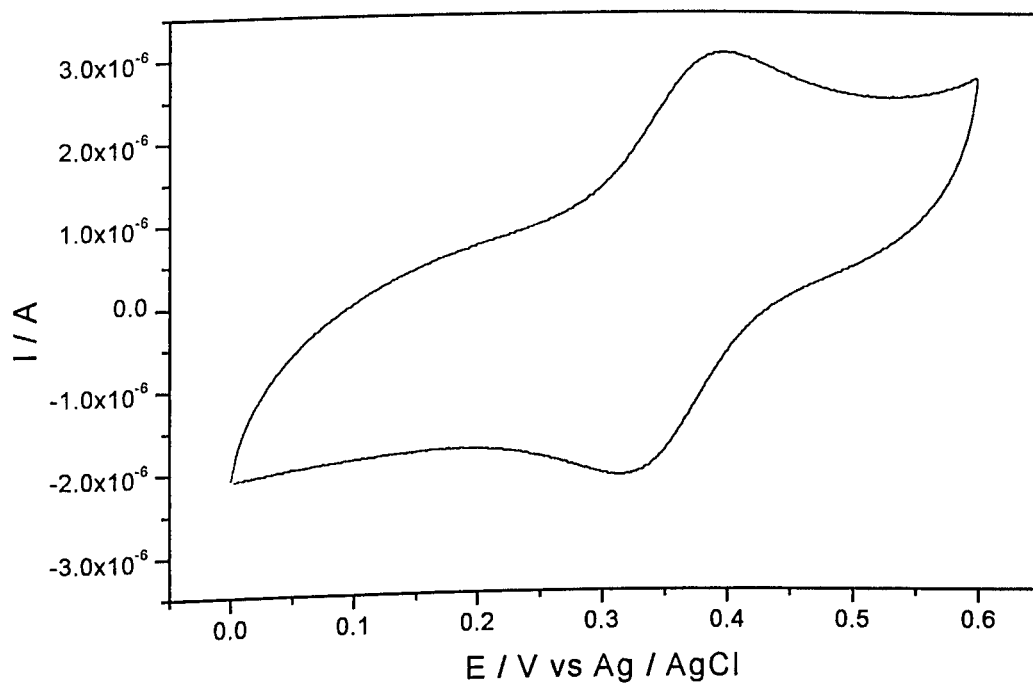


Figura 33 - Voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂, $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Tabela 6: correlação entre as bandas MLCT e o potencial formal

L	L'	$E_f \times \text{NHE (mV)}$	Banda MLCT-1 (nm)	ref
py	bpa	449	426	*
isn	bpa	470	474	*
4-acpy	bpa	594	510	[63]
py	pz	649	475	[64]
isn	pz	699	490	[64]

A tabela 6 mostra os valores de E_f em mV, referentes ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), pela adição de 0,222 V ao potencial obtido, e as bandas de MLCT dos monômeros de rutênio sintetizados neste trabalho e os obtidos na literatura. Estudos realizados por Lim e Cols. [65] e por Matsubara e Cols. [66], com aminas de rutênio, mostraram que a mudança de uma amônia no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3,+2}$ ou da água no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{O}]^{+3,+2}$, por um ligante insaturado L, como as piridinas provocava um aumento no valor do E_f . Esse aumento foi atribuído as interações σ e π do ligante L com o rutênio II. Então ligantes insaturados devem estabilizar o estado de oxidação II do rutênio. Quanto maior a capacidade de recepção π e menor a capacidade σ do ligante L, maior o E_f . O grupo 4-acetilpiridina (4-acpy) é captor de elétrons e, conforme podemos constatar pela tabela, o potencial observado para o complexo obtido com esse ligante foi alto. Esse fato pode ser atribuído a carbonila deste substituinte, que ocasiona um efeito captor sobre o anel aromático. O grupo amida, do ligante isn, é também captor de elétrons, porém o efeito global no complexo, evidenciado pelo potencial, é menor do que o observado no complexo com o ligante 4-acpy. Nas figuras 34 a 36, representamos o efeito captor e doador dos grupos substituintes no anel piridínico. A espessura das setas indica a contribuição de cada grupo.

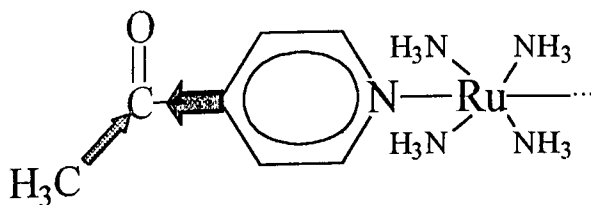


Figura 34: Efeito captor da carbonila muito alto, Potencial formal alto

63. SANTOS, W.B.; BENTO, M.L.; MADURRO, J. M.; BACELAR, W. K.; PAVANIN, L. A. *Anais da 12ª SBQ – Ribeirão Preto*, 1999.
64. BENTO, M. L.; *Tese de Mestrado*, UNESP- Araraquara, São Paulo, 1985.
65. LIM, H.S., BARCLAY, D.J. and ANSON, F.C. *Inorg. Chem.* **11**: 1460, 1972.
66. MATSUBARA, T. and FORD, P.C. – *Inorg. Chem.* **15**: 1107-1110, 1976.

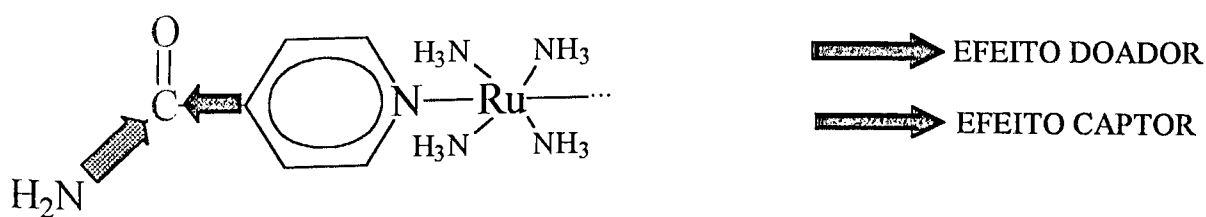


Figura 35: Efeito captor da carbonila médio, Potencial formal alto

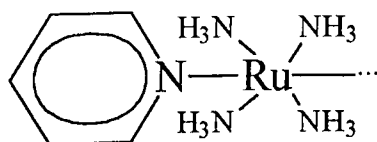


Figura 36: Ausência de grupos substituintes, sem efeito doador ou captor,
potencial formal baixo.

4.6. 2 – Voltametria Cíclica dos Sistemas Supramoleculares (Triades)

As figuras 37 e 38 mostram os voltamogramas cíclicos do sistema supramolecular. Nos voltamogramas, também podemos observar apenas um pico anódico e um pico catódico, referêntes ao par Ru(II) / Ru(III), na mesma região da observada no monômero separado.

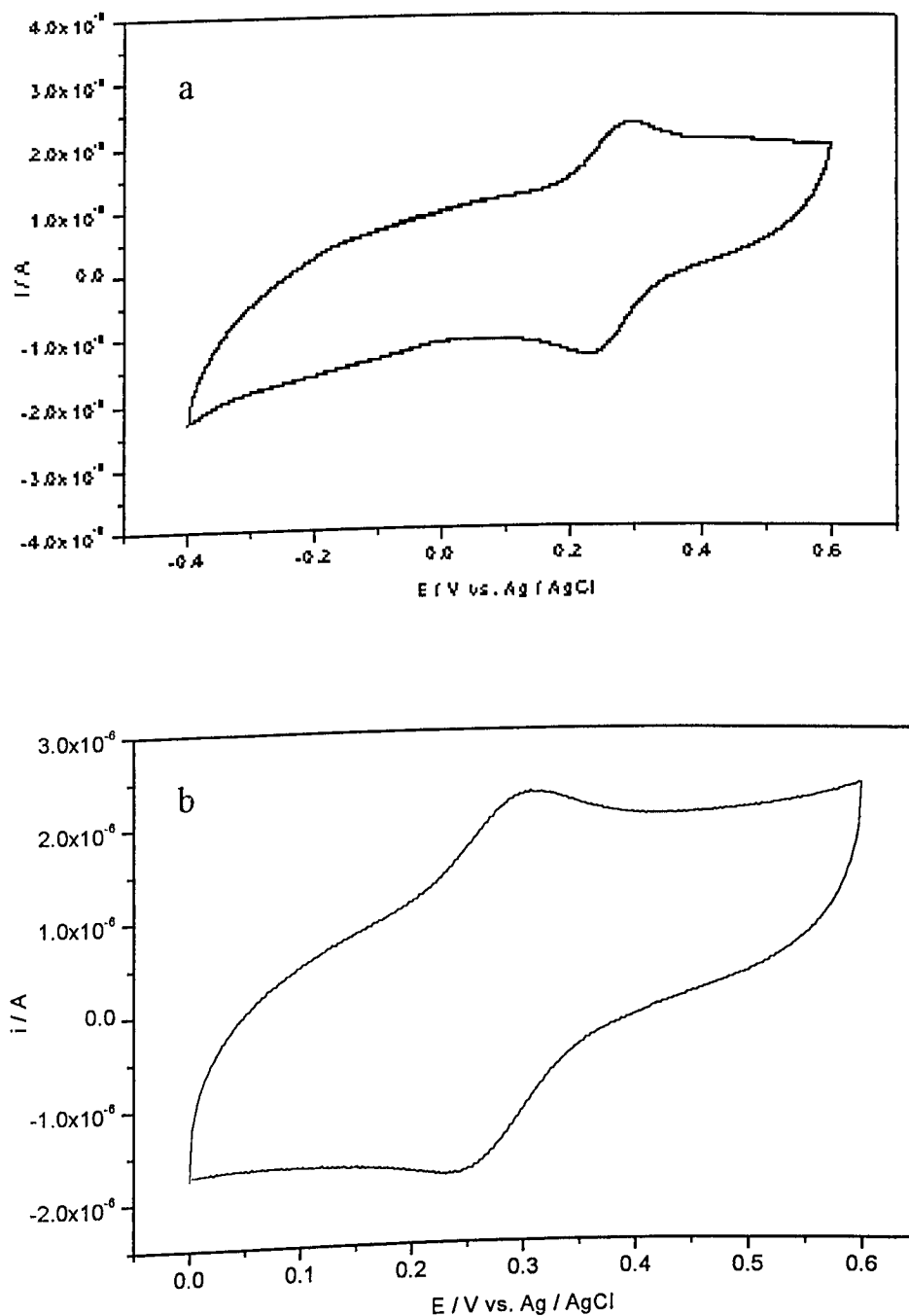


Figura 37: a) Voltamograma cíclico da solução de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]} (BF₄)₄Cl₃, $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em KCl 0,1 mol.L⁻¹ (de -1,4 à 1,0 V)
 b) Voltamograma cíclico da solução de *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]} (BF₄)₄Cl₃, $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em KCl 0,1 mol.L⁻¹ (de 0 à 0,6 V)

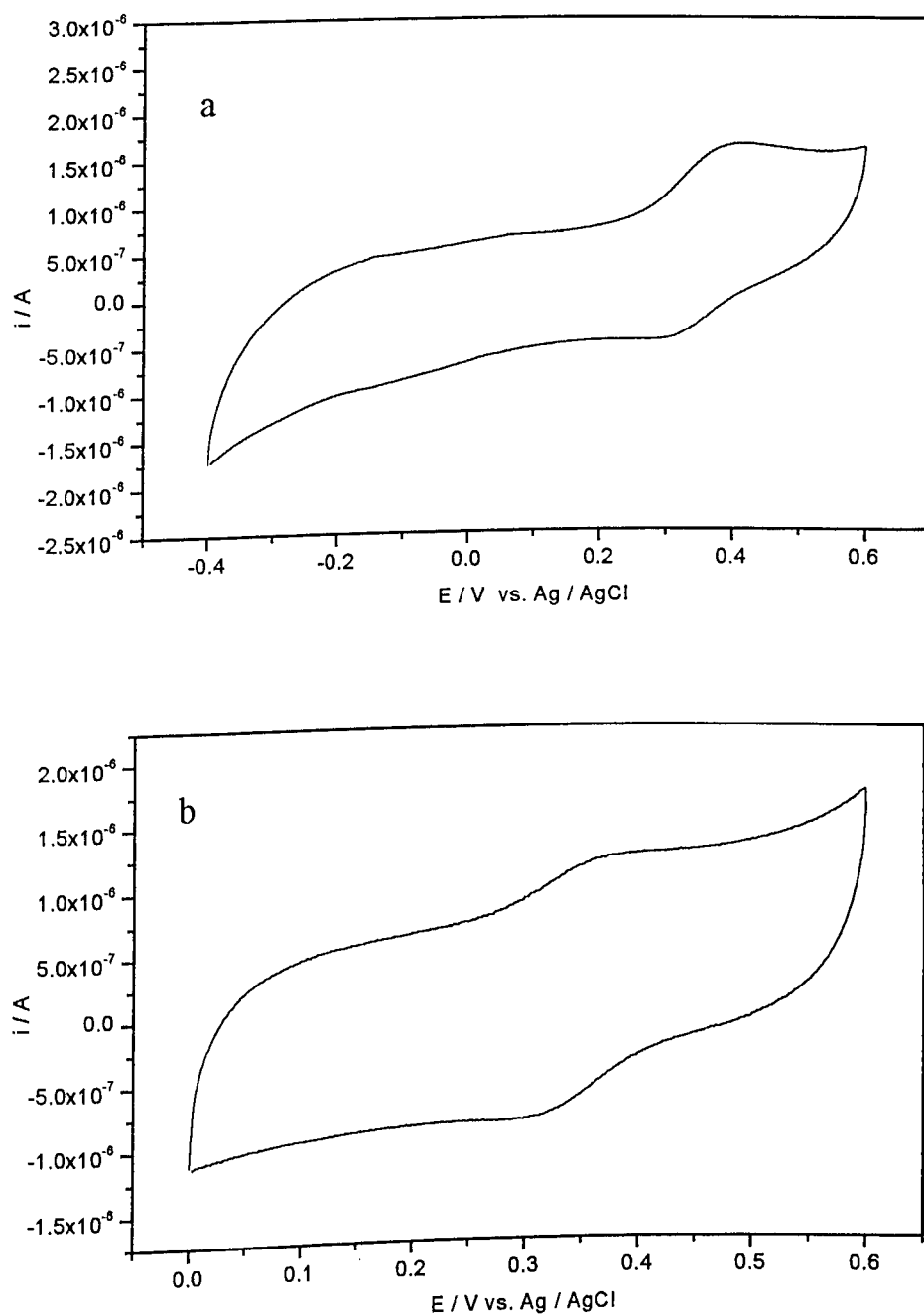


Figura 38: a) Voltamograma cíclico da solução de *cis*- $\{trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)]_2[Cr(dcbH_2)_2]\}$ $(BF_4)_4Cl_3$ $1,0 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ em KCl $0,1 mol.L^{-1}$ (de -1,4 à 1,0 V)
 b) Voltamograma cíclico da solução de *cis*- $\{trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(bpa)]_2[Cr(dcbH_2)_2]\}$ $(BF_4)_4Cl_3$ $1,0 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$ em KCl $0,1 mol.L^{-1}$ (de 0 à 0,6 V)

Tabela 7: correlação entre as bandas MLCT e o potencial formal

COMPOSTO	Banda MLCT-1 (log ϵ)	E _f x NHE (mV)
{ <i>cis</i> - (<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)]) ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁺⁷	427 (4,30)	450
{ <i>cis</i> - (<i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)]) ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂]} ⁺⁷	478 (4,23)	480

Os efeitos anteriormente observados para os monômeros também foram observados nas tríades, isto é, o efeito captor da carbonila pertencente ao grupo isonicotinamida, faz com que o potencial observado para o sistema obtido com esse ligante, seja maior do que o obtido com o ligante piridina. Desta forma observamos que a característica captora do grupo carbonila, do ligante isn do monômero de rutênio, não sofreu influência dos grupos carbonila pertencentes ao monômero de crômio.

4. 7- Espectros em Diferentes Solventes

Nos estudos sobre compostos do tipo [(NH₃)₅Ru(py)](ClO₄)₂ o efeito causado pelas moléculas do solvente, nas interações soluto-solvente, envolvem mudanças de energia, intensidade e forma das bandas no espectro de absorção, em relação a um sistema padrão. Nos estudos feitos por Taube e cols.[67], foi possível determinar a dependência de $\lambda_{\text{MÁX}}$ da banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT) em relação a mudança de solvente e correlacioná-la com constantes determinadas para cada solvente. As constantes dielétricas estão correlacionadas com o número de doação (DN) definido por Guttman [68]. Segundo Meyer e cols. [69], o efeito do solvente em complexos de aminas de rutênio (II) e (III) e os deslocamentos das bandas MLCT, é devida a uma interação específica dos hidrogênio dos grupos amínicos com a molécula do solvente. O efeito da estabilização do complexo de rutênio, através da doação de um par de elétrons do solvente aumentaria com o aumento de DN do solvente.

Na tabela 7 estão os valores de comprimento de onda obtidos para bandas de MLCT dos complexos sintetizados. Pela tabela observa-se que os complexos sintetizados podem exibir, no espectro de absorção, uma ou duas bandas de acordo com o ligante utilizado.

67. FORD, P.; RUDD, D.F.P.; GAUNDER, R. and TAUBE, H. - *J. Am. Chem. Soc.* **90**: 1187, 1968.

68. GUTMANN, V. - *Coordin. Chem. Rev.* **18**: 225-255, 1976.

69. CURTIS, J.C.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T.J. - *Inorg. Chem.* **22**: 224-236, 1983.

Tabela 8: Valores de MLCT-1 e/ou MLCT-2 dos complexos de *trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)L]²⁺

Complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (bpa)L] ²⁺	Acetonitrila	Acetona	Água	THF	DMSO
L	DN = 14,1 λ (nm)	DN = 17 λ (nm)	DN = 17,1 λ (nm)	DN = 20 λ (nm)	DN = 29,8 λ (nm)
4-acpy ^b	503	506	510	516	547
	378	375	382	380	392
Isn ^a	474	471	474	498	499
	400	370	366	386	385
Py ^a	428	431	426	446	456
4-pic ^b	428	428	422	426	451

a = deste trabalho b = referência [70]

A exploração inicial da dependência soluto-solvente, correlacionou a variação de comprimento de onda máximo (λ_{MÁX.}), com as propriedades macroscópicas do solvente, tais como constante dielétrica e momento dipolar. Embora se prestasse a uma análise inicial, a utilização desses parâmetros, por não representar as interações microscópicas, que por certo, existiriam entre os componentes da solução, dificulta a avaliação.

A energia de transferência dessas bandas pode ser relacionada com a donicidade do solvente, definida pelo número doador de Gutmann (DN). Com a mudança do solvente, observou-se variações nas posições das bandas de absorção tanto para MLCT-1, quanto das MLCT-2, quando notadas. Para cada um dos complexos estudados foi observada uma tendência geral de aumento do comprimento de onda, nas bandas de MLCT. O aumento no comprimento de onda da banda está relacionado com a interação do hidrogênio do grupos amínicos com as moléculas do solvente. Quanto maior a donicidade do solvente, maior o aumento da densidade eletrônica dos grupos amínicos e, conseqüentemente, maior é a transferência de carga desses ligantes para o centro metálico. Por sua vez, 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 se encontram dentro do previsto para complexos polares, contudo salientamos que para compostos não iônicos o mesmo efeito foi observado [71]. Tanto para compostos iônicos quanto para compostos não iônicos, pequenas alterações de energia das transições de MLCT se devem, provavelmente, a efeitos de maior polarizabilidade nas moléculas do solvente.

70. SANTOS, W.B.; BENTO, M.L.; MADURRO, J. M.; BACELAR, W. K.; PAVANIN, L. A. *Anais da 22ª SBQ – Poços de Caldas*, 1999.
71. DODSWORTH, E.S. and LEVER, A.B.P. – *Inorg. Chem.* 29: 499-503, 1990.

Tabela 9: Comportamento do Composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂{Cr(dcbH₂)₂}(BF₄)₄Cl₃

Complexo <i>cis</i> -{ <i>trans</i> - Ru(NH ₃) ₄ (L)(bpa)] ₂ {Cr(dcbH ₂) ₂ }(BF ₄) ₄ Cl ₃		Acetonitrila	Acetona	Água	N,N - DMF	DMSO
L	Bandas	DN = 14,1 λ (nm)	DN = 17 λ (nm)	DN = 17,1 λ (nm)	DN = 26,6 λ (nm)	DN = 29,8 λ (nm)
isn *	MLCT-1	N.E.	N.E.	470	523	N.E.
	MLCT-2	N.E.	N.E.	368	393	N.E.
	IL(Cr)	N.E.	N.E.	295	328	N.E.
	IL	N.E.	N.E.	240	N.E.	N.E.
py*	MLCT-1	N.E.	N.E.	427	485	N.E.
	IL(Cr)	315	N.E.	295	331	N.E.
	IL	N.E.	N.E.	241	N.E.	N.E.

N.E. = Não Examinada; N,N - DMF = Dimetilformamida; DMSO = Dimetilsulfóxido

Para as triades, observamos, em solvente que solubilizaram os compostos, um comportamento semelhante ao observado nos monômeros, isto é, uma tendência geral de aumento no comprimento de onda da banda devido a interação do hidrogênio do grupos amínicos com as moléculas do solvente. Esse resultado indica que essa característica encontradas no monômeros, permaneceu nas triades.

4. 8 - Espectros no Infravermelho

Foram feitos com o propósito de identificar os grupos funcionais destes compostos. Os espectros foram feitos num espectrômetro FT-IR Spectrum 1000 - Perkin Elmer, resolução 2,0 cm⁻¹, alocado no Instituto de Química, utilizando pastilhas de KBr.

Devido à fórmula molecular e conformação espacial, o composto *trans*-[Ru(NH₃)(py)(bpa)](BF₄)₂, foi utilizado como referência, pois os outros compostos diferem do mesmo apenas pelos grupos substituintes. A figura 39 mostra o espectro obtido para o monômero.

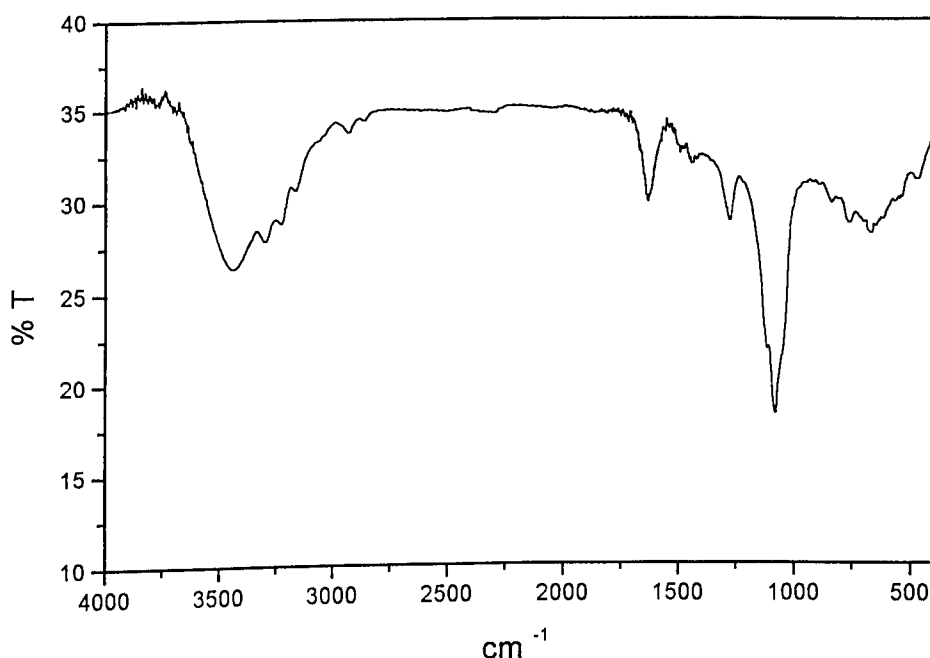
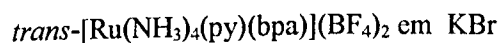


Figura 39: Espectro de infravermelho qualitativo do composto



A figura 39 apresenta 3 picos fortes e largos, oriundos da deformação axial do grupo NH_3 , na região de $3550\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ e um pico de intensidade média em 1629 cm^{-1} , que decorre da deformação angular de NH_3 . O pico fraco em 3100 cm^{-1} é provavelmente devido a deformação axial de insaturação de $=\text{C-H}$ no anel piridínico e as harmônicas de intensidade fraca.

Na região de $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, observa-se um acoplamento de banda de deformação axial de $-\text{C}=\text{C}-$ e $-\text{C}=\text{N}-$ dos anéis aromáticos piridínicos, com banda de deformação angular de $-\text{CH}_2$ [72-73]. Os metais influenciam na absorção da ressonância aromática, porém bandas características não são notadas no espectro de infravermelho, apesar destes elementos estarem presentes nos compostos [74]. De qualquer modo, bandas agudas no intervalo de $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, podem existir.

72. SILVERSTEIN, R.M.- *Ident. Espectr. Comp. Org.*, 5^a ed., Guanabara Koogan RJ, 1994.

73. HARRIS, D.H.- *Espectr. & Spectrofl.*: A practical, Imprensa oxford, IRL, 1987.

74. POUCHERT, C.J.- *The Aldr. Libr. Infra. Spectra* – Milwaukee, Library of congress, 1981.

No espectro do composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)](BF₄)₂, cuja estrutura molecular apresenta um grupo -CONH₂ (amida), ocorre uma diferenciação nos picos na região de 1629, gerando dois picos: 1612 e 1700 cm⁻¹, podendo ser atribuído ao grupo carbonila (-CO).

Os picos característicos dos outros compostos sintetizados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Picos caraterísticos de outras tetraaminas de rutênio, sintetizadas com o ligante bpa

Ligantes	Frequência em cm ⁻¹	Tipo de deformação
4-pic ^a	1431	deformação axial de CH
	1501	
4-acpy ^a	1700	estiramento axial da carbonila
Isn	1678	- deformação axial da carbonila
	1612	- deformação angular de - NH ₂

a = referência [75]

As figuras 40 a 42, abaixo, mostram os espectros de infravermelho dos complexos de crômio e das tríades, onde podemos observar uma intensa banda em 3500 cm⁻¹, atribuída ao grupo -COOH, do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina. Observamos também uma intensa banda por volta de 1647 cm⁻¹, atribuída a carbonila do ligante. A região de 3000-2840 cm⁻¹ ilustra a presença de -CH₃ e ou -CH₂. As harmônicas na região de 1500-1300 cm⁻¹ indicam o acoplamento de bandas de deformação axial do anel piridínico (-C=C-; -C=N-) com bandas de deformação angular de -CH₂. Uma absorção larga na região 1170-1290 do espectro é resultante da deformação angular simétrica fora do plano do grupamento -N-H.

75. SANTOS, W.B.; BENTO, M.L.; MADURRO, J. M.; BACELAR, W. K.; PAVANIN, L. A. *Anais da XXXVIII – ABQ – São Luiz*, 1998.

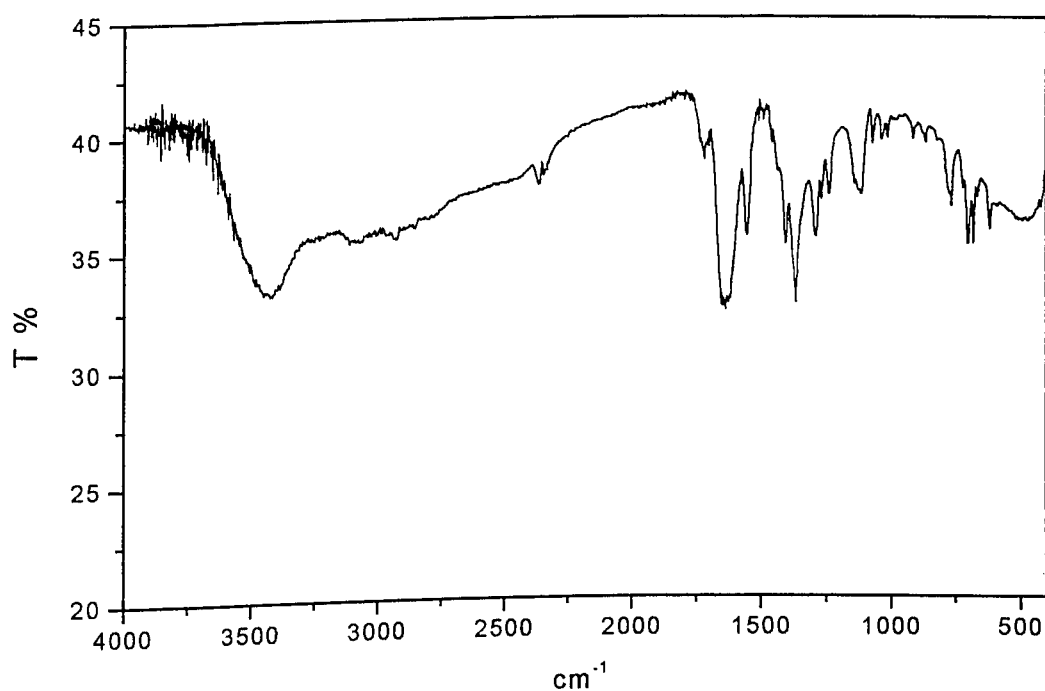


Figura 40: Espectro de infravermelho qualitativo do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂]Cl₂ em KBr

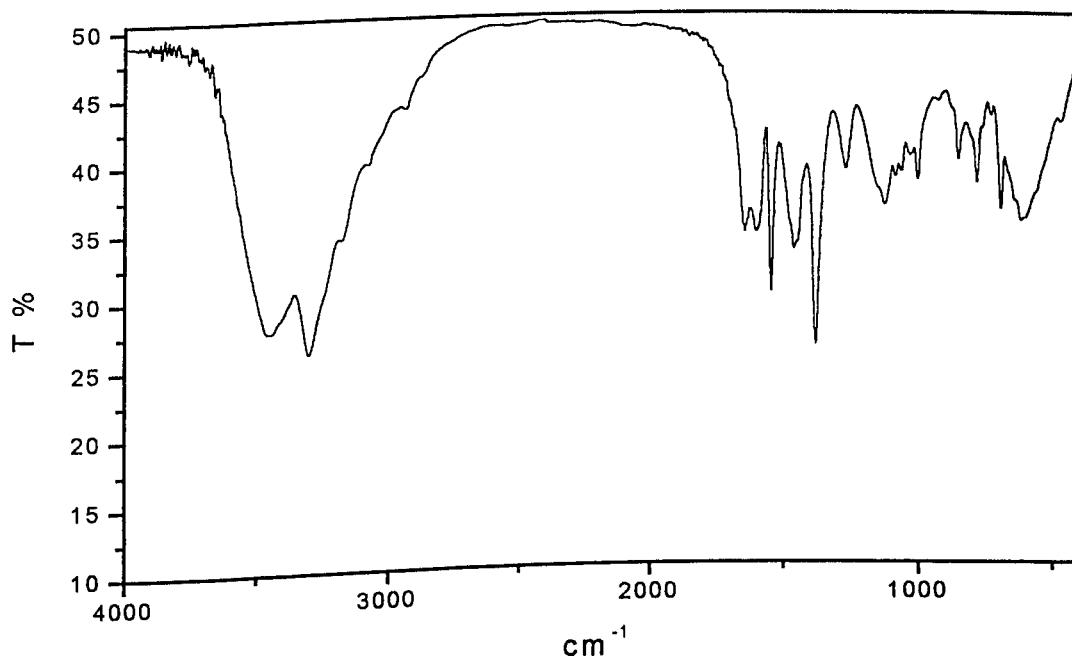


Figura 41: Espectro de infravermelho qualitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂}{[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ em KBr

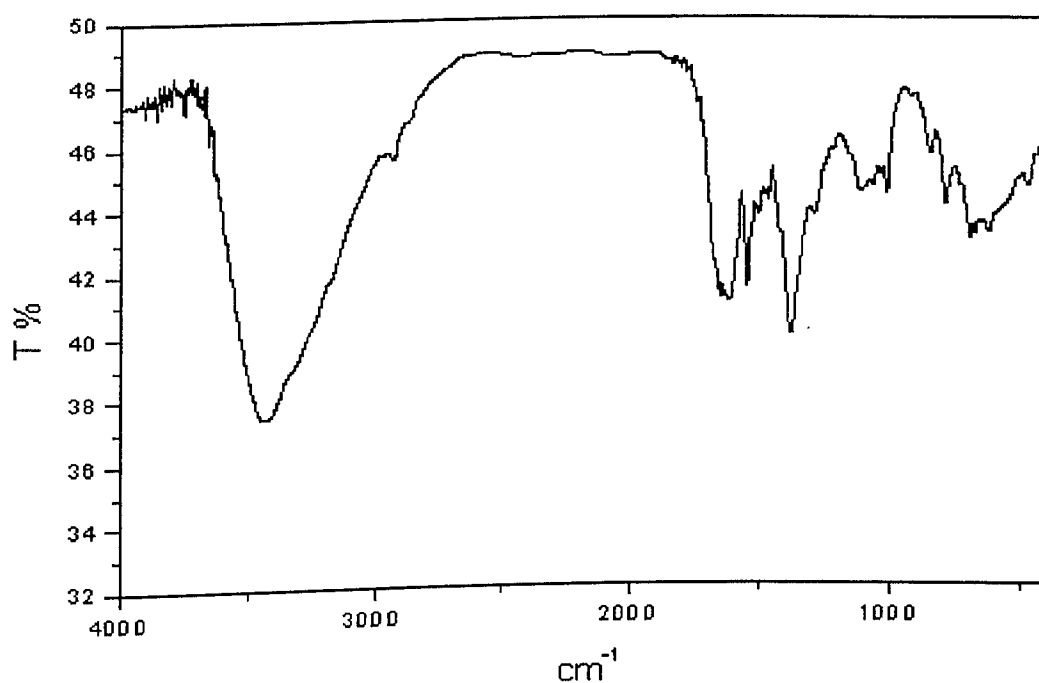


Figura 42: Espectro de infravermelho qualitativo do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂{[Cr(dcbH₂)₂]} (BF₄)₄Cl₃ em KBr

As figuras 43 e 44, mostram a sobreposição dos espectros de infravermelho do complexo de crômio e a tríade.

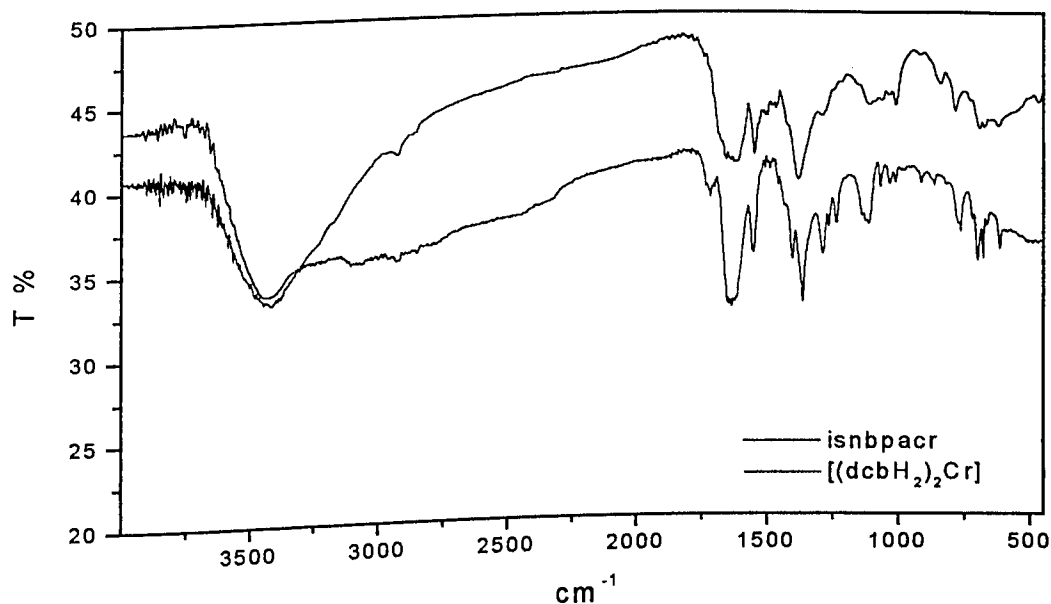


Figura 43: Sobreposição dos espectros infravermelho do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂{[Cr(dcbH₂)₂]} (BF₄)₄Cl₃ e *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl em KBr

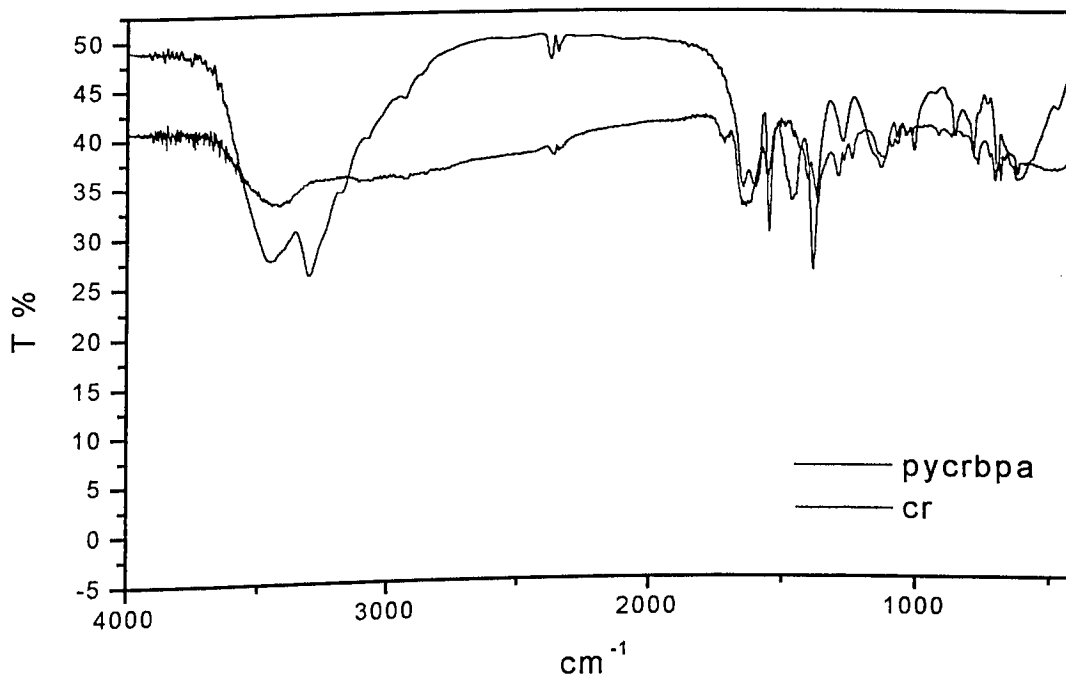


Figura 44: Sobreposição dos espectros infravermelho do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂{[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ e *cis*-[Cr(dcbH₂)₂]Cl₂Cl em KBr

Podemos observar que a tríade obtida a partir do ligante isn, apresentou, na região de 3500 a 3000 cm⁻¹ uma “sobreposição” das bandas encobertas pelo pico do grupo -COOH, do complexo de crômio. Esse efeito pode ter sido acentuado pela presença do grupo -CONH₂. A tríade obtida a partir do ligante py, mostrou uma diferença na região em questão. Os grupos, anteriormente utilizados para diferenciação dos monômeros, não puderam ser distinguidos na tríade final, devido aos grupos constituintes do monômero de crômio.

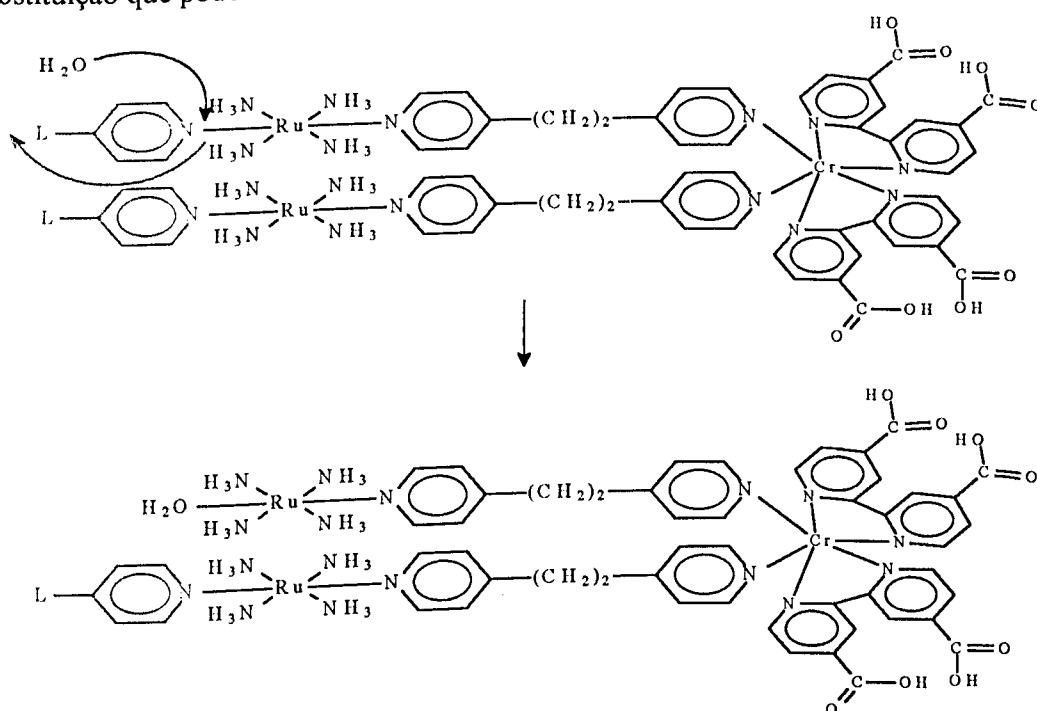
4. 9- ESTUDO FOTOQUÍMICO

4.9. 1- Reações de Fotosubstituição em Solução Aquosa

Os processos fotoquímicos, para compostos de coordenação podem ser agrupados da seguinte forma:

- Fotorreação de substituição ou relacionada à substituição;
- Fotorreação de oxi-redução;
- Fotorreação do ligante;
- Fotorreação de isomerização

Nesses estudos, estamos interessados nos processos que ocorrem nas reações do tipo a, uma vez que as condições em que são feitas as fotólises (atmosfera inerte) diminuem as chances do processo b ocorrer e os processos c e d fornecem informações que, no momento, não são alvo de nosso estudo. Abaixo, apresentamos esquematicamente uma das possíveis reações de fotosubstituição que podem acontecer:



Pela características apresentadas nos possíveis produtos das fotólises, torna a análise espectrofotométrica da solução fotolisada bastante difícil. Assim, o valor da análise espectrofotométrica para esse sistema tem valor qualitativo. A análise quantitativa dos fotoprodutos se restringiu apenas a quantidades dos ligantes L (isn ou py) ou NH₃ liberada. A

quantidade do ligante L “trocado” durante a fotólise, foi determinada por cromatografia de troca iônica e identificado por espectroscopia, e amônia por potenciometria.

4.9. 2– Resultado da Actinometria

Os actinômetros usados durante os experimentos de fotólise foram:

- A média das intensidades de luz da lâmpada (I_o^i), para o actinômetro ferrioxalato de potássio, em cada filtro foram: 9,69; 3,14 e 3,58 x 10⁻⁹ einstein.mol⁻¹ respectivamente. Os cálculos para a determinação do rendimento quântico do ligante L, foram feitos usando as intensidades de luz da lâmpada (I_o^i) obtidas
- A média das intensidades de luz da lâmpada (I_o^i), para o actinômetro Sal de Reinecke, em cada filtro foram 3,65 x 10⁻⁸ einstein.mol⁻¹.

4.9. 3– Fotólises com Acompanhamento Espectrofotométrico

Os espectros de 44 à 48, mostra o acompanhamento das fotólises, através das variações observadas nos espectros de absorção em função do tempo de irradiação. A faixa de tempo em que as amostras podiam ser irradiadas foram obtidas a partir destes espectros.

É possível notar, nas condições em que foram realizadas as fotólises, uma diminuição nas intensidade das bandas de transferência de carga. Essa diminuição pode ocorrer por duas vias: fotoaquação dos ligantes piridínicos e/ou fotooxidação do Ru(II) à Ru(III), sendo esta ultima acompanhada por um aumento na intensidade das bandas na região de 300 à 350 nm. Os espectros mostraram um aumento na região de 300 – 350 nm, indicando que poderia estar ocorrendo a fotooxidação do rutênio, porém nas condições em que foram realizados os experimentos, soluções cuidadosamente desaeradas, o aumento observado nesta região, provavelmente, se deve a alteração sofrida pelo par Cr(III)/Cr(II) e não a oxidação de Ru(II) à Ru(III). Trabalhos realizados com sistemas multicomponentes Fe – Cr [60], também mostraram um aumento ocorrido na região de 300 à 350 nm. Desta forma, pode se considerar que a fotoaquação dos ligantes piridínicos é o principal caminho responsável pela diminuição nas intensidades das bandas de transferência de carga.

As reações térmicas tiveram a sua contribuição avaliada no processo de fotoaquação, mantendo-se amostras de soluções nas mesmas condições que as das amostras fotolisadas, sendo verificada uma pequena contribuição, ficando dentro do erro experimental.

60. LIMA J.F., *Tese de Doutorado, IQ de São Paulo, USP, São Paulo, 1996.*

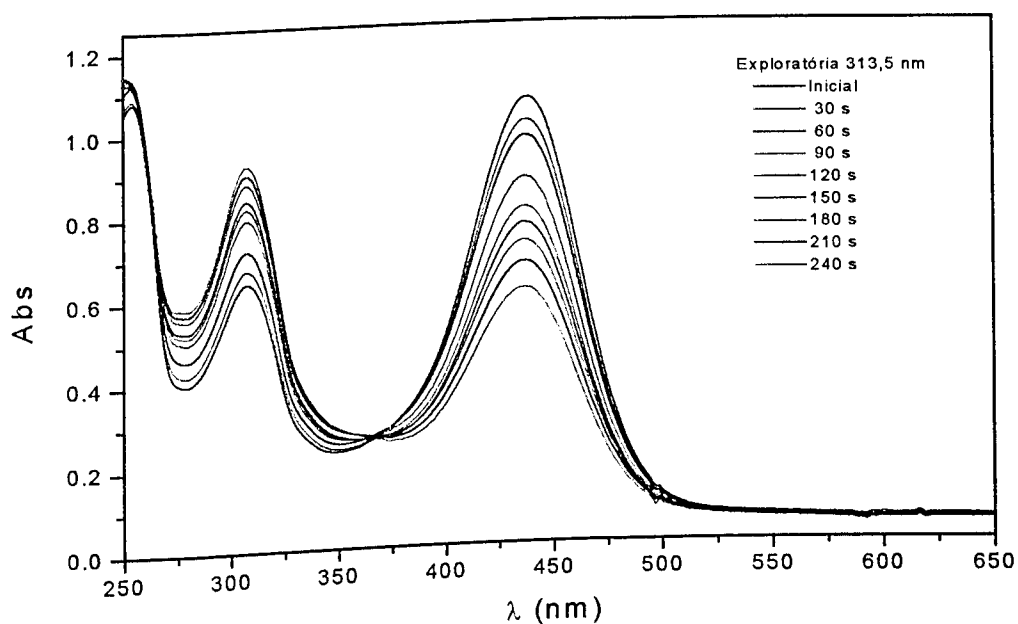


Figura 45: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 313,5 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃

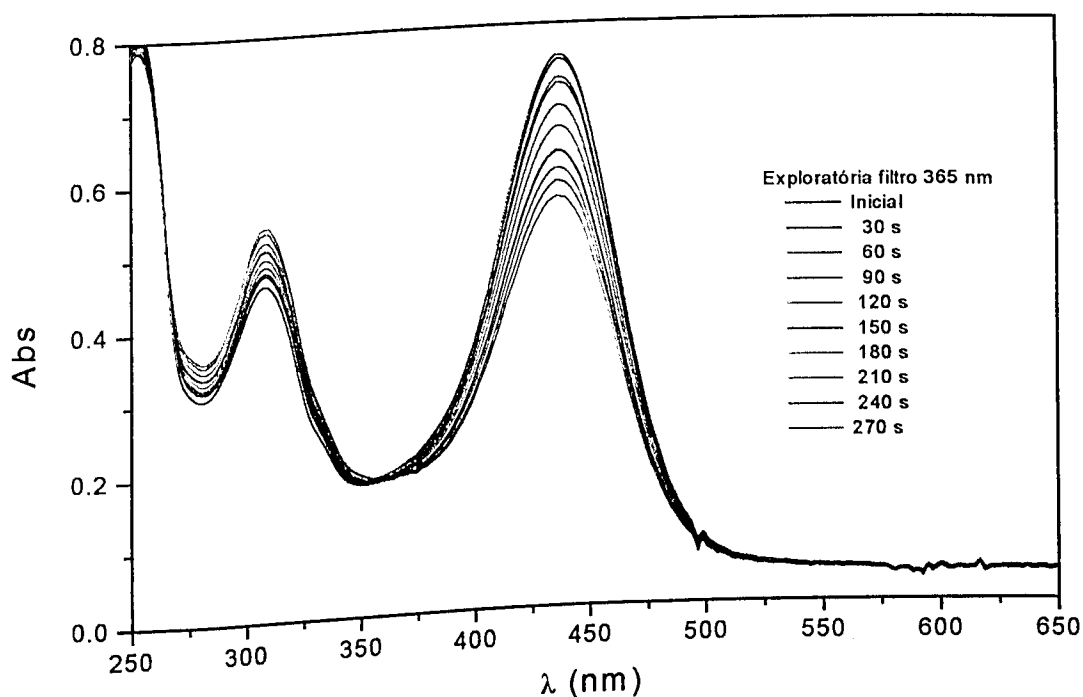


Figura 46: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 365 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃

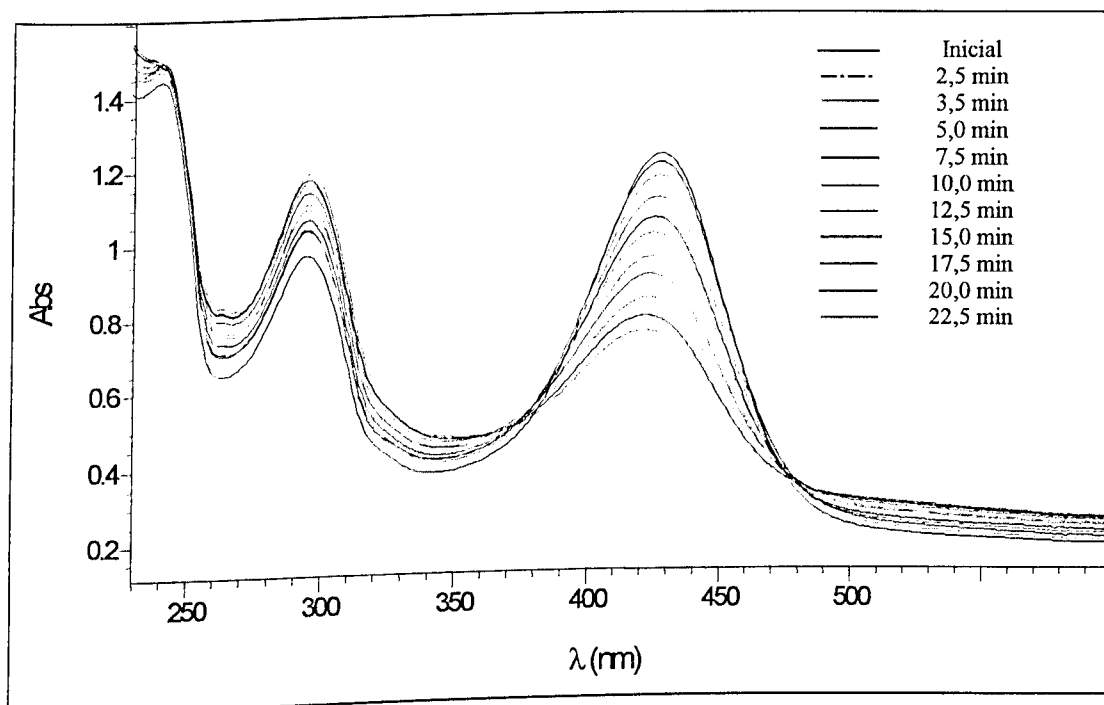


Figura 47: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 436 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃}

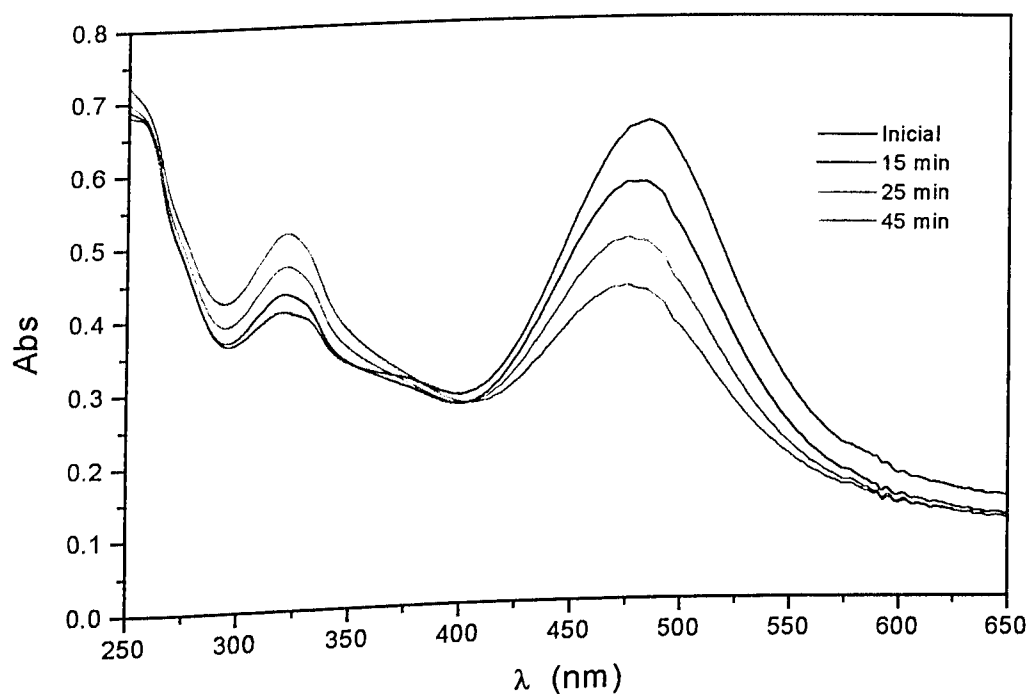


Figura 48: Alterações espectroscópicas observadas em função do tempo de irradiação em 313.5 nm, em solução aquosa desaerada, para o composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃}

4.9. 4- Resultados das Fotólises

4.9.4. 1- Fotólises do Composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]} (BF₄)₄Cl₃

O composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃ foi fotolísado nos comprimentos de onda de 313,5, 365, 436, 480, 516 e 519 nm. Nas figuras 49 a 51 estão mostrados espectros eletrônicos do composto antes e depois da fotólise e o espectro da contribuição das reações térmicas.

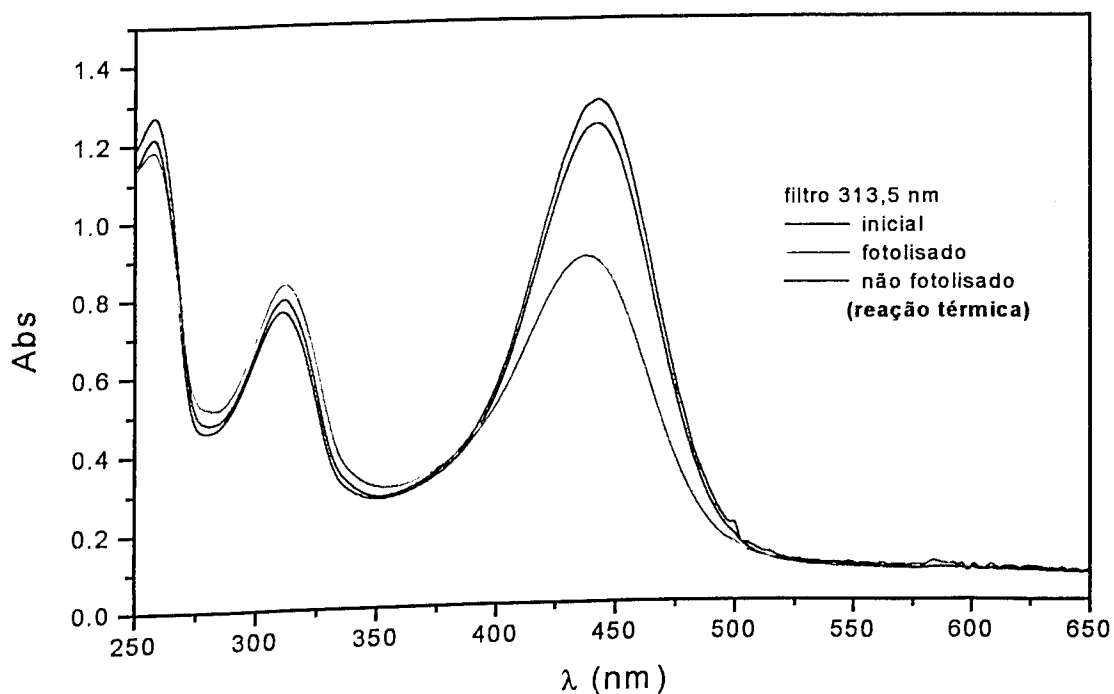


Figura 49: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}⁷⁺, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)

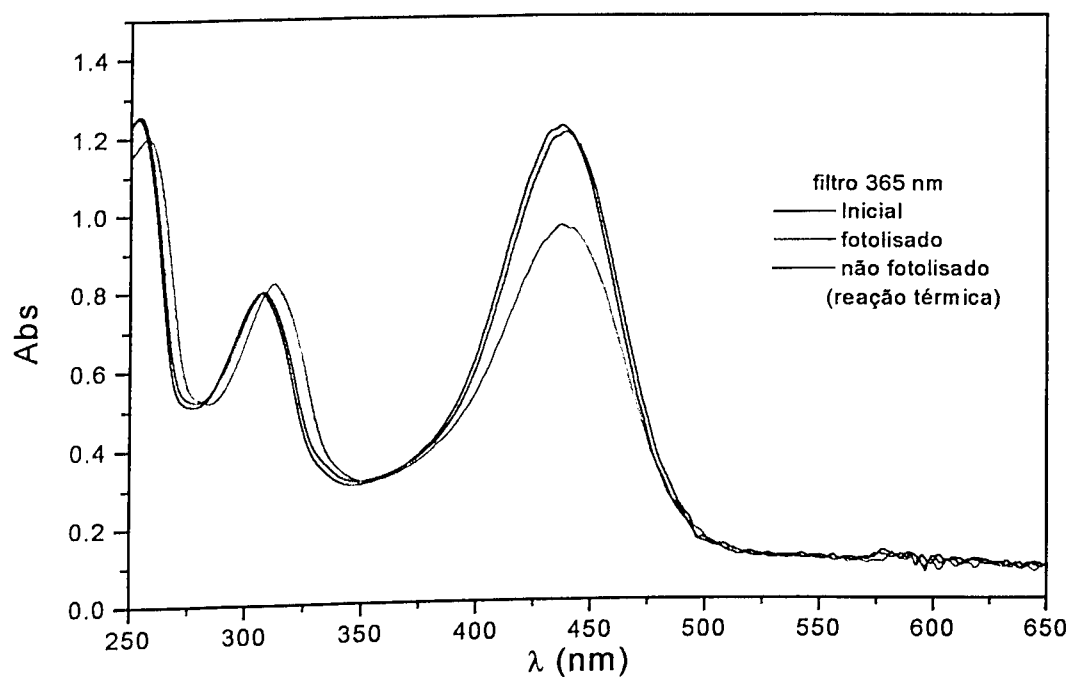


Figura 50: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}⁷⁺, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)

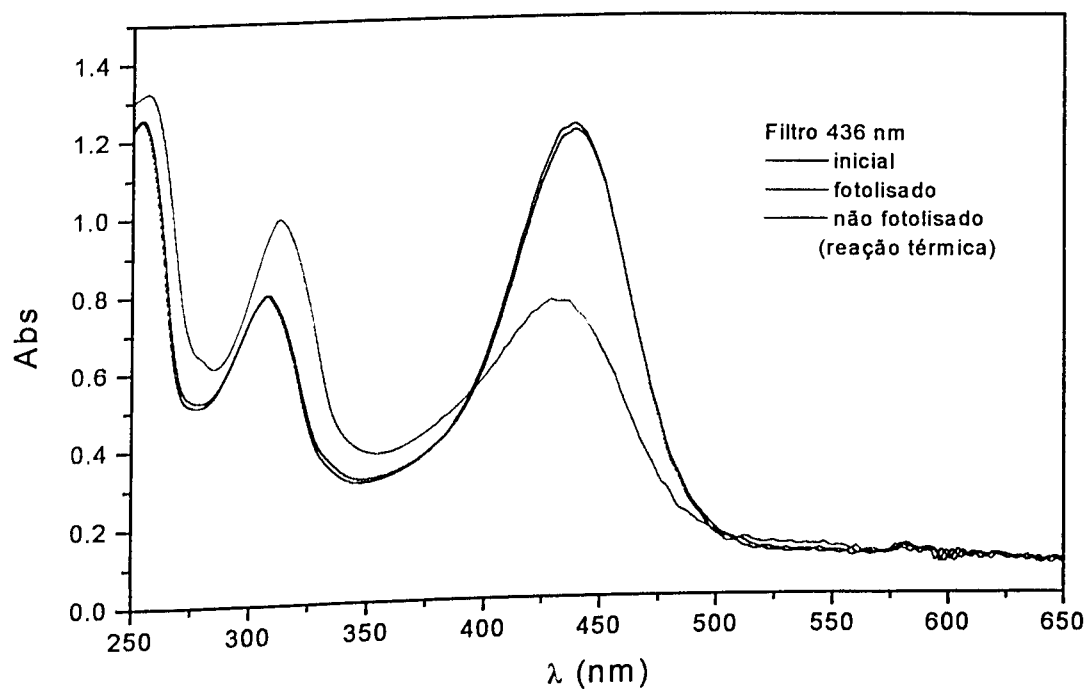


Figura 51: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂]}⁷⁺, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)

Foram realizados fotólises com os filtros nos seguintes comprimentos de onda 480, 516 e 519 nm, não apresentando, no entanto, qualquer alteração significativa no período a que foi submetido a fotólise (2 horas).

4.9.4. 2- Fotólise do composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂]} (BF₄)₄Cl₃

Para o composto *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂]}(BF₄)₄Cl₃, foram realizados testes de fotólise nos comprimentos de onda de 313,5; 365; 436; 480; 516 e 519 nm. Pode-se observar um processo de fotossustituição somente para o filtro de 313,5. Para os demais filtros, não se observou mudança no espectro de absorção após as fotólises (2 horas). A figura 52, mostra espectros eletrônicos do composto antes e depois da fotólise para o filtro de 313,5 nm e o espectro da contribuição das reações térmicas no composto.

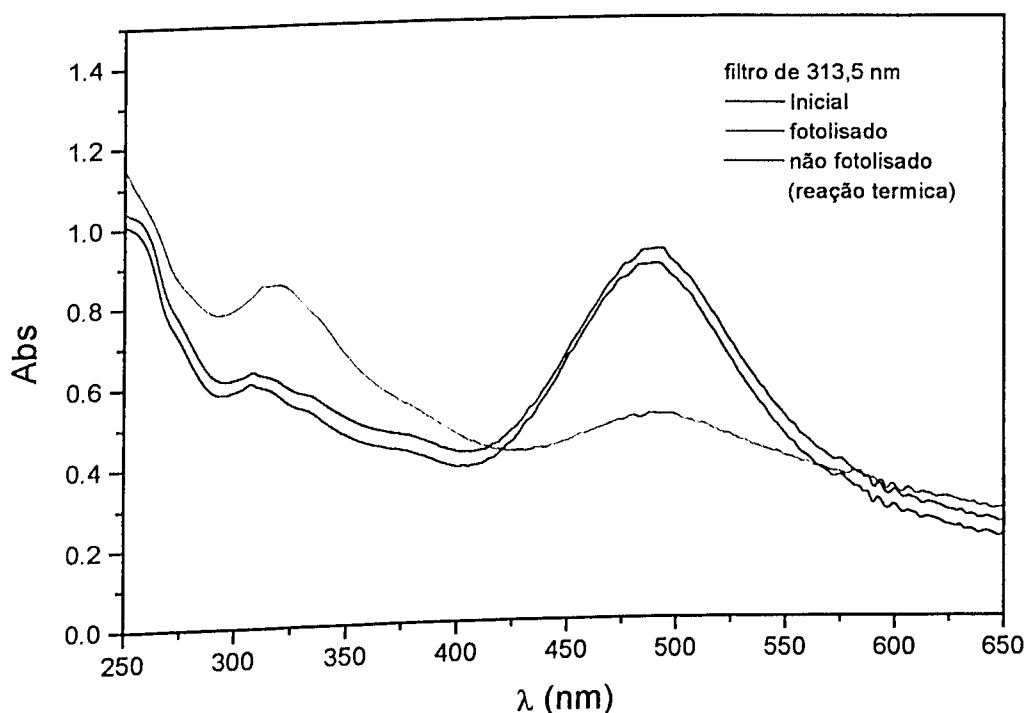


Figura 52: Espectro eletrônico de absorção em solução aquosa do ion complexo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂]}⁷⁺, antes e depois da fotólise, e sem fotolisar (reação térmica)

4.9. 5- *Análise dos produtos das fotólises do composto cis-{trans-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂}*[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃, onde L= py e/ou isn

Os produtos das fotólises foram separados por resina Amberlite IR-120-AR, e os seus valores puderam ser quantificados. A tabela 11 e 12, mostra os rendimentos quânticos obtidos para o processo de fotossustituição do ligante py e NH₃.

Tabela 11: Rendimento Quântico para reação de fotoaquação do cis-{trans-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂}[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-3}$	$\phi_{NH_3} \times 10^{-3}$	$\phi_{tot} \times 10^{-3}$
313,5	90.2	7.06	97.2
365	22.3	5.38	27.6
436	12.7	4.77	17.4
480	N.E.	N.E.	N.E.
516	N.E.	N.E.	N.E.
519	N.E.	N.E.	N.E.

N.E. = não examinado

Tabela 12: Rendimento Quântico para reação de fotoaquação do cis-{trans-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂}[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ em solução aquosa

λ_{irr} (nm)	$\phi_L \times 10^{-3}$	$\phi_{NH_3} \times 10^{-3}$	$\phi_{tot} \times 10^{-3}$
313,5	29.2	1.94	31.2
365	N.E.	N.E.	N.E.
436	N.E.	N.E.	N.E.
480	N.E.	N.E.	N.E.
516	N.E.	N.E.	N.E.
519	N.E.	N.E.	N.E.

N.E. = não examinado

ϕ_L = Rendimento quântico do ligante; ϕ_{NH_3} = Rendimento quântico do ligante;
 ϕ_{tot} = Rendimento quântico total;

Dentre todos os estados excitados que as aminas de rutênio (II) podem apresentar com ligantes heterocíclicos nitrogenados, os de mais baixa energia são os que corresponder as bandas de MLCT e LF. Dados experimentais [76], mostram que os estados MLCT do Ru(II) podem ser descritos como sendo centros de Ru(III) ligado a um radical iônico. O Ru(III) não é lábil quanto à substituição. Então, podemos esperar que reações de fotossustituição não ocorram a partir deste estado, e sim do estado Ru(II). O estado excitado LF, conta com população de orbitais σ^* dirigido no eixo metal-ligante, o que pode levar à substituição deste ligante por moléculas do solvente. A energia do estado MLCT, por outro lado, depende, principalmente da natureza dos substituintes no anel piridínico. A simples mudança do ligante piridínico poderia acarretar na mudança na ordem energéticas dos estados de MLCT e LF, provocando diferentes processos de fotoreatividade nos complexos. A partir destes dados Malouf e Ford [77], classificaram os compostos como reativos ou não reativos.

Reativos

- I. Rendimento quântico de fotossustituição relativamente grande (em torno de 0,1);
- II. Rendimento quântico de fotossustituição independente do comprimento de onda de irradiação;
- III. Comprimento de onda máxima da banda de transferência ≤ 460 nm

Não reativos

- I. Rendimento quântico de fotossustituição relativamente pequeno (em torno de 10^{-3} a 10^{-4});
- II. Rendimento quântico de fotossustituição dependente do comprimento de onda de irradiação;
- III. Comprimento de onda máxima da banda de transferência de carga ≥ 460 nm

A representação esquemática a seguir, se aplica aos sistemas *reativos* e *não reativos*.

76. WINKLER, J.R.; NETZEL, T.L.; CREUTZ, C. SUTIN, N. – *J. Am. Chem. Soc.* **109**: 2381-2392, 1987.

77. MALOUF, G. and FORD, P.C. – *J. Am. Chem. Soc.* **99**: 7213-7220, 1977.

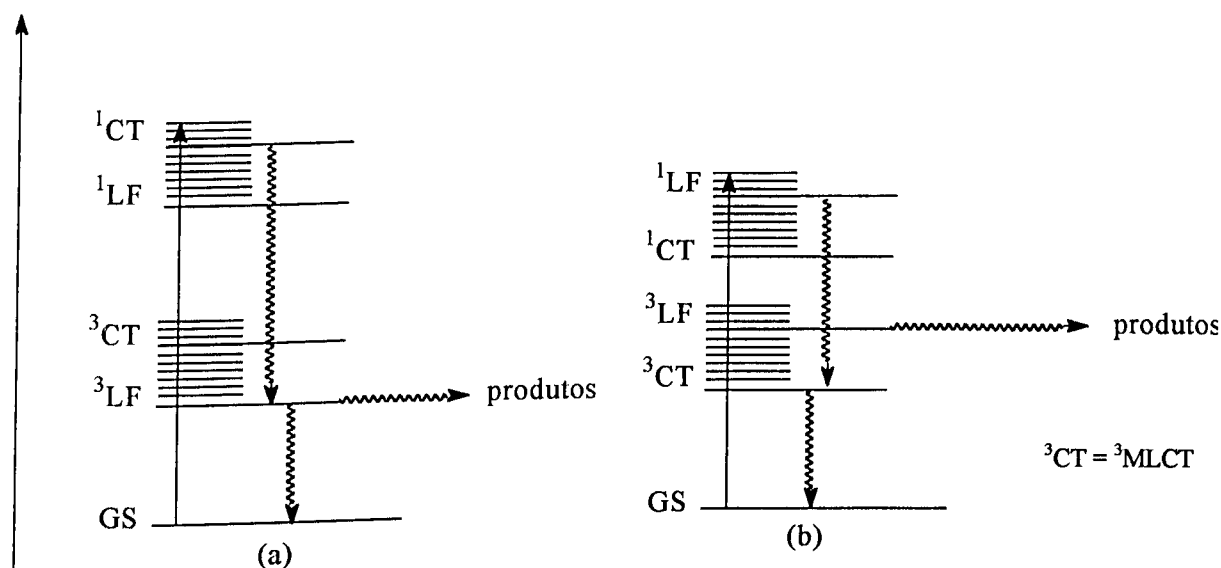


Figura 53: (a) diagrama de energia para um complexo “reativo”

(b) diagrama de energia para um complexo “não reativo”

Por esse diagrama podemos explicar como ocorrem os processos *reativos* e *não reativos* e entender a reatividade dos compostos. Estes são diferenciados pela ordem energética dos estados excitados de menor energia. No diagrama que representa o processo *reativo*, observamos que o menor estado energético é o ^3LF , o que confere uma alta fotoreatividade. Para o processo *não reativo*, observamos que o estado ^3CT , é o de menor energia, dificultando assim a fotoreatividade do composto. Estudos realizados com o composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ [78], indicam que o estado ^3LF é menor em energia do que o estado $^3\text{MLCT}$, explicando assim a fotoreatividade observada por esse composto. Para a tríade obtida a partir do monômero de piridina (py), esperava-se que o mesmo resultado dada a natureza do ligante, porém, o processo de acompanhamento espectroscópico realizado durante as fotólises para os filtros 480, 516 e 519 nm, mostraram que não houve processo de fotossustituição nestes comprimentos. Isso permite classificar, de acordo com Malouf e Ford [77], esse composto como sendo *não reativo*. Para a tríade obtida com o com o ligante isn, observou-se que o processo de fotossustituição só ocorreu para o filtro de 313,5 nm não sendo observado para os demais filtros. Observamos que os complexos *não reativos* têm grupos receptores de elétrons como substituintes no anel piridínico, diminuindo as energias das bandas de transferência de carga. Isso explica o motivo pela qual não se observou o processo de fotoreatividade no composto.

77. MALOUF, G. and FORD, P.C. – *J. Am. Chem. Soc.* **99**: 7213-7220, 1977.

78. PAVANIN, L.A.; TFOUNI E.; ROCHA, Z.N. and GIESBRECHT, E. - *Inorg. Chem.*, **30**: 2185 – 2190, 1991.

Discussão

Pavanin e col. [78] fizeram estudos dos isômeros *cis* tetraaminas de rutênio e compararam os resultados com algumas fotólises realizadas com compostos simétricos (forma *trans*). Os resultados apresentados mostraram que os complexos na forma *cis*, obtidos com os ligantes py e 4-pic, apresentaram processos de fotossustituição independente dos comprimento de onda, e rendimentos quânticos altos caracterizando os complexos como reativos. Os monômeros obtidos a partir do ligante isn e 4-acpy, apresentaram processo de fotossustituição dependente do comprimento de onda e rendimento quântico muito baixo

O processo de fotossustituição foi observado apenas em comprimentos de ondas baixos, indicando que o processo necessita de alta energia para ocorrer. O rendimento quântico encontrado para a tríade, também foi baixo quando comparado com o seu isômero *cis*

78. PAVANIN, L.A.; TFOUNI E.; ROCHA, Z.N. and GIESBRECHT, E. - *Inorg. Chem.*, 30: 2185 – 2190, 1991.

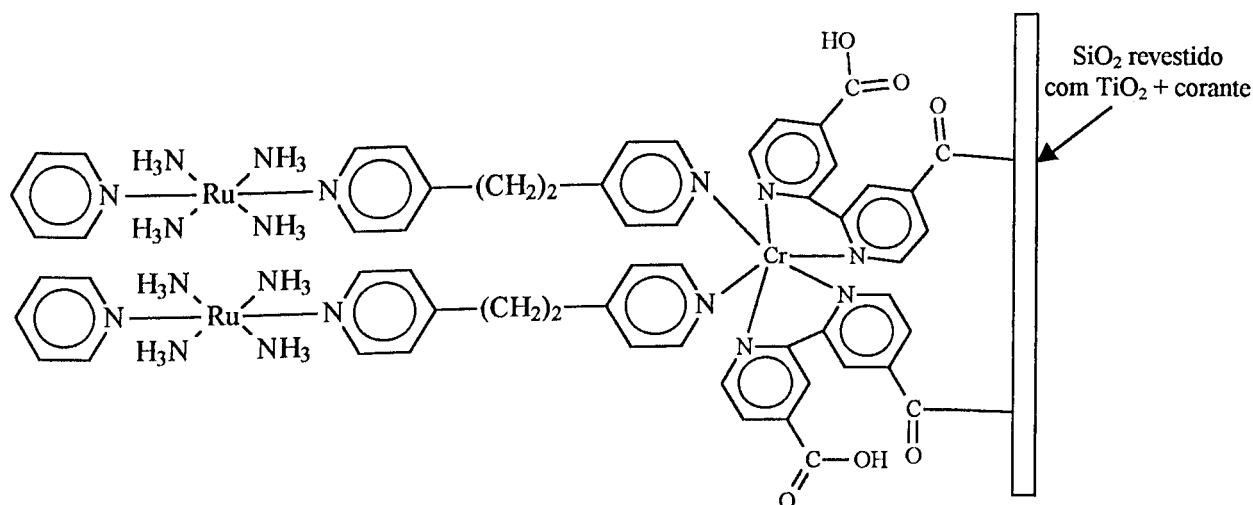
5- CONCLUSÃO

Os dados espectrais mostraram que houve a formação do sistema supramolecular proposto, ocorrendo apenas um deslocamento da banda do crômio na tríade. As demais bandas observadas nos monômeros também foram observadas no sistema supramolecular, somando-se no sistema final. Os resultados obtidos pela análise dos espectros de infravermelho e por microanálise também apontam para a formação do sistema proposto. Dados voltamétricos indicam que o processo redox observados nos monômeros de rutênio, também foram observados nas tríades sintetizadas.

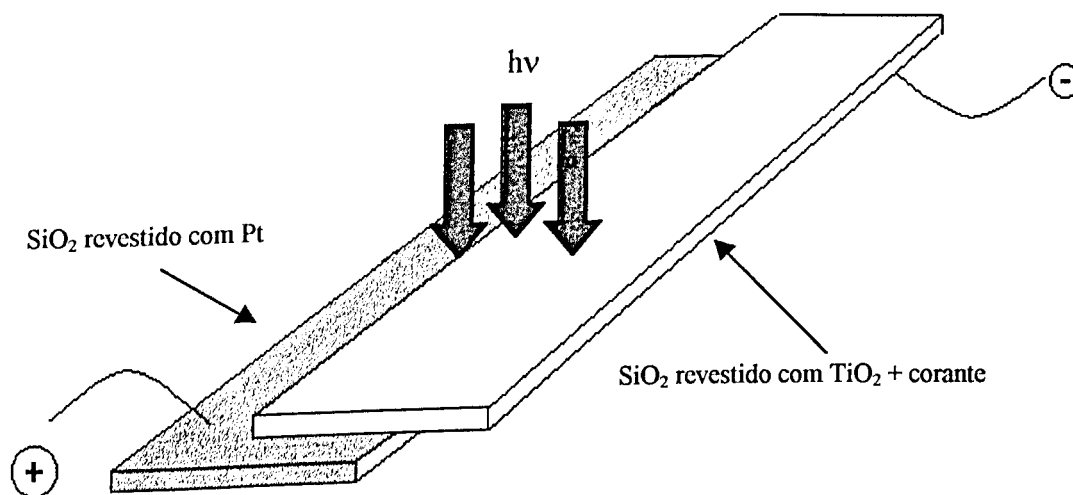
Os resultados fotoquímicos obtidos nos permitem tecer ótimas expectativas a cerca do uso do composto sintetizado em processos de conversão de energia, uma vez que, durante as medidas, principalmente para o composto obtido com o ligante isn, não foram observados processos de substituição do ligante piridínico por água. Dessa forma, o processo de transferência de carga, evidenciado pela banda de transferência, não é “destruído” frente à ação da luz.

6- TRABALHOS FUTUROS

O composto sintetizado neste trabalho será utilizado em dispositivos de conversão de energia, aproveitando a contribuição do complexo de crômio, responsável pela “conexão” entre o complexo de Ru(II), conversor, e a superfície de TiO_2 , feito através dos grupos $-\text{COOH}$, conforme esquematizado abaixo.



Esse tipo de técnica foi utilizada por Pavanin e col. [5], em trabalhos semelhantes porém usando Ródio no lugar do crômio, obtendo resultados satisfatórios. A representação do dispositivo esta mostrado a seguir.



Representação esquemática de uma cela fotoeletroquímica.

5. PAVANIN, L.A.; KLEVERLAAN, C.J.; INDELLI, M.T.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. et al. - *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2840-2849, 2000.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROWN, D.B.- *Mixed Valen. Comp.*, Ed. Reidel. 1980
2. BALZANI, V. and SCANDOLA, F. - *Supramol. Photoch.*, Horwood, Ed Cicester. 1991
3. AZZELLINI G. C. et al.- *An. Acad. Bras. de Ciên.*, 1: 72, 1999
4. CLOSS GL, MILLER JR.,- *Science*, 240: 440-447, 1988
5. PAVANIN, L.A.; KLEVERLAAN, C.J.; INDELLI, M.T.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. et al. - *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2840-2849, 2000.
6. BABA, A.I.; SHAW, J.R.; SIMON, J.A.; THUMMEL, R.P.; SCHMEHL, R.H. - *Cood. Chem. Rev.* 171: 43-59, 1998.
7. ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A.; HEIMER, T.A.; CASTELLANO, F.N. and MEYER, G.J. - *Inorg. Chem.* 33: 5741-5749, 1994.
8. IHA, N.Y.M.; et al. - *An. Acad. Bras. Ciên.* 1: 72, 1999.
9. NAZEERUDDIN, M.K.; LISKA, P.; MOSER J.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL M. - *Helv. Chim. Acta* 73: 1788-1803, 1990.
10. O'REGAN, B. and GRÄTZEL, M. - *Nature* 355: 737-740, 1991.
11. PARKINSON, B.A. and SPITLER, M.T. - *Eletrochim. Acta* 37, 943-948, 1992.
12. NAZEERUDDIN, M.K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N. and GRÄTZEL, M. - *J. Am. Chem. Soc.* 115: 6382-6390, 1993.
13. HEIMER, T.A.; BIGNOZZI, C.A. and MEYER, G. J. - *J. Phys Chem.* 97: 11987-11994, 1993.
14. HAGFELDT, S.E.; LINDQUIST, S.E. and GRÄTZEL, M. - *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell* 32: 245-257, 1994.
15. BIGNOZZI, C.A.; ARGAZZI, R.; INDELLI, M.T. and SCANOLA, F. - *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell*, 32: 259-272, 1994.
16. BIGNOZZI, C.A. and ARGAZZI, R. - *Sol. Ener. Mater. Sol. Cell* 32: 229-244, 1994.
17. GRÄTZEL, M. - *Ren. Ener.* 5: 118-133, 1994.
18. DEISENHOFER, J; EPP, O.; MIKI, K.; HUBER, R. and MICHEL, H. - *J. Mol. Biol.* 180: 385-398, 1984.
19. BOXER, S.G.; GOLDSTEIN, R.A.; LOCKART, D.J.; MIDDENDORF, T.R. and TAKKIFF, L. - *J. Phys. Chem.* 93: 8280-8294, 1989.
20. RABEK, J. - *Exp. Meth. in Photch. and Photphysics* 937-962, 1982.

21. BALZANI, V.; CARASSITI, V. - *Photoch. of Coord. Comp.* 1970.
22. CARLOS, R.M.; NEUMANN, M.G. and TFOUNI, E. - *Inorg. Chem.* 35: 2229-2234, 1996.
23. GARCIA, G.C.; IHA, N.Y.M.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C.A. - *J. Photoch. Photobio A: Chem.* 115: 239-242, 1998.
24. HOLMLIN, R.E.; STEMP, E.D.A.; BARTON, J.K. - *Inorg. Chem.* 37: 29-34, 1998.
25. LEWIS, G.N. - *J. Franklin Inst.* 226 – 229, 1938.
26. COTTON, F.A. and WILKINSON, G. - *Adv. Inorg. Chem. Interscien.* 3^a ed, 1972.
27. MULLIKEN, R.S. - *J. Am. Chem. Soc.* 74: 811-824, 1952.
28. SHRIVER, D.F. - *Coll. Accon. Trans. Metal Chem. ASC.* 1: 42, 1973.
29. PERSON, R.G. - *J. Am Chem Soc.* 85: 3533- &, 1963.
30. ENRIGHT, B; REDMOND, G. and FITZMAURICE, D. - *J. Phys. Chem.* 98: 6195-6200, 1994.
31. CURTIS, C.J.; BERNSTEIN, S. J. and MEYER, T.J. - *Inorg. Chem.* 24: 385-397, 1985.
32. NYHOLM, R.S.; TOBE, M.L. - *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* 5: 1-40, 1963.
33. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Chem. Comm.* 43: 621, 1965.
34. FORD, P.C. - *Cood. Chem. Ver.* 5: 75, 1970.
35. TAUBE, H. and ENDICOTT, J.F. - *J. Am. Chem. Soc.* 84: 4984, 1962.
36. TAUBE, H. and ENDICOTT, J. F. - *Inorg. Chem.*, 4: 437, 1965.
37. TAUBE, H. and ENDICOTT, J. F. - *J. Am. Chem. Soc.* 86: 1686, 1964.
38. De PAULA, A.S.A.T.; MANN, E.B. and TFOUNI, E. - *Polyhedron* 18: 2017-2026, 1999.
39. CARLOS, R.M.; NEUMANN, M.G. and TFOUNI, E. - *J. Photoch. and Photobiol.* 103: 121-126, 1997.
40. BEZERRA, C.W.B.; SILVA, S.C.; GAMBARDELLA, M.T.P.; SANTOS, R.H.A.; PLICAS L.M.A.; TFOUNI, E. and FRANCO, D.W. - *Inorg. Chem.* 38: 5660-5667, 1999.
41. ALLEN, A.D. and SENOFF, C.V. - *Can. J.Chem.* 45: 1337, 1967.
42. BOGGS, S.E.; CLARKE, R.E. and FORD, P.C. - *Inorg. Chim. Acta.*, 247: 129-130, 1996.
43. ANDO, I.; ISHIMURA, D.; MITSUMI, M.; UJIMOTO, K. and KURIHARA, H. - *Inorg. Chim. Acta.*, 249: 201-205, 1996
44. METCALFE, R.A. and LEVER, A.B.P. - *Inorg. Chem.*, 36: 4762-4771, 1997.
45. JOHNSON, J.E.B.; DEGROFF, C. and RUMINSKI, R.R. - *Inorg. Chim. Acta.*, 187: 73- 80, 1991.
46. VOGEL, A.I. - *Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa* 1: 179-194, Rio de Janeiro, 1971.

47. ALLEN, A.D.; BOTTOMLEY, F.; HARRIS, R.O.; REINSALAU, V.P. and SENOFF, C.V.
– *Inorg Syn* 2:12, 1970.
48. MARCHANT, J. A. - *Dissertation*, University of Califórnia, Santa Barbara, 1976.
49. GLEU, K and BREUEL, W.Z. – *Z. Anorg. Allg. Chem.* 197: 237, 1938.
50. VOGT, L.H.; KATZ, J.L. and WIBERLEY, S.E. – *Inorg Chem* 4: 1157, 1965.
51. NICHOLSON, R.S. – *Anal. Chem.* 38: 1406, 1966.
52. PAVANIN, L.A. - *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1988.
53. BENTO, M. L. and TFOUNI, E. – *Inorg. Chem.* 27: 3410-3413, 1988.
54. PAVANIN, L. A. GIESBRECHT, E. and TFOUNI, E. *Inorg. Chem.* 24: 4444-4446, 1985.
55. TFOUNI, E. and FORD, P.C. - *Inorg Chem* 19: 72-76, 1980.
56. FORD, P.; RUDD, D.F.P.; GAUNDER, R and TAUBE, H - *J. Am. Chem. Soc.* 90: 1187, 1968.
57. GAUNDER, R. and TAUBE, H. – *Inorg. Chem.* 9: 2627, 1970.
58. MALOUF, G. FORD, P. *J. Am. Chem. Soc.* 99: 7213-7220, 1977.
59. BENTO, M. L.; *Tese de Doutorado*, UNESP- Araraquara, São Paulo, 1993.
60. LIMA J.F., *Tese de Doutorado*, IQ de São Paulo, USP, São Paulo, 1996.
61. RYU, C.K. and ENDICOTT, J.F. - *Inorg. Chem.* 27: 2203-2214, 1988.
62. LEVER, A.B.P. *Inorg. Electr. Spectros.*, 2nd Ed., Elsevier Amsterdam, 1984.
63. SANTOS, W.B.; BENTO, M.L.; MADURRO, J. M.; BACELAR, W. K.; PAVANIN, L. A.
Anais da 12^a SBQ – Ribeirão Preto, 1999.
64. BENTO, M. L.; *Tese de Mestrado*, UNESP- Araraquara, São Paulo, 1985.
65. LIM, H.S., BARCLAY, D.J. and ANSON, F.C. *Inorg. Chem.* 11: 1460, 1972.
66. MATSUBARA, T. and FORD, P.C. – *Inorg. Chem.* 15: 1107-1110, 1976.
67. FORD. P.; RUDD, D.F.P.; GAUNDER, R. and TAUBE, H. - *J. Am. Chem. Soc.* 90: 1187, 1968.
68. GUTMANN, V. – *Coordin. Chem. Rev.* 18: 225-255, 1976.
69. CURTIS, J.C.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T.J. – *Inorg. Chem.* 22: 224-236, 1983.
70. SANTOS, W.B.; BENTO, M.L.; MADURRO, J. M.; BACELAR, W. K.; PAVANIN, L. A.
Anais da 22^a SBQ – Poços de Caldas, 1999.
71. DODSWORTH, E.S. and LEVER, A.B.P. – *Inorg. Chem.* 29: 499-503, 1990.
72. SILVERSTEIN, R.M.- *Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos*, 5^a ed.,
Guanabara Koogan RJ, 1994.

73. HARRIS, D.H.- *Espectrophotometry. & Spectrofluorimetry*: A practical, Imprensa Oxford, 1987.
74. POUCHERT, C.J.- *The Aldrich Library of Infrared Spectra* – Milwaukee, Library of Congress, 1981.
75. SANTOS, W.B.; BENTO, M.L.; MADURRO, J. M.; BACELAR, W. K.; PAVANIN, L. A. *Anais da XXXVIII – ABQ – São Luiz*, 1998.
76. WINKLER, J.R.; NETZEL, T.L.; CREUTZ, C. SUTIN, N. – *J. Am. Chem. Soc.* 109: 2381-2392, 1987.
77. MALOUF, G. and FORD, P.C. – *J. Am. Chem. Soc.* 99: 7213-7220, 1977.
78. PAVANIN, L.A.; TFOUNI E.; ROCHA, Z.N. and GIESBRECHT, E. - *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2185 – 2190.