

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA

**CORANTES ANFIFÍLICOS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO: ESTUDO DE
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E DE FOTOISOMERIZAÇÃO**

CURITIBA

2016

ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA

**CORANTES ANFIFÍLICOS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO: ESTUDO DE
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E DE FOTOISOMERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

CURITIBA

2016

C421c

Cesca, Elizangela Cavazzini

Corantes anfílicos de complexos de rutênio: estudo de propriedades fotofísicas e de fotoisomerização / Elizangela Cavazzini Cesca. – Curitiba, 2016.

93 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Herbert Winnischofer.

1. Rutênio. 2. Azopiridina. 3. Fotoisomerização. I. Universidade Federal do Paraná. II. Winnischofer, Herbert. III. Título.

CDD: 546

TERMO DE APROVAÇÃO


**CORANTES ANFIFÍLICOS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO: ESTUDO DE
PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E DE FOTOISOMERIZAÇÃO**

por

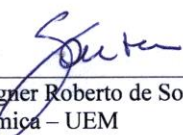
ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

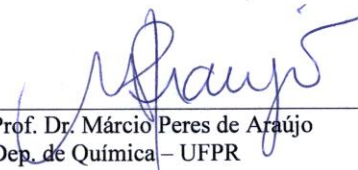
Orientador:



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Wagner Roberto de Souza
Dep. de Química – UEM



Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 18 de março de 2016.

AGRADECIMENTOS

À Deus

Ao meu orientador, Professor Doutor Herbert Winnischofer por ter me aceitado como aluna de mestrado. Obrigada por compartilhar seu conhecimento.

Aos meus pais Rita Cavazzini e José Antonio Cesca, por me incentivarem e acreditarem em mim. Aos meus irmãos Adriana, Marcelo e Rodrigo pelo apoio e força.

Ao Professor João Batista M. Novo, por todos os ensinamentos e discussão sobre luminescência.

Aos Professores Márcio Peres de Araujo e Vagner Roberto de Souza pelo aceite da banca de defesa e pelas contribuições acrescentadas.

A Karine Priscila Naidek por dividir seu conhecimento comigo e pelas discussões.

Ao Denis Augusto Turchetti e a Larissa Bach por transmitirem seu conhecimento experimental em luminescência.

Aos Professores, Lauro Luiz Samojeden, pelas discussões sobre luminescência.

Ao Professor Koiti Araki pela disponibilização de infra-estrutura.

Ao Professor Erick Leite Bastos, por disponibilizar o sulfato de quinino.

Aos Professores, Patrício G. P. Zamora e Paula Cristina Rodrigues pela infra-estrutura utilizada nos experimentos de Luminescência.

Aos amigos pessoais e de laboratório pelo apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo apoio institucional. À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“A curiosidade é mais importante do que o conhecimento”

Albert Einstein

RESUMO

Complexos de rutênio contendo ligantes anfífilos do tipo azopiridina foram sintetizados e caracterizados por ESI-MS, RMN de ^1H , FTIR, Raman, UV-vis, voltametria cíclica, espectroeletróquímica UV-Vis e fluorescência. Além disso, estudos fotofísicos foram estendidos para uma série de ligantes anfífilos derivados de azopiridina e oxadiazopiridina, seus complexos de rutênio bipyridina e um filme Langmuir-Blodgett. Os resultados de RMN, FTIR e ESI-MS revelaram a estrutura idealizada dos complexos. A caracterização espectroscópica e eletroquímica indicou forte caráter π -aceitador dos ligantes alcooxifenilazopiridina. O efeito removedor de densidade eletrônica (efeito mesomérico) do grupo éster influencia na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda *K*) e potencial de redução do grupo azopiridina. Dentre os compostos estudados, o ligante 4-((4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol)piridina (**iso1**) e seu complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{iso1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (**Ruiso1**) foram os mais fluorescentes e também apresentaram os maiores valores de rendimento quântico, $\Phi = 0.79$ e $\Phi = 0.1339$, respectivamente. A fotoisomerização *cis/trans* do grupo azopiridina foi evidenciada nos ligantes livres e em apenas dois dos complexos que possuem o grupo éster no lugar do alcóxi. Os complexos exibiram constantes cinéticas de retro-conversão da ordem de $k_{ct} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Palavras-chave: rutênio, azopiridina, fotoisomerização.

ABSTRACT

Ruthenium complexes containing amphiphilic azopyridine ligands were synthesized and characterized by ESI-MS, ¹H-NMR, FTIR, Raman and UV-vis spectroscopy, cyclic voltammetry, UV-Vis spectroelectrochemistry and fluorescence spectroscopy. The photophysics experiments were extended to a series of amphiphilic azopyridine and oxadiazolepyridine ligands, their ruthenium bipyridine complexes and a Langmuir-Blodgett film. NMR FTIR and ESI-MS results revealed the idealized structures of the molecules. The electron density removal (mesomeric) effect of the ester group influences the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition (band *K*) and the azopyridine reduction potential. The 4-((4-dodecyloxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole)pyridine (**iso1**) and its complex [Ru(bipy)₂(iso1)(Cl)]PF₆ (**Ruiso1**) emitted the most and have the highest quantum yields, $\Phi = 0.79$ e $\Phi = 0.1339$, respectively. The *cis/trans* photoisomerization of the azopyridine group was evidenced in the free ligands and only in two complexes, which contains an ester group in place of alcooxy group. The ruthenium complexes exhibited back-conversion kinetic constants $k_{ct} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Key-words: ruthenium, azopyridine, photoisomerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Complexos polipiridínicos: tris(bipiridina)rutênio(II) e diclorobisbipiridina rutênio(II).....	20
Figura 2. Complexo N3 [Ru(dcbpy) ₂ (NCS) ₂].....	21
Figura 3. Corante Black Dye [Ru(tcterpy)(NCS) ₃].....	22
Figura 4. Photo-switth do azobenzeno <i>trans</i> (E) e <i>cis</i> (Z).....	24
Figura 5. Representação de um espectro de UV-Vis de um composto azobenzeno (linha azul isômero <i>trans</i> , linha rosa isômero <i>cis</i>) Fonte: Merino e Ribagorda.....	25
Figura 6. Representação de tipos de agregados em filmes LB. (A) Agregados tipo H-. (B-1) Agregados tipo J- (cabeça-cabeça). (B-2) Agregados tipo J-(cauda-cauda).....	26
Figura.7. (A) Espectro de absorção do ligante azo1 em solução (linha preta) e do ligante depositado sobre quartzo (20 monocamadas)(linha vermelha). (B) Estrutura do ligante azo1 , representação de agregado do tipo H, e representação do filme com sentido de deposição.....	27
Figura 8. Diagrama de Jablonski, com energia na faixa do ultravioleta ou visível. S ₀ é o estado eletrônico fundamental, S ₁ e T ₁ são os estados excitados singlete e tripleto de menor energia, respectivamente. S ₂ é um segundo estado excitado singlete. Adaptado de Sotomayor et al.....	29
Figura 9. Esquema representativo das energias das transições eletrônicas do complexo [Ru(bpy) ₃] ²⁺ . Fonte: Innocenzi, P.1997.....	30
Figura 10. Espectro ESI-MS do composto [Ru(bipy) ₂ L4Cl]PF ₆ . Inserção do espectro do íon [RuClO ₅ N ₇ C ₇₄ H ₁₀₁] ⁺ após fragmentações. A cima estruturas propostas para fragmentações da molécula.....	44

Figura 11. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$. Inserção do espectro do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4NCS}]\text{PF}_6$, após a fragmentação do íon. A cima estruturas propostas para fragmentações da molécula.....	45
Figura 12. Espectro ESI-MS do pico expandido, centrado em m/z 1327.21 com a distribuição isotópica característica do rutênio, para o íon $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$. (B) Espectro Simulado do íon $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$	46
Figura 13. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}]^+$	47
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4Cl}]$ em CDCl_3 . Região ampliada do espectro de RMN de ^1H do complexo na região de 7,3 a 10,3 ppm.....	49
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4NCS}]$ em CDCl_3	49
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{azo2}]$ em CDCl_3	50
Figura 17. Espectros de infravermelho do L4 , complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, e complexo RuL4Cl	51
Figura 18. Espectros de infravermelho do complexo RuL4Cl , do sal NaSCN (tiocianato de sódio), e do complexo RuL4NCS	52
Figura 19. Espectros de infravermelho do ligante azo2 e do complexo Ruazo2	53
Figura 20. Espectros Raman $\lambda = 633$ nm (laser vermelho) do ligante L4 , e do complexo RuL4Cl	54
Figura 21. Espectros Raman (laser verde) do ligante L4 , e do complexo RuL4Cl	55
Figura 22. Espectros eletrônicos do ligante L4 , complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RuL4Cl	56
Figura 23. Espectro eletrônico dos complexos RuL4Cl e RuL4NCS	57
Figura 24. Espectro eletrônico do complexo Ruazo2 do ligante azo2 e do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	58

Figura 25. Voltamogramas cíclicos do complexo RuL4Cl obtidos a partir de uma solução de 1mmol.L ⁻¹ em diclorometano, em velocidades (5, 10, 20, 50, 100 mV. s ⁻¹).....	59
Figura 26. Espectroeletróquímica do complexo RuL4Cl em diclorometano.....	61
Figura 27. (A) Voltamograma cíclico (–) do complexo RuL4NCS , obtidos a partir de uma solução de 1 mmol.L ⁻¹ em diclorometano, em velocidades (5, 10, 20, 50, 100 mV s ⁻¹) e voltametria de onda quadrada(- -) utilizando amplitude de pulso de 20 mV e frequência de pulso de 10 Hz. (B) Gráfico de corrente vs V ^{1/2}	63
Figura 28. Voltamograma cíclico do complexo Ruazo2 (linha vermelha) e do ligante azo2 (linha preta), obtidos a partir de uma solução de 1 mmol.L ⁻¹ em diclorometano, na velocidade de 100 mV.s ⁻¹	66
Figura 29. Espectro de fluorescência do ligante iso1 em clorofórmio, na concentração de 1 µg mL ⁻¹ . λ _{ex} = 250-380 nm, λ _{em} = 260-550 nm, step= 2 nm. (A) Espectro 3D (matriz excitação e emissão). (B) Espectro de contorno (vista superior do espectro 3D). (C) Estrutura do ligante.....	69
Figura 30. Espectros de emissão (contorno) em clorofórmio na concentração de 1 µg mL ⁻¹ dos ligantes iso2 , L3 , L4 , azo1 , azo2 , e as respectivas estruturas moleculares. λ _{ex} = 240-380 nm, λ _{em} = 250-550 nm, step = 2 nm.....	70
Figura 31. Espectro de fluorescência do complexo Ruiso1 em clorofórmio, na concentração de 1 µg mL ⁻¹ . λ _{ex} = 250-380 nm, λ _{em} = 260-550 nm, step= 2 nm. (A) Espectro 3D (matriz excitação e emissão). (B) Espectro de contorno (vista superior do espectro 3D). (C) Estrutura do complexo.....	72
Figura 32. Espectros de emissão (contorno) em clorofórmio na concentração de 1 µg mL ⁻¹ dos complexos RuL4Cl , RuL4NCS , Ruazo1 , Ruazo2 , Ruiso2 , e as respectivas estruturas moleculares. λ _{ex} = 240-380 nm, λ _{em} = 250-550 nm, step = 2 nm.....	73
Figura 33. Espectros normalizados de emissão, excitação e absorção dos ligantes L3 (A), iso1 (B), iso2 (C), azo1 (D), azo2 (E), L4 (F). Dados complementares na Tabela 3.....	75

Figura 34. Espectros normalizados de emissão, excitação e absorção dos complexos **RuL4Cl** (A), **Ruazo1** (B), **Ruazo2** (C), **Ruiso1** (D), **Ruiso2** (E), **RuL4NCS** (F). Dados complementares na Tabela 3.....76

Figura 35. Espectros de emissão dos ligantes: **L3** λ_{ex} = 306 nm (A), **iso1** λ_{ex} = 306 nm (B), **iso2** λ_{ex} = 306 nm (C), **azo1** λ_{ex} = 310 nm (D), **azo2** λ_{ex} = 310 nm (E) e **L4** λ_{ex} = 280 nm (F), em clorofórmio, a temperatura ambiente, variando a concentração de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ (linha azul), 1×10^{-4} mol.L⁻¹ (linha vermelha), 1×10^{-5} mol.L⁻¹ (linha preta), a 1×10^{-6} mol.L⁻¹ (linha rosa).....78

Figura 36. Espectros de emissão dos complexos: **RuL4Cl** λ_{ex} = 312 nm (A), **Ruazo1** λ_{ex} = 308 nm (B), **Ruazo2** λ_{ex} = 308 nm (C), **Ruiso1** λ_{ex} = 306 nm (D), **Ruiso2** λ_{ex} = 310 nm (E), em clorofórmio, variando a concentração de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ (linha azul), 1×10^{-4} mol.L⁻¹ (linha vermelha), 1×10^{-5} mol.L⁻¹ (linha preta), a 1×10^{-6} mol.L⁻¹ (linha rosa), a temperatura ambiente.....79

Figura 37. Espectro eletrônico dos ligantes na isomerização *trans-cis*, em isopropanol. (A) **L4** total de 34 min. Figura inserida, espectro eletrônico no modo cinético isomerização *cis-trans* monitorado na banda de 319 nm. (B) **azo1** total de 11 min. Figura inserida, espectro eletrônico no modo cinético isomerização *cis-trans* monitorado na banda de 358 nm. (C) **azo2** total de 3:30 min.....81

Figura 38. Espectro eletrônico dos complexos na isomerização *trans-cis*, em isopropanol. (A) **RuL4Cl** total de 15 min. Figura inserida, espectro eletrônico no modo cinético isomerização *cis-trans* monitorado na banda de 325 nm. (B) **RuL4NCS** total de 14 min. Figura inserida, ampliação da banda K.....82

Figura 39. Espectro de absorção do ligante **azo1** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo, variando a região de coleta dos dados (filme 1 a filme 7)84

Figura 40. Espectros normalizados de emissão, excitação e absorção do ligante **azo1** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo. $\lambda_{absorção}$ = 291 e 314 nm, $\lambda_{excitação}$ = 357 nm, $\lambda_{emissão}$ = 419 e 439 nm.....85

Figura 41. Micrografias do filme do ligante **azo1** (20 monocamadas): (A) Sobre ouro. (B) Sobre silício. (C) Sobre quartzo.....86

Figura 42. Espectroscopia Raman confocal do filme do ligante **azo1** (20 monocamadas): (A) Sobre ouro, silício e quartzo irradiando com o laser $\lambda = 532$ nm. (B) Sobre o ouro variando o comprimento de onda de excitação do laser.....87

Figura 43. Micrografias do mesmo filme do ligante **azo1** (20 monocamadas) sobre ouro: (A) Maior resolução. Figura inserida, ampliação da região delimitada em vermelho na Figura A. (B) Menor resolução.....88

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR E SUAS ATRIBUIÇÕES.....	53
TABELA 2: DADOS ELETROQUÍMICOS.....	67
TABELA 3: DADOS EXPERIMENTAIS DE FLUORESCÊNCIA	74
TABELA 4: DADOS ESPECTRAIS DE ABSORÇÃO DO LIGANTE L4 EM DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS À TEMPERATURA AMBIENTE.....	81
TABELA 5: DADOS DE CONSTANTES DE ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA <i>CIS-TRANS</i> . AS BANDAS FORAM MONITORADAS NOS $\lambda_{MÁX}$. A 25°C.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- azo1** – 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina
azo2 – 2-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina
bipy – bipyridina
CDCl₃ – clorofórmio deuterado
Dcbpy – 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine
DMF – dimetilformamida
DMSO – dimetilsulfóxido
DSSCs – (*dye sensitized solar cell*), célula solar sensibilizada por corantes
E_{1/2} – potencial de meia onda
EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio
E_L – parâmetro eletroquímico dos ligantes
ESI-MS – espectroscopia de massa por ionização eletrospray
FTIR – espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
iso1 – 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol
iso2 – 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(2-piridil)-1,3,4-oxadiazol
KBr – brometo de potássio
L3 – 2, 6-bisdodeciloxifeniloxadiazolpiridina
L4 – (*E*)-4-(4-piridildiazenil)fenil 3,4,5-trisdodeciloxibenzoato
LB – Langmuir – Blodgett
M⁺ – íon molecular
m/z – razão massa carga
MLCT – transferência de carga do metal para o ligante
RMN de ¹H – espectroscopia por ressonância magnética nuclear de hidrogênio
Ruazo1 – [Ru(bipy)₂azo1Cl]⁺(PF₆⁻)
Ruazo2 – [Ru(bipy)₂azo2]²⁺(PF₆⁻)₂
RudcbpyL4Cl – [Ru(dcbpy)₂L4Cl]⁺(PF₆⁻)
Ruiso1 – [Ru(bipy)₂iso1Cl]⁺(PF₆⁻)
Ruiso2 – [Ru(bipy)₂iso2]²⁺(PF₆⁻)₂
RuL3Cl₃ – [RuL3Cl₃]⁺(PF₆⁻)
RuL4Cl – [Ru(bipy)₂L4Cl]⁺(PF₆⁻)
RuL4NCS – [Ru(bipy)₂L4NCS]⁺(PF₆⁻)

S_0 – estado singleto no estado fundamental

S_1, S_2, \dots, S_n – estados singletes excitados

T_0 – estado tripleto de menor energia

T_1, T_2, \dots, T_n – estados tripletes excitados

$TBAClO_4$ – perclorato de tetrabutilamônio

TMS – tetrametilsilano

UV-vis – ultravioleta-visível

VC – voltametria cíclica

e – elétron

ϵ – coeficiente de absorvidade molar

λ – comprimento de onda

δ – deslocamento químico

ϕ – rendimento quântico

η – rendimento de conversão de energia luminosa em elétrica

ν – estiramento (FTIR e Raman)

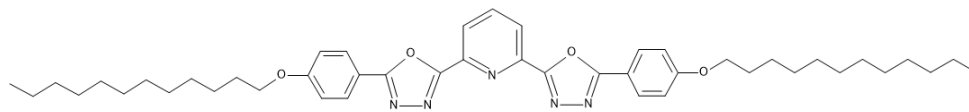
π – Orbital pi

π^* – Orbital pi anti-ligante

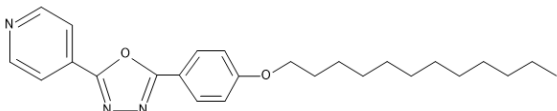
σ – Orbital sigma

σ^* – Orbital sigma anti-ligante

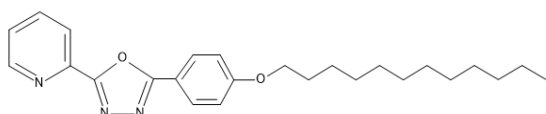
ESTRUTURAS DAS MOLÉCULAS ESTUDADAS



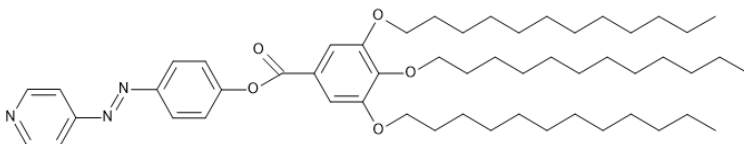
L3: 2,6-bisdodeciloxifeniloxadiazoilpiridina



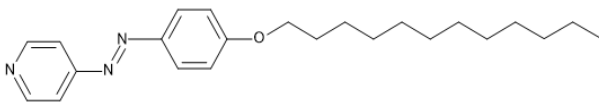
iso1: 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol



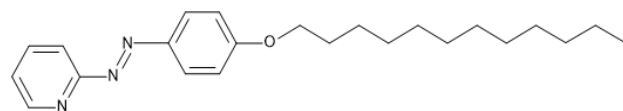
iso2: 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(2-piridil)-1,3,4-oxadiazol



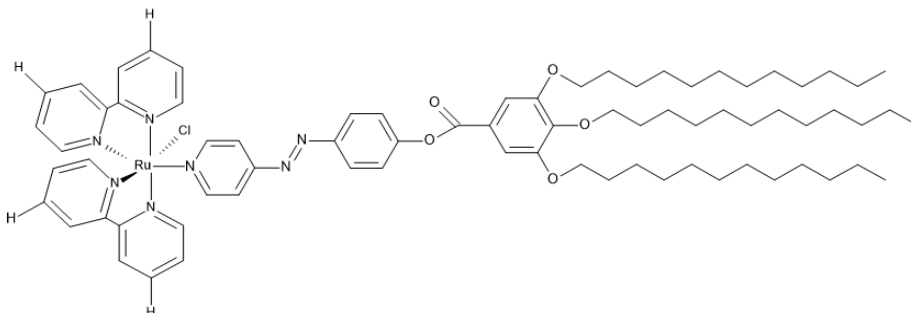
L4: (*E*)-4-(4-piridildiazenil)fenil 3,4,5-trisdodeciloxibenzoato



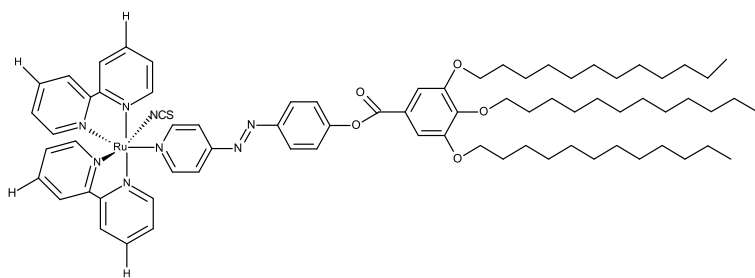
azo1: 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina



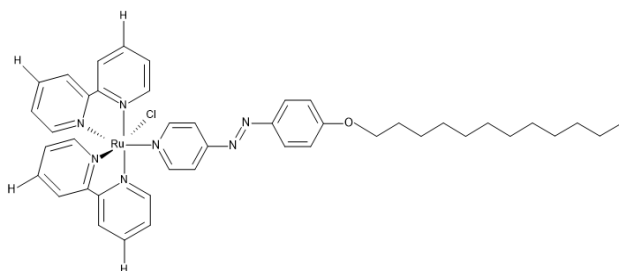
azo2: 2-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina



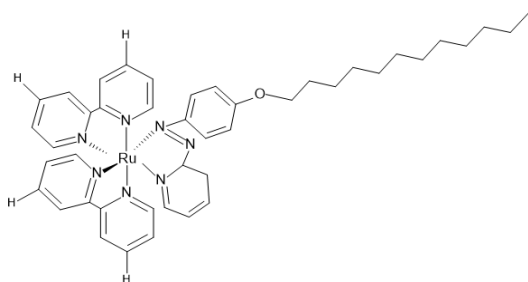
RuL4Cl: [Ru(bipy)₂L4Cl]⁺(PF₆⁻)



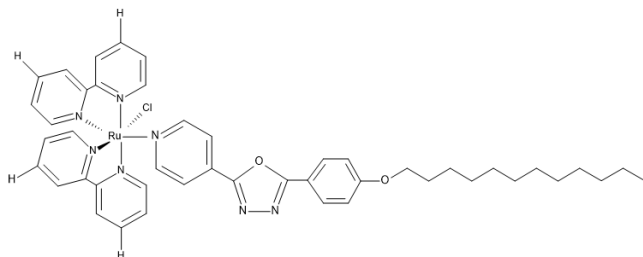
RuL4NCS: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4NCS}]^+(\text{PF}_6^-)$



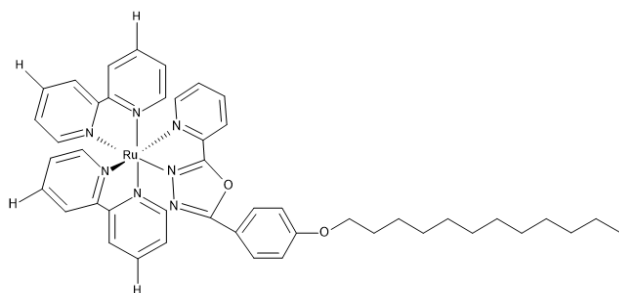
Ruazo1: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{azo1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$,



Ruazo2: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Azo2}]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$



Ruiso1: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{iso1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$,



Ruiso2: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{iso2})](\text{PF}_6)_2$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 COMPLEXOS DE RUTÊNIO	19
1.2 LIGANTES: OXIADIAZOL E AZOBENZENO	22
1.3 CHAVEADORES MOLECULARES.....	23
1.4 FILMES DE LANGMUIR-BLODGETT E EFEITOS DA AGREGAÇÃO	25
1.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	27
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 SÍNTESES	35
3.1.1 Síntese do precursor [Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂].....	36
3.1.2 Síntese dos compostos [Ru(bipy) ₂ (L4)(Cl)]PF ₆ e [Ru(bipy) ₂ (L4)(NCS)]PF ₆ ..	36
3.1.3 Síntese do composto [Ru(bipy) ₂ azo2](PF ₆) ₂	37
3.2 DEPOSIÇÃO DE FILME DE LANGMUIR-BLODGETT	37
3.3 CARACTERIZAÇÕES	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA (ESI_MS)	43
4.1.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H	46
4.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	50
4.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
4.1.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV-VISÍVEL	54
4.1.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA	57
4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	66
4.3.1 ISOMERIZAÇÃO <i>cis/trans</i>	77
4.4.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO FILME DE LANGMUIR-BLODGETT DE AZO1.....	81
4.4.2 MICROSCOPIA DE RAMAN CONFOCAL	83
5 CONCLUSÕES	86
6 REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

1.1 COMPLEXOS DE RUTÊNIO

O rutênio é um átomo com configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^7 5s^1$, com uma grande variedade de compostos com estados de oxidação do 2^- ao 8^+ , onde os complexos mais estáveis e importantes são os com estados de oxidação 2^+ , 3^+ e 4^+ . É um metal de transição pouco abundante encontrado principalmente em minérios de platina [1].

Rutênio tem aplicação nas mais variadas áreas, desde ligas metálicas com paládio, como catalisadores, agentes antitumorais [2], etc... O composto, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é o mais disponível comercialmente. Apresenta grande solubilidade em água, etanol e metanol e é utilizado como precursor para a obtenção da maioria dos complexos, baseados em fosfinas, arenos, ácidos carboxílicos, polipiridinas[3], etc...

A química de coordenação do rutênio é largamente estudada devido a suas: características eletrônicas, processo reversível de oxi-redução $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, reações de transferência de elétrons, dentre outros. Esses compostos consistem em um íon metálico que funciona como um ácido de Lewis, coordenados a ligantes que atuam como bases de Lewis, em uma geometria na grande maioria octaédrica.

Os complexos de rutênio com ligantes bipyridínicos foram extensivamente estudados por Taube e colaboradores na década de 60. Taube foi laureado com o prêmio Nobel em Química em 1983 pela sua contribuição na compreensão dos mecanismos de transferência de elétrons. Nesse contexto, os complexos polipiridínicos de rutênio se destacam devido a deslocalização eletrônica de elétrons $d\pi$ sobre os ligantes aromáticos. Como consequência das propriedades conferidas, esses complexos possuem aplicação como sensores luminescentes [4], catalisadores ou precursores em catálise homogênea[5] e heterogênea[6], bem como em atividades biológicas com atividades metabólicas[7], [8], dentre outros[9].

Os complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (Figura 1) são os sistemas modelo para estudo. O $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ também atua como precursor de diversos

outros complexos através da substituição do ligante mais lábil, o Cl⁻. Outra opção de modificação é a substituição no anel da piridina, o que resulta em forte perturbação na estrutura eletrônica no rutênio [10], [11].

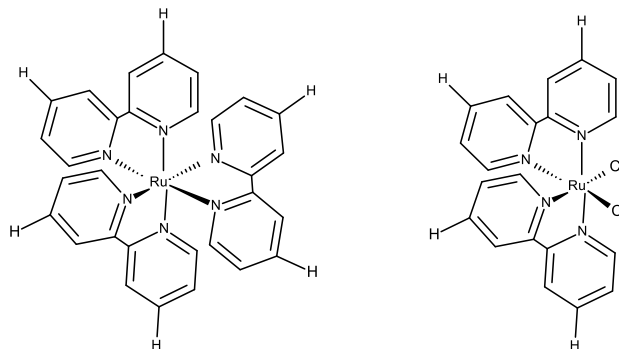


Figura 1. Complexos polipiridínicos: tris(bipiridina)rutênio(II) e diclorobisbipiridina rutênio(II).

A substituição no anel das piridinas por grupos carboxílicos deu um novo direcionamento para a utilização de complexos de rutênio. A inserção deste grupo funcional permitiu a ancoragem dos complexos em semicondutores, como TiO₂ e na construção de células solares do tipo DSSC (*dye sensitized solar cell* ou células solares sensibilizadas por corantes). O complexo N3, sintetizado por Grätzel e colaboradores [12] [13], possui como ligante o 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (Figura 2) e se apresenta como o corante mais eficiente utilizado na fotoconversão de energia solar em energia elétrica. Porém o grande problema é a alta solubilidade em água, o que causa a degradação do corante em pouco tempo, inviabilizando a construção de um dispositivo que se almeja durabilidade de pelo menos 20 anos [12]. Diferente do caráter π -aceitador do ligante bipiridina, o ligante tiocianato presente no N3 é um injetor de densidade eletrônica no centro de rutênio(II). O ligante tiocianato faz com que a banda de absorção MLCT do complexo N3 se estenda para maiores comprimentos de onda, aproveitando melhor a região espectral do visível. Assim, células fotoeletroquímicas de alta performance contém em sua maioria corantes de rutênio com ligantes tiocianato, as quais atingem rendimentos (η) da ordem de 11% [14]–[17].

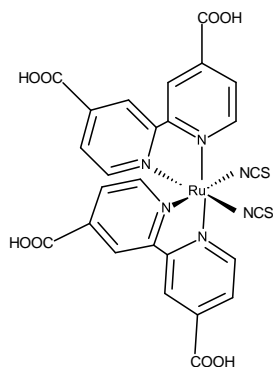


Figura 2. Complexo N3 [Ru(dcbpy)₂(NCS)₂].

Os grupos carboxílicos também foram introduzidos em ligantes do tipo terpiridina com a finalidade de serem utilizados em células solares. O corante “*Black dye*” (4,4',4"-tricarboxy-2,2':6',2"-terpiridina)tritiocianatorutênio(II), [Ru(tcterpy)(NCS)₃] representado na Figura 3 [15], [18] é um corante de terpiridina pancromático, ou seja, absorve em toda a região do espectro visível e em parte do infravermelho e ultravioleta sendo, portanto um promissor sensibilizador em DSSC. Apesar do incremento na eficiência espectral, os dispositivos contendo o *Black dye* não apresentam eficiências superiores aos baseados no N3. Três razões principais têm sido apontadas para essa falta de eficiência: 1. O complexo de terpiridina é pouco solúvel e se agrega sobre a superfície do TiO₂, causando vias de desativação não-radiativa do complexo excitado; 2. O nível de energia do ligante terpiridina é muito próximo da energia da banda de condução do TiO₂ (3,2 eV), o que desfavorece a cinética de transferência de elétrons na junção, perdendo eficiência para processos de desativação que competem com a transferência eletrônica; 3. Presença de isômeros do complexo que possuem diferentes propriedades óticas. Assim, a melhora na eficiência em função da propriedade do corante depende de estratégia do desenho (arquitetura) do complexo sensibilizador.

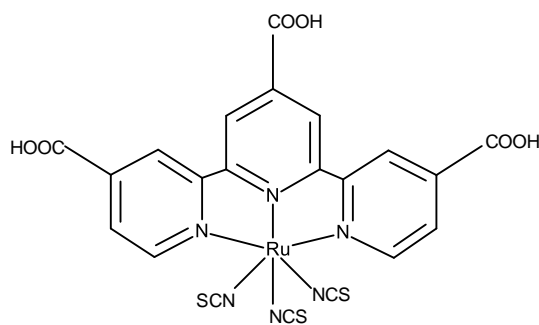


Figura 3. Corante Black Dye [Ru(tcterpy)(NCS)₃].

Uma estratégia adicional para minimizar os efeitos causados por reações de desativação do corante excitado foi inserir grupos volumosos nos ligantes do complexo de rutênio. Nazeeruddin e colaboradores [19], [20] sintetizaram complexos análogos ao N3, porém com cadeias carbônicas longas ligadas a um dos resíduos bipyridínicos, de modo a conferir caráter anfifílico ao complexo de rutênio. A porção alifática hidrofóbica nesses complexos protegeu o centro metálico de reações de desativação com água e oxigênio, garantindo uma maior eficiência global das células.

1.2 LIGANTES ANFIFÍLICOS: OXADIAZOL E AZOBENZENO

Os ligantes exercem uma grande influência nos complexos, afetando a estabilidade e a reatividade dos centros metálicos, além de efeitos eletrônicos e estéricos [21]. Outro efeito interessante que nossos ligantes conferem aos complexos preparados é o da anfifilicidade [22].

Os ligantes **L3**, **iso1** e **iso2** (Esquema 1 e 2B) têm como grupos cromóforos o oxadiazol, a piridina e um grupo alcooxifenila. O cromóforo oxadiazol é conhecido por apresentar alta emissão de fluorescência e rendimento quântico[23] além de ser um forte aceitador π [23]. Já os ligantes **L4**, **azo1** e **azo2** (Esquema 1) são do tipo azobenzenos e apresentam como grupos cromóforos o grupo $-N=N-$ (azo), a piridina e um grupo alcooxifenila ou feniléster. Os azobenzenos são utilizados na indústria como corantes, por apresentarem forte

absorção no espectro visível. As cores vão do amarelo ao vermelho, conforme os grupos funcionais acrescentados a molécula e por consequência da sua estrutura eletrônica. Ligantes do tipo azo são estudados pela sua propriedade de foto-chaveamento[24]–[26]. Na literatura existem alguns trabalhos de ligantes azobenzenos ligados a centros de rutênio[27], [28], nos quais foram estudadas as propriedades químicas e fotofísicas [29], [30].

1.3 CHAVEADORES MOLECULARES

Os chaveadores moleculares ou switches moleculares são sistemas que tem a capacidade de mudar de forma ou conformação, alterando alguma propriedade mensurável, como a absorção, luminescência, potencial redox, estado de spin, dentre outros, seja por estímulos físicos (por meio óptico, magnético, térmico ou elétrico), ou químicos (por meio da inserção de ânions, cátions, ou moléculas neutras) [31]. Essas moléculas funcionam como chaveadores *On/Off* e podem ser aplicadas em diversas áreas, como em eletrônica molecular[32].

O switch molecular pode ser classificado de duas formas: mono-estável, quando uma molécula é isomerizada por luz, levando-a a uma mudança de conformação e posteriormente retornando termicamente a conformação original; ou bi-estável, quando uma molécula recebe um estímulo que provoca mudança de alguma propriedade, mas só retorna ao seu estado inicial por meio de um segundo estímulo[33]. Dentre os diversos tipos de chaveadores moleculares, os chamados photo-switch, que são moléculas moduladas por luz UV ou visível, despertam grande interesse tecnológico[32].

Os azobenzenos são moléculas conhecidas por apresentarem fotoisomerização quando irradiadas com luz UV ou visível (Figura 4). Estudos mostraram que a isomerização ocorre devido a rotação em torno da ligação entre os dois nitrogênios do grupo azo, levando a uma diferente conformação na molécula. Existem na literatura duas propostas de mecanismo pelo qual ocorre a isomerização de azobenzenos, embora ainda não totalmente elucidados. Um deles envolve a inversão, quando os dois anéis aromáticos adjacentes a ligação

N=N ficam no mesmo plano após a mudança de conformação. Outro envolve a rotação, quando os dois anéis aromáticos ficam em planos diferentes[34]–[37].

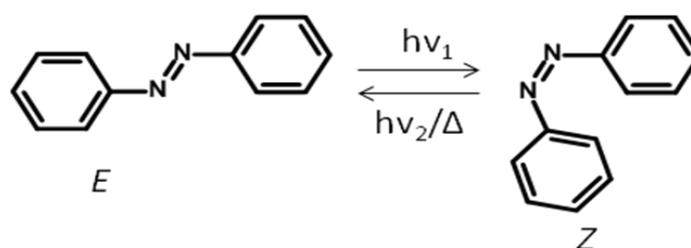


Figura 4. Photo- switch do azobenzeno *trans*(*E*) e *cis*(*Z*).

A isomerização dos ligantes do tipo azobenzeno provoca o deslocamento do máximo da banda $\pi\text{-}\pi^*$ (banda *K*) para menores comprimentos de onda (Figura 5). A banda de maior absortividade molar aparece em torno de 350 nm na conformação *trans*. Ao sofrer isomerização para conformação *cis*, essa banda desloca para região de 315 nm e sofre diminuição de intensidade. A banda $n\text{-}\pi^*$ (em torno de 430 nm) se intensifica e desloca para maiores ou menores comprimentos de onda, dependendo do composto[37].

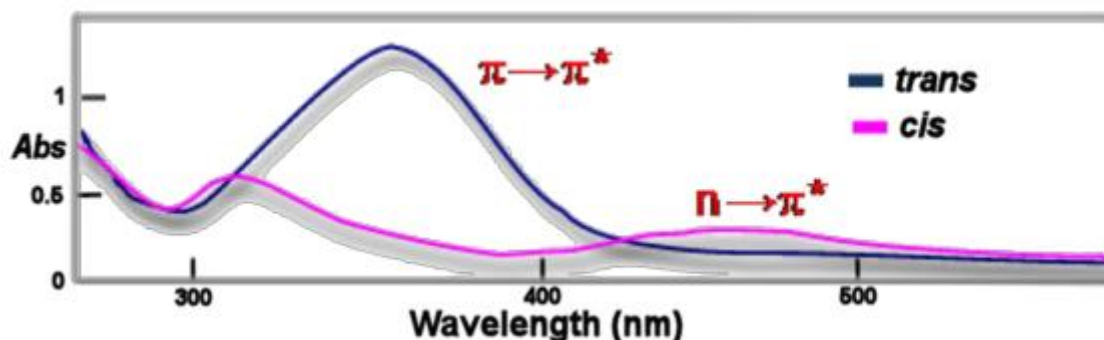


Figura 5. Representação de um espectro de UV-Vis de um composto azobenzeno (linha azul isômero *trans*, linha rosa isômero *cis*). Fonte: Merino e Ribagorda[37]

Como os azobenzenos são considerados mono-estáveis, eles podem ser incorporados em arranjos moleculares para desempenhar diversos papéis, como a liberação controlada de drogas [25], [38], armazenamento de dados, etc. No sistema de armazenamento de dados, a forma *trans* da molécula equivale ao 0 do código binário, e forma *cis* equivale ao 1. Dessa forma os azobenzenos quando

aplicados na forma de filmes finos podem gerar portas lógicas para a construção de um “computador quântico”[33].

1.4 FILMES DE LANGMUIR-BLODGETT E EFEITOS DA AGREGAÇÃO

Alguns relatos na história demonstram que povos da antiguidade conheciam a capacidade de separação de fases entre diferentes líquidos. Mas foi nos séculos XIX e XX que foram desenvolvidas técnicas e instrumentos para estudar o comportamento de líquidos separados em fases. No início do séc. XX Langmuir desenvolveu diversos estudos da interface água-ar[39] e com colaboradores desenvolveu um equipamento chamado de Cuba de Langmuir, que permite a transferência de monocamadas moleculares interfaciais para um substrato sólido, produzindo filmes de Langmuir-Blodgett.

A técnica desenvolvida possibilitou a deposição de filmes de uma única monocamada até multicamadas, proporcionando a construção de interfaces com elevado controle e organização molecular.

Atualmente são utilizados diversos materiais na produção de filmes LB (Langmuir-Blodgett), sendo as mais apropriadas moléculas anfifílicas, devido a propriedade de auto-organização na interface líquido ar, como uma forma de minimizar a energia livre[39].

No processo de auto-organização das moléculas ocorre a formação de agregados. Quando essas moléculas envolvem grupos que atuam como cromóforos observam-se efeitos sobre as propriedades ópticas devido a agregação. Na agregação dos cromóforos, dois tipos de efeitos são comumente observados: o deslocamento das transições eletrônicas para menores comprimentos de onda, ou deslocamento hipsocrômico, ou deslocamento para maiores comprimentos de onda, ou deslocamento batocrômico. No primeiro caso, associa-se o deslocamento ao tipo de agregação: tipo H- e no segundo caso a agregação do tipo J-[40]–[42]. Os agregados do tipo H- são formados quando os cromóforos agregam face a face. E os do tipo J- são formados quando os cromóforos estão lado a lado (Figura 6).

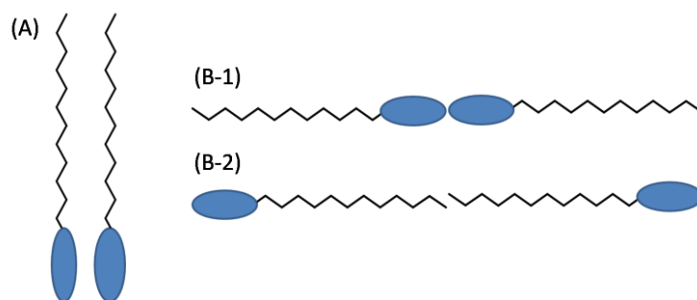


Figura 6. Representação de tipos de agregados em filmes LB. (A) Agregados tipo H-. (B-1) Agregados tipo J- (cabeça-cabeça). (B-2) Agregados tipo J-(cauda-cauda).

Os espectros de emissão dos filmes são influenciados pelos tipos predominantes de agregados. Os agregados do tipo H- não apresentam emissão devido a processos rápidos de conversão interna entre os agregados[40]. Além do tipo de agregado, outro fator importante para gerar emissão é o ângulo de inclinação das moléculas em relação ao substrato.

Nos filmes multicamadas LB os dois tipos de agregação ocorrem de forma simultânea, pois o método de deposição leva à organização das camadas moleculares onde há interação entre as unidades tanto face-a-face quanto lado-a-lado.

Os tipos de interação nos agregados podem ser evidenciados pelos espectros de UV-Vis em comparação aos espectros das espécies monoméricas.

O filme de Langmuir-Blodgett do ligante **azo1** [43] exibe espectro eletrônico (Figura 7B) com a banda *K* deslocada para o UV em relação ao espectro da espécie em solução diluída. Isso indicou a predominância de agregados do tipo H. No entanto, foi observado ombros em regiões deslocadas para o vermelho que revelou também a presença de agregados tipo J contribuindo em menor extensão[10].

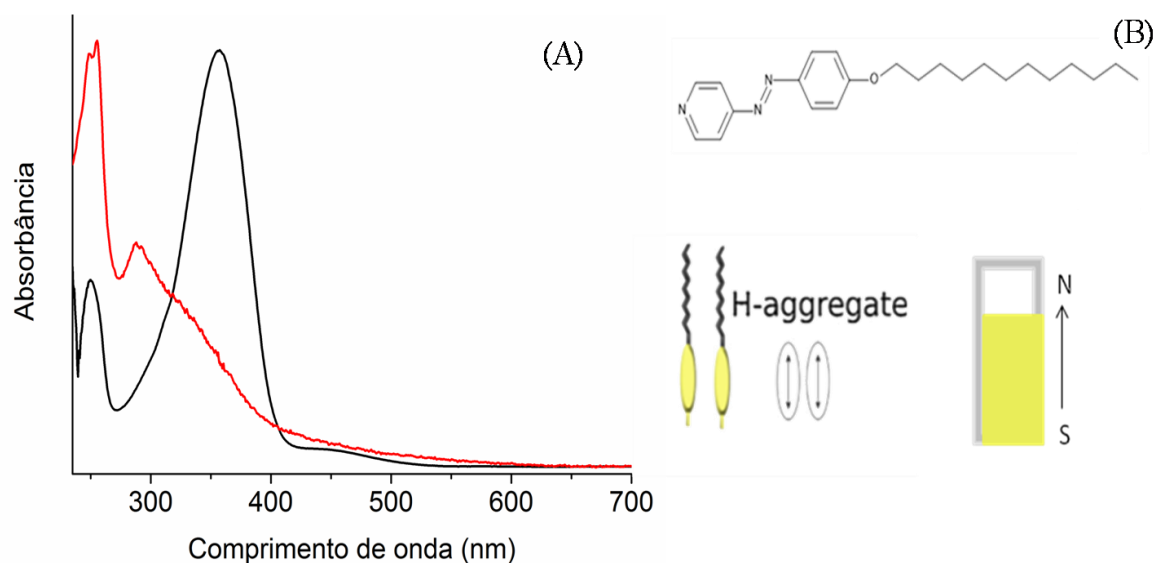


Figura 7. (A) Espectro de absorção do ligante **azo1** em clorofórmio (linha preta) e do ligante depositado sobre quartzo (filme de 20 monocamadas)(linha vermelha). (B) Estrutura do ligante **azo1**, representação de agregado do tipo H, e representação do filme com sentido de deposição da 1ª camada.

1.5 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

O fenômeno da fluorescência está relacionado com a emissão de fótons no decaimento radiativo de espécies excitadas [44], [45]. Os compostos que apresentam fluorescência absorvem em um determinado comprimento de onda, e emitem em outro comprimento de onda, com um deslocamento para o vermelho, seguindo o deslocamento Stokes.

A medida de fluorescência de compostos de rutênio é uma caracterização fundamental, pois auxilia na compreensão da estrutura eletrônica da molécula, no estudo de células solares [4], [14], [46]–[53], ou na biomedicina [11], [54], [55].

A forma mais difundida de medida em espectroscopia de fluorescência é a em solução. Para que ocorra a emissão de fluorescência é necessário que a molécula tenha um centro emissor, normalmente moléculas orgânicas rígidas com elétrons π [44]. Alguns fatores podem diminuir ou aniquilar o processo de fluorescência [44], [56], tais como: o tipo do solvente, especificamente solventes halogenados, temperatura, pH, presença de oxigênio molecular, impurezas mesmo em pequenas quantidades, altas concentrações que levam à formação de

agregados ou dímeros no estado fundamental, excímeros que só existem ou são formados no estado excitado, além da auto-absorção que é observada quando ocorre sobreposição dos espectros de absorção e emissão [57]–[59]. Outra forma de espectroscopia de fluorescência é a realizada em estado sólido[60]. Essa pode ser na forma de pó, em filmes depositados sobre substratos sólidos, ou ainda soluções resfriadas até seu estado vítreo[45].

O diagrama de Jablonski (Figura 8) ilustra os processos fotofísicos que ocorrem em um sistema, os decaimentos não-radiativos por vibração, relaxação ou por conversão interna, os processos de conversão de energia e os decaimentos radiativos [61]. A Figura 8 ilustra o estado fundamental e os estados excitados, que se dividem em estado singleto (S_1 e S_2), e tripleto (T_1). Na representação dos estados, tem-se uma nova subdivisão, que corresponde aos estados vibracionais. Após a excitação eletrônica, a molécula sofre um relaxamento vibracional até o estado vibrônico de menor energia. Desse estado ela decai ao estado fundamental eletrônico com a emissão do fóton. O fenômeno de fluorescência é a emissão quando não há mudança de multiplicidade de spin na transição. A fosforescência é a emissão quando há mudança de spin (transições proibidas por spin). Normalmente ocorre no decaimento do estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto [61]. Ainda na Figura 8, aparecem os termos: i) conversão interna, que significa que a molécula foi inicialmente promovida ao segundo estado excitado (S_2) e devido ao relaxamento não radiativo passa para o primeiro estado excitado (S_1) e; ii) cruzamento entre sistemas, que significa que a molécula foi promovida a um estado excitado singleto qualquer que, no relaxamento vibracional popula um estado onde há sobreposição do estado vibracional do estado tripleto. Nessa situação a molécula passa por uma inversão de spin para o estado eletrônico tripleto (T_1). Em seguida, a molécula relaxa até o estado vibracional tripleto de menor energia onde irá decair ao estado fundamental com a emissão do fóton.

A regra de Kasha [34] estabelece que a emissão de fluorescência ou fosforescência sempre se dará do menor nível vibracional do estado excitado. No entanto, trabalhos mais recentes afirmam que a emissão também pode ocorrer de diferentes estados vibrônicos excitados[34].

A absorção é um processo muito rápido ocorre na escala de 10^{-15} s, enquanto a fluorescência ocorre na ordem de 10^{-9} a 10^{-6} s. A fosforescência é um

processo mais lento por ser uma transição proibida e pode ocorrer na ordem de 10^{-5} s ou levar até mesmo horas [44], [61].

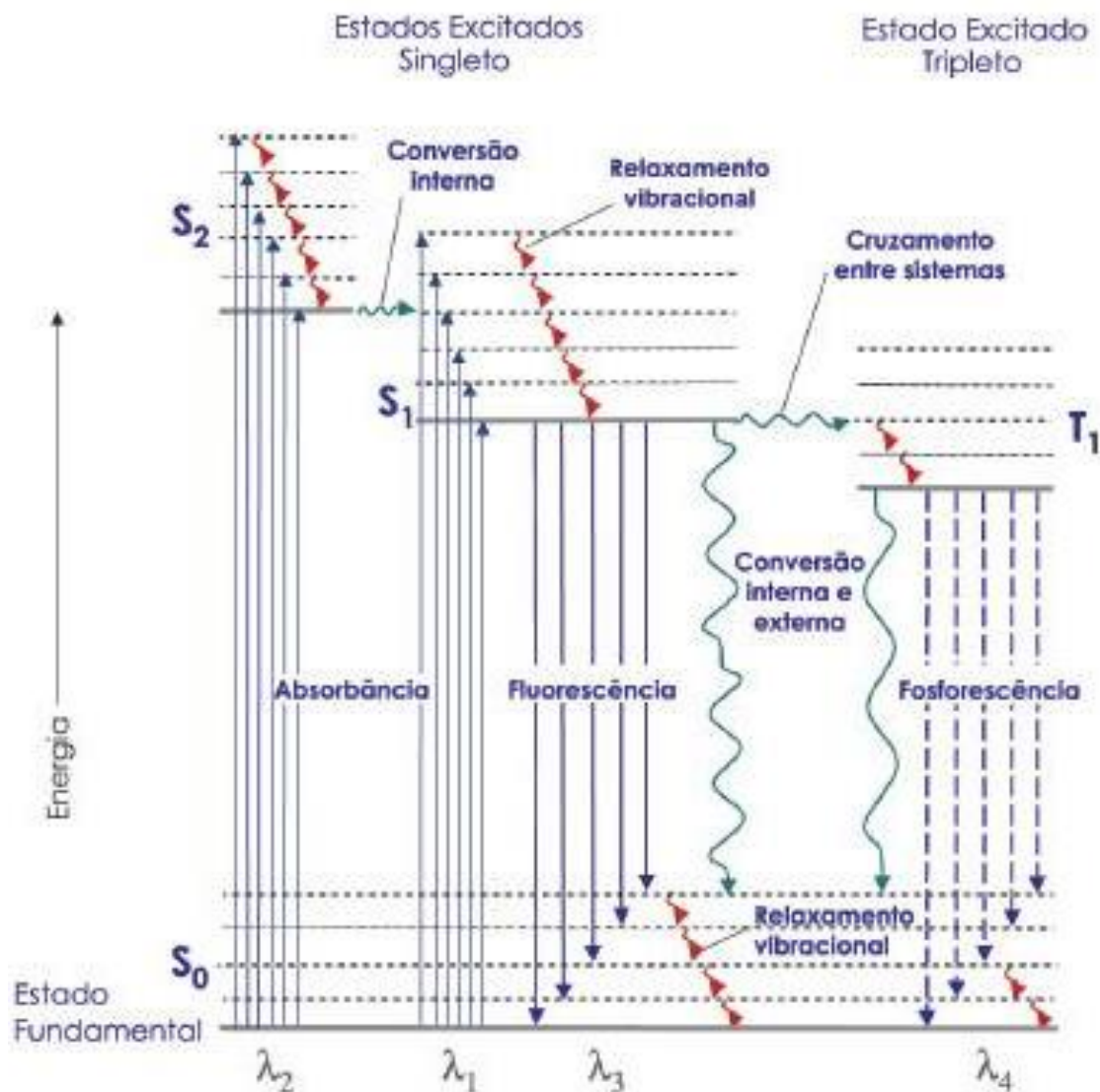


Figura 8. (A) Diagrama de Jablonski, com energia na faixa do ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental, S_1 e T_1 , são os estados excitados singleto e tripleto de menor energia, respectivamente. S_2 é um segundo estado excitado singleto. Adaptado de Sotomayor et al [61].

Os estudos envolvendo compostos de rutênio por espectroscopia de fluorescência remontam desde a década de 1950[62], quando o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foi caracterizado pelos espectros de emissão ao ser excitado na banda MLCT. Ao se excitar nessa transição ($d\pi \rightarrow \pi^*$) foi verificada a conversão intersistema do estado $^1\text{MLCT}$ para o estado $^3\text{MLCT}$ [62] (Figura 9).

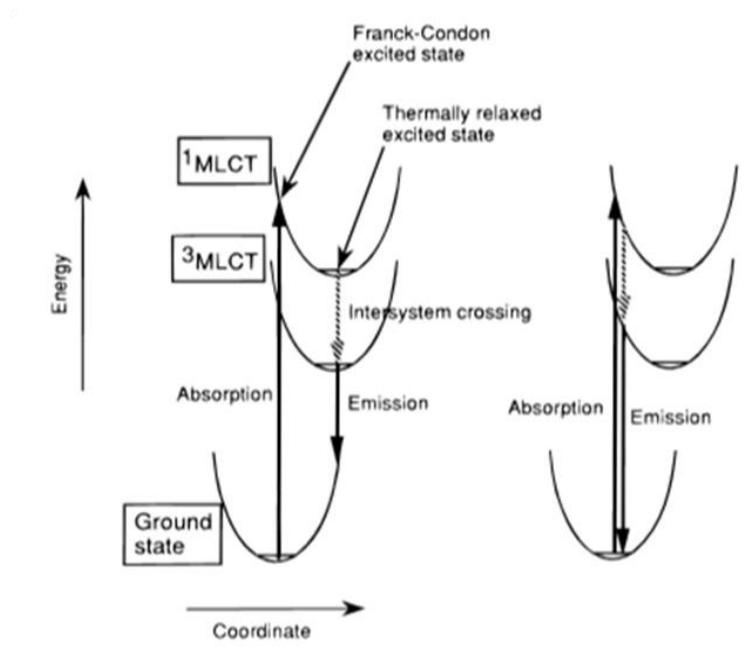


Figura 9. Esquema representativo das energias das transições eletrônicas do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Fonte: Innocenzi, P.1997[63].

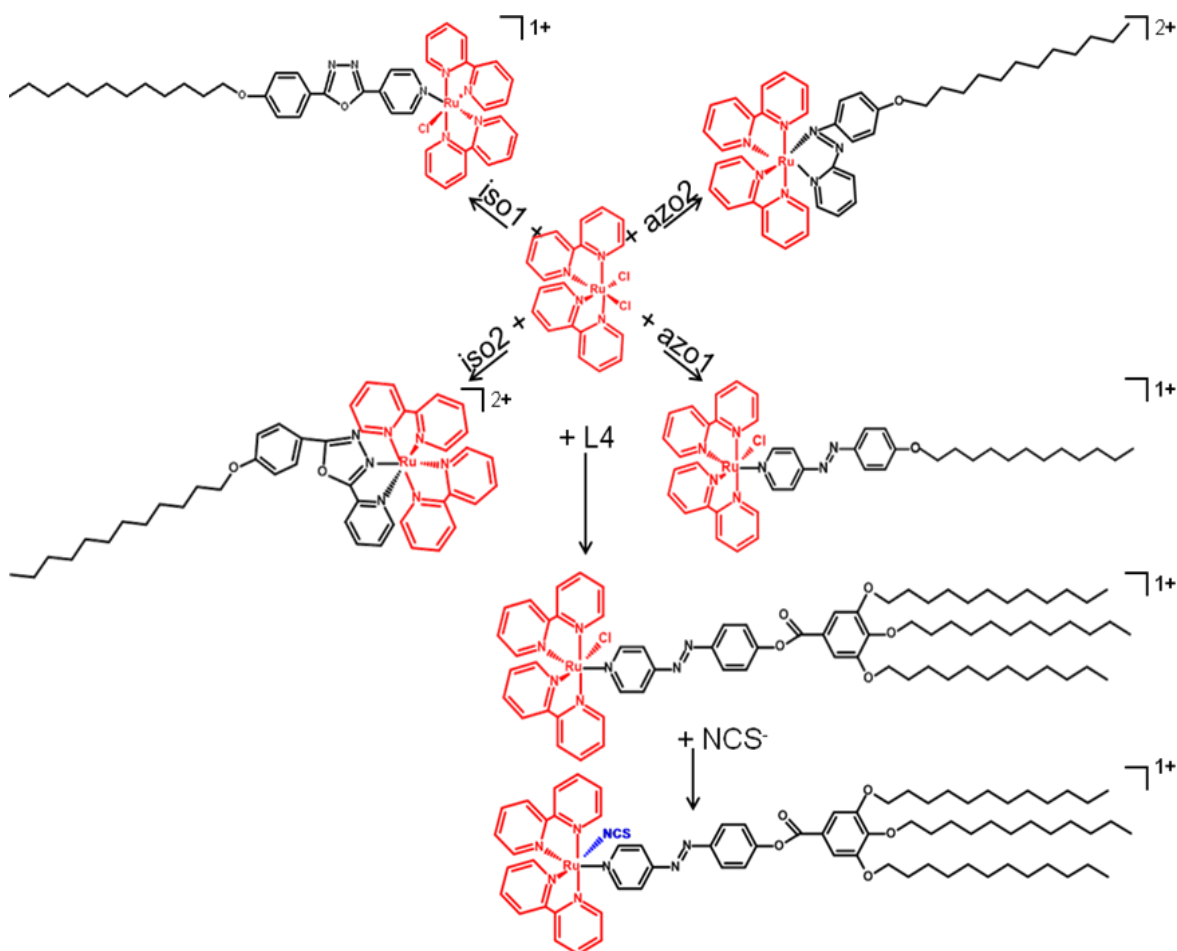
O Laboratório de Nanomateriais Inorgânicos da UFPR vem desenvolvendo uma linha de pesquisa na síntese de complexos anfífilos de rutênio [43], [64]. Os ligantes piridínicos estudados contêm uma porção cromófora aromática e uma porção alifática de 12 carbonos que juntos conferem caráter anfílico aos ligantes e aos complexos gerados. Os grupos cromóforos escolhidos para o presente projeto de mestrado consistem nos grupos azopiridina e oxadiazopiridina. Esses grupos exibem características favoráveis de chaveamento óptico e fluorescência. Desse modo, o estudo envolveu a síntese de novos complexos anfífilos de bispiridina rutênio e um estudo fotofísica da série de ligantes e complexos estudados pelo grupo. Esse último permite uma melhor compreensão da estrutura eletrônica desses sistemas e uma avaliação das suas potencialidades em dispositivos fotovoltaicos e de chaveamento molecular.

2. OBJETIVOS

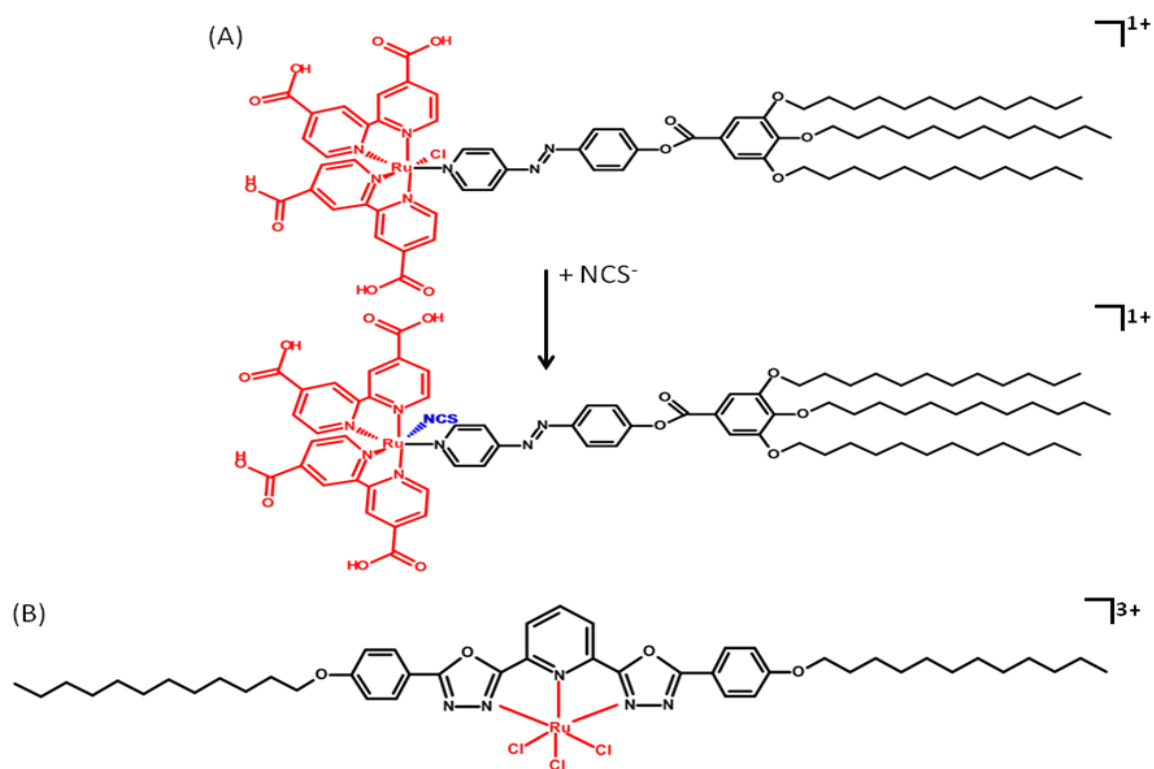
2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um estudo de síntese e caracterização de complexos de rutênio com maior aproveitamento de absorção do espectro visível e realizar um estudo fotofísico da série de ligantes e seus complexos de bisbipiridinarutênio(II) visando a compreensão das suas propriedades eletrônicas. No esquema 1 e 2 estão representados os complexos estudados.

Esquema 1. Ilustra a combinação do precursor de 2,2'-bisbipiridinarutênio(II) com os diversos ligantes que geram os complexos anfifílicos de interesse: **Ruiso1**, **Ruiso2**, **RuL4Cl**, **RuL4NCS**, **Ruazo1** e **Ruazo2**. **iso1**= 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol, **iso2**= 2-(4-dodeciloxifenil)-5-(2-piridil)-1,3,4-oxadiazol, **L4**= (*E*)-4-(4-piridildiazenil)fenil 3,4,5-trisdodeciloxibenzoato, **azo1**= 4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina e **azo2**=2-(4-dodeciloxifenilazo)piridina.



Esquema 2. (A) Ilustra a combinação do precursor de rutênio 4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine com o ligante **L4**= (*E*)-4-(4-piridildiazenil)fenil 3,4,5-trisdodeciloibenzoato. (B) Ilustra a combinação do precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com o ligante **L3**= 4-(3,4,5-trisdodeciloibenzoato)piridina.



2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o complexo precursor 4,4'-ácido dicarboxílico-2,2'-bipiridinabisclororutênio(II).
- Sintetizar os complexos de 2,2'-bisbipiridinaclororutênio(II) e 2,2'-bisbipiridinatiocianatorutênio(II) com o ligante 4-(3,4,5-trisdodeciloibenzoato)piridina (**L4**): **RuL4Cl** e **RuL4NCS** (Esquema 1).
- Sintetizar os complexos de 4,4'-ácido carboxílico-2,2'-bisbipiridinaclororutênio(II) e 4,4'-ácido carboxílico-2,2'-bisbipiridinatiocianatorutênio(II) com o ligante 4-(3,4,5-trisdodeciloibenzoato)piridina (**L4**): **Ru(dcbpy)₂L4Cl** e **Ru(dcbpy)₂L4NCS** (Esquema 2).
- Sintetizar o complexo 2,2'-bisbipiridinaazorutênio(II): **Ruazo2** (Esquema 1).

- Sintetizar o complexo 2,6-bisdodeciloxifeniloxadiazoilpiridinatriclororutênio(III): **RuL3Cl₃** (Esquema 2).

- Caracterizar os complexos sintetizados por:
 - Espectrometria de massa (ESI-MS)
 - Espectroscopia de ¹H-RMN
 - Espectroscopia FTIR na região de 4000 a 400 cm⁻¹
 - Espectroscopia Raman utilizando laser em 514 e 633 nm
 - Espectroscopia UV-vis
 - Voltametria cíclica
 - Espectroeletrólise UV-vis
 - Espectroscopia de luminescência
- Desenvolver um estudo de isomerização foto-induzida dos compostos que contém ligantes do tipo azobenzeno.
 - Estender a caracterização por espectroscopia de fluorescência para todos os ligantes **L3**, **iso1**, **iso2**, **L4**, **azo1**, **azo2** e seus complexos **RuL4Cl**, **RuL4NCS**, **Ruazo1**, **Ruazo2**, **Ruiso1**, **Ruiso2** (ver esquema 1 e 2).
 - Depositar e caracterizar o filme Langmuir-Blodgett do ligante **azo1**(4-(4-dodeciloxifenilazo)piridina) e caracterizá-los pelas técnicas de espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia Raman e microscopia óptica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. Para realizar a voltametria cíclica o diclorometano utilizado foi previamente seco com CaCl_2 por 30 min e em seguida destilado na presença de CaH_2 . O solvente dimetilformamida (DMF) utilizado na síntese do precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$, foi seco utilizando uma porção de sílica gel onde foi deixado descançar por 10 minutos aproximadamente, e repetiu-se este procedimento por 3 vezes, para que fosse retirado a água presente no solvente, após o solvente foi transferido para outro balão e adicionado CaSO_4 e deixado repousar por 1 hora e posteriormente foi destilado utilizando vácuo e protegido da luz e umidade. Para os experimentos de fluorescência o clorofórmio foi tratado com água destilada (volume 1:1) por 3 lavagens, posteriormente foi seco com CaCl_2 por aproximadamente 18 horas e destilado na presença de CaH_2 . Todos os solventes foram utilizados logo após a destilação.

A água deionizada empregada nos experimentos na cuba LB foi obtida em sistema Millipore®Milli-Q system ($R = 18,3 \text{ M}\Omega.\text{cm}$), transportada em balão de vidro e utilizada imediatamente.

Os ligantes utilizados foram cedidos pelo Prof. Dr. Eduard Westphal (UTFPR) e pelo Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo (UFSC).

O $\text{RuCl}_3.n\text{H}_2\text{O}$ 45% de pureza (Aldrich) foi utilizado sem tratamento prévio para a síntese do complexo $[\text{RuL}_3\text{Cl}_3]$, e dos precursores $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$.

O ligante ácido 2,2'-bipiridina-4,4' dicarboxílico (dcbpy) da Aldrich foi utilizado sem tratamento prévio.

3.1 SÍNTESES

O complexo utilizado como precursor nas sínteses $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ foi sintetizado e purificado previamente pelo grupo, seguindo procedimento descrito em Sullivan *et al* [65].

3.1.1 Síntese do precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]$

Para a síntese do precursor adaptou-se a metodologia descrita na literatura [66]. Utilizou-se 60 mg (0,229 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 113 mg (0,463 mmol) do ligante dcbpy em 20 mL de DMF (agente redutor do rutênio) em tubo Schlenk, sob refluxo por 8 horas e atmosfera de argônio. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e então foi vertido 20 mL de acetona formando uma camada de solvente. Em seguida o balão foi mantido a 0°C por 24 horas. Posteriormente o solvente foi evaporado com aquecimento e vácuo. O sólido resultante cristalino foi seco sob vácuo.

3.1.2 Síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L4})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L4})(\text{NCS})]\text{PF}_6$.

Complexo **RuL4Cl**: Foi utilizado 0,100 g (0,207 mmol) de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e 0,035 g (0,207 mmol) de AgNO_3 em 25 mL de água e 25 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente e filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foi adicionado 0,178 g (0,207 mmol) do ligante **L4** e submetido a refluxo e agitação por 2 h. Após resfriar foi adicionado o NH_4PF_6 em excesso. Por fim, o solvente foi removido por rotaevaporação e o sólido foi seco sob vácuo.

O composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4Cl}]\text{PF}_6$ foi purificado através de várias lavagens da amostra com acetonitrila e acetona, removendo assim o excesso de ligante e precursor da amostra, respectivamente, foi necessário uma segunda etapa de purificação com uma camada de Celite utilizando como solvente o clorofórmio. O isolado apresentou cor marrom escuro e obteve-se um rendimento de 77%. Análise elementar para $\text{RuClO}_5\text{N}_7\text{C}_{74}\text{H}_{101}\text{PF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (MM= 1522.22 g mol⁻¹) experimental (calculado): %C: 58.50 (58.38), %H: 6.68 (7.16) e %N: 6.84 (6.44).

O ligante Cl do complexo proposto **RuL4Cl** foi substituído pelo ligante NCS utilizando-se o tiocianato de sódio em excesso, dissolvido em 2 mL de H_2O e adicionado a solução. A solução foi submetida a refluxo por 8 horas e agitação em atmosfera de argônio. Em seguida foi deixado resfriar até temperatura ambiente. O solvente foi removido por rotaevaporação. O sólido foi lavado com água, e finalmente seco sob vácuo.

3.1.3 Síntese do composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{azo2}](\text{PF}_6)_2$.

Complexo **Ruazo2**: Foi utilizado 0,100 g (0,207 mmol) de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e 0,035 g (0,207 mmol) de AgNO_3 em 25 mL de água e 25 mL de álcool etílico, sob refluxo e agitação e em atmosfera de argônio por 30 minutos. Em seguida o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente, e após filtrado a vácuo para remover o cloreto de prata formado. Posteriormente, foram adicionados 0,076 g (0,207 mmol) do ligante **azo2** e submetido a refluxo e agitação por 2 horas. Após resfriar, foi adicionado NH_4PF_6 em excesso. Por fim, o solvente foi removido por rotaevaporação e o sólido foi seco sob vácuo.

O composto foi purificado através de várias lavagens da amostra com tetrahidrofurano (THF) e acetona, removendo assim o excesso de ligante e precursor da amostra, uma segunda etapa de purificação com benzeno foi necessária para retirar o excesso de ligante. CHN: $\text{RuON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}(\text{PF}_6)_2$ (MM=1070.95 g mol⁻¹) experimental (calculado): %C: 48.8 (48.2), %H: 4.88 (4.61) e %N: 9.42 (9.15).

3.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES LANGMUIR-BLODGETT

O filme do ligante **azo1** foi produzido pela técnica de Langmuir-Blodgett [64], em equipamento Nima Tech. Mod. 311D. O substrato de quartzo utilizado para a deposição foi lavado com isopropanol e depois com clorofórmio (3 vezes) para remover possíveis impurezas. O filme foi obtido nas seguintes condições: 50 µL de solução 0,5 mg.mL⁻¹ em clorofórmio, espalhando sobre a subfase aquosa (água ultrapura) com uma microseringa, após evaporar o solvente as moléculas da amostra são comprimidas, por barreiras móveis até uma pressão constante, com pressão máxima de 25 mN/m, velocidade da barreira 100 cm².min⁻¹. Posteriormente o substrato aonde será depositado o filme desce até a subfase aquosa com a ajuda de um braço mecânico (dip), com velocidade de deposição 10 mm.min⁻¹.

A deposição do filme dá início quando o dip começa a subir (de baixo para cima) fazendo com que as moléculas sejam transferidas para o substrato de

forma organizada formando a primeira monocamada, simultaneamente a isso a barreira móvel se movimenta para manter a pressão constante a medida que o material passa da subfase aquosa para o substrato. Os filmes estudados são todos com 20 monocamadas, e para depositar a segunda monocamada o dip desce (de cima para baixo) formando a segunda monocamada e assim sucessivamente. Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes são otimizados conforme a molécula a ser depositada, após obter-se a isoterma do composto que permite calcular o número de moléculas por área.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

A análise elementar foi realizada em um equipamento CHN 2400 Perkin-Elmer Series II – USA do IQ-USP.

Os espectros de massa (ESI-MS) foram obtidos em um espectrômetro Thermo Fisher Scientific Inc. LTQ XL Linear Ion Trap Mass Spectrometer em diclorometano. A concentração aproximada das amostras foi de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ e fluxo da seringa de infusão de aproximadamente $5 \mu\text{L min}^{-1}$.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H foram registrados em um espectrômetro Bruker DPX 200 MHz (4,7 Tesla) e 600 MHz (14,1 Tesla), utilizando como solvente o clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo 0,1% de TMS (tetrametilsilano).

Espectros de infravermelho foram obtidos a partir dos materiais na forma de pó dispersos em KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} por transmissão, em um espectrofotômetro FTIR, Bruker Vertex 70, com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro HP Agilent 8453, na faixa de 190 a 1100 nm, e no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 2401 PC, na faixa de 190 a 900 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, em soluções de clorofórmio e água. Os valores de ϵ foram calculados segundo a lei de Lambert-Beer, através de cinco a dez medidas consecutivas de absorbância em um determinado comprimento de onda, para soluções de diferentes concentrações. Os valores de absorbância foram plotados contra os valores de concentração correspondentes. A curva obtida foi ajustada

para uma reta através de uma regressão linear e o valor de ϵ foi obtido como o coeficiente angular da reta ajustada.

Os espectros Raman foram obtidos dos materiais na forma de pó em espectrômetro Raman Renishaw Imaging Microprobe System 3000, com o laser verde $\lambda = 514$ nm, na faixa de 2500 a 130 cm^{-1} utilizando lente objetiva de 50x e potência do laser de 25%, e o laser vermelho $\lambda = 633$ nm na faixa de 2500 a 120 cm^{-1} utilizando lente objetiva de 50x e potência do laser de 5%, ambos com resolução de 2 cm^{-1} . Um padrão interno (para calibrar a potência do laser) de BaSO_4 foi utilizado para obtenção dos espectros, sendo utilizado 0,001 g de amostra em 0,05 g de BaSO_4 . A microscopia de Raman confocal foi obtida no equipamento WiTec alpha 300R equipado com uma câmera EMCCD e um detector CCD (Dispositivo de carga acoplada), utilizando os lasers: 488 com potência de 0,15 mW, 532 com potência de 1,9 mW, e 633 nm com potência de 2,0 mW como fonte de excitação, e lente de aumento de 20x.

Os experimentos de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada foram realizados num potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compactstat. As medidas foram conduzidas utilizando célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho empregado foi de disco de platina com diâmetro de 3 mm (na superfície que ocorre os processos de oxi-redução do composto). Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo (análogo ao fio terra em uma instalação elétrica, utilizado para fechar o circuito) e o eletrodo de referência Ag/Ag^+ (utilizado como referência, para posteriormente converter os potenciais para o eletrodo padrão de hidrogênio). Foi utilizada como solução eletrolítica perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO_4) $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano (escolhido este eletrólito devido a solubilidade no solvente utilizado, e tem a função de minimizar a resistência da solução. Os voltamogramas foram obtidos a partir de soluções aproximadamente $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano, variando a velocidade de varredura (5, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1}). Os valores experimentais de potencial foram transformados para eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) ao somar $+0.49\text{ V}$ que corresponde ao valor de $E_{1/2}$ do ferroceno (utilizado como padrão).

O experimento de espectroeletrólise UV-vis foi realizado utilizando um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compactstat acoplado ao espectrofotômetro HP Agilent 8453, e utilizou-se uma célula eletroquímica ALS SEC-C camada delgada, com uma grade de platina como eletrodo de trabalho,

um eletrodo de referencia de Ag/Ag⁺ contendo AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹ em acetonitrila, como contra eletrodo um fio de platina, e tetrabutylamônio 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano como eletrólito.

O experimento de isomerização dos ligantes e complexos do tipo azo foi realizado com uma lâmpada de mercúrio de 25 W, que excita os compostos com comprimento de onda de: 365 nm (alta intensidade), 390 nm (média intensidade) e 408 nm (baixa intensidade), sem utilização de filtros a uma temperatura média de 25 °C. Nos solventes isopropanol, etanol, e benzeno. Os espectros de absorção assim como os espectros cinéticos foram obtidos no espectrofotômetro HP Agilent 8453. Os espectros cinéticos foram coletados no processo de relaxamento, ou seja, na conversão de *cis* para *trans*.

Os experimentos de fluorescência foram obtidos nos espectrofotômetros de fluorescência Hitachi F4500- IQ da UFPR, no Varian Cary Eclipse- IQ da UTFPR, e no espectrofluorímetro PTI QuantaMaster™ 50 NIR- IQ da USP, todos com lâmpada de Xe, utilizando uma cubeta de quartzo com as quatro faces polidas de 1 cm de caminho óptico. Todos os espectros 3D e 2D foram coletados com abertura de fenda (*slit*) de 2.5 nm de excitação e emissão, um $\Delta\lambda = 10$ nm (entre λ_{ex} e λ_{em}), e uma velocidade de varredura de 1200 nm.min⁻¹. O clorofórmio foi utilizado como solvente para todos os experimentos, e as amostras foram desaeradas com argônio.

Os espectros 3 D foram obtidos com uma faixa de emissão de 260 a 750 nm, e faixa de excitação variando de 250 a 450 nm com intervalo entre os comprimentos de onda de 2 nm, todos os compostos analisados apresentam concentração de 1x10⁻⁶ g mL⁻¹. O espectro 3D é construído da seguinte forma: o equipamento seleciona o primeiro comprimento de onda de excitação (250 nm) e ao excitar a amostra obtêm o espectro de emissão (de 260 a 750 nm), depois escolhe o segundo comprimento de onda de excitação (252 nm) e novamente obtêm o espectro de emissão, e assim sucessivamente. Os dados do equipamento são apresentados como uma matriz que ao serem tratados no programa MATLAB, geram uma figura em três dimensões (espectro 3 D), ou podem gerar um espectro de contorno em curvas de nível.

Os espectros de excitação (2D) foram obtidos na faixa de 250 a 450 nm, os compostos analisados tiveram a variação de concentração de 1x10⁻³ a 1x10⁻⁶ g mL⁻¹.

Os espectros de emissão (2D) foram obtidos na faixa de 260 a 750 nm, os compostos analisados tiveram a variação de concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ a $1 \times 10^{-6} \text{ g mL}^{-1}$.

Para o cálculo do rendimento quântico[67], [68] as amostras foram desaeradas com nitrogênio, usando como padrão primário o sulfato de quinino $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em meio aquoso ($\phi = 0,54$), que foi recristalizada conforme descrita da literatura[69].

O experimento de fluorescência com o filme LB de **azo1** foi realizado, colocando a placa de modo a formar um ângulo de aproximadamente 45° do suporte de amostra, de modo que permitiu a incidência pela lâmpada de excitação e a detecção de emissão.

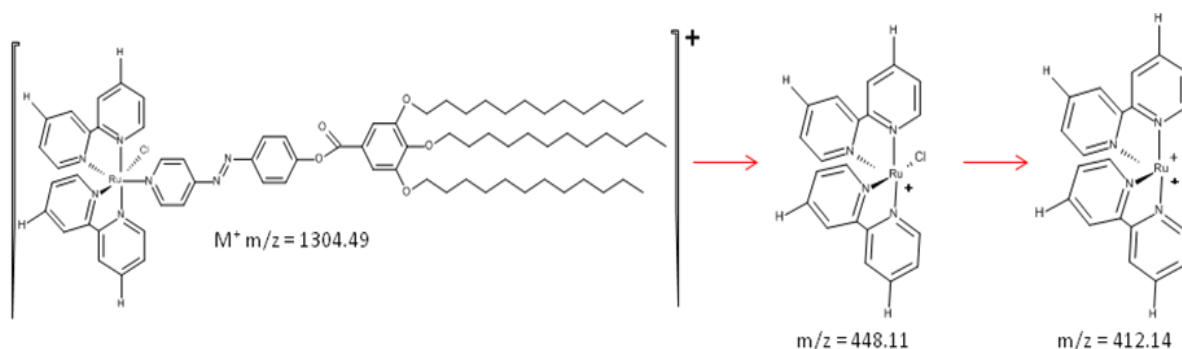
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4Cl}]^+\text{PF}_6^-$, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4NCS}]^+\text{PF}_6^-$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{azo2}]^{2+}\text{PF}_6^-$ foram sintetizados e purificados, como demonstra as análises realizadas e listadas a seguir. A purificação por coluna cromatográfica dos complexos não foi possível, pois o complexo ficou grudado na fase estacionária (sílica). A lavagem com acetonitrila e acetona mostrou-se eficiente na purificação do complexo **RuL4Cl**, evidenciado pelo resultado de análise elementar CHN, que apresentou desvio de 0,23% entre o valor calculado e experimental (considerando quatro águas de cristalização). O complexo **RuL4NCS** foi purificado por lavagem com água para retirar o excesso de sal de tiocianato de sódio. O complexo **Ruazo2** apresentou resultado de CHN condizente com a estrutura proposta. No entanto não foi obtido êxito na síntese do complexo **RuL3Cl₃**. A última tentativa de síntese foi realizada adicionando o precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com o ligante **L3** em diclorometano com algumas gotas de hidrazina. Sob aquecimento, refluxo e atmosfera de argônio em tubo de Schlenk, adaptando método de síntese descrito para complexo de rutênio terpiridina. Uma provável causa do insucesso é em virtude da acidez do precursor, que pode provocar lise do ligante. Essa hipótese foi sugerida após observação de diversos fragmentos e não observação do íon molecular do ligante livre por espectrometria de massas.

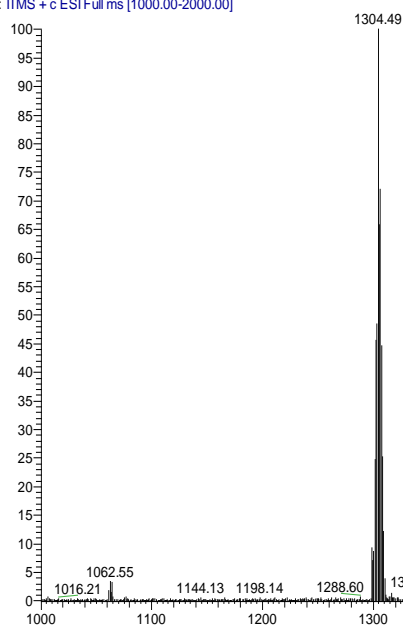
A reprodução da síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ foi realizada com êxito, porém os complexos $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{L4Cl}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{L4NCS}]^+$ não foram obtidos. Nas sínteses utilizando o precursor $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ faz-se necessário a desprotonação dos grupos ácido carboxílicos para garantir solubilidade em meio de metanol. No entanto, a acidez necessária para essa desprotonação, ou mesmo a acidez intrínseca dos grupos ácido carboxílicos devem ser suficientes para hidrólise do grupo éster presente em **L4**. Os resultados de RMN de ^1H e ESI-MS indicam quebra de **L4** na posição do éster. Assim, os resultados de síntese e caracterização apresentados e discutidos a seguir se referirão apenas aos derivados de bisbipiridina(**L4**)rutênio(II) e bisbipiridina(**azo2**)rutênio(II).

4.1.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA (ESI-MS)

O composto **RuL4Cl**, apresentou o pico do íon molecular em m/z $M^+ = 1304.49$ ($1304,3 \text{ g.mol}^{-1}$ massa calculada $[\text{RuClO}_5\text{N}_7\text{C}_{74}\text{H}_{101}]^+$). A atribuição do pico do íon molecular é facilitada devido a larga distribuição isotópica do rutênio (Figura 10). No espectro são observados fragmentos coerentes com $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ em m/z $M^+ = 448.11$, ou seja, quando perde todo o ligante **L4**, em m/z $M^+ = 412.14$ $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^+$ quando também perde o ligante Cl.



293-HWINN-RUBIPYL4_140925191655 #923 RT: 2.29 AV: 1 NL: 3.85E5
T: ITMS + c ESI Full ms [1000.00-2000.00]



293-HWINN-RUBIPYL4_140925191655 #1524 RT: 4.08 AV: 1 NL: 1.32E5
T: ITMS + c ESI Full ms2 1304.50@cid30.00 [355.00-1350.00]

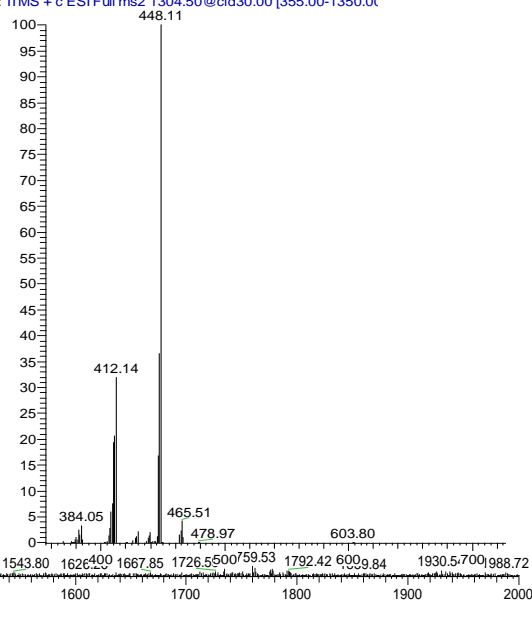
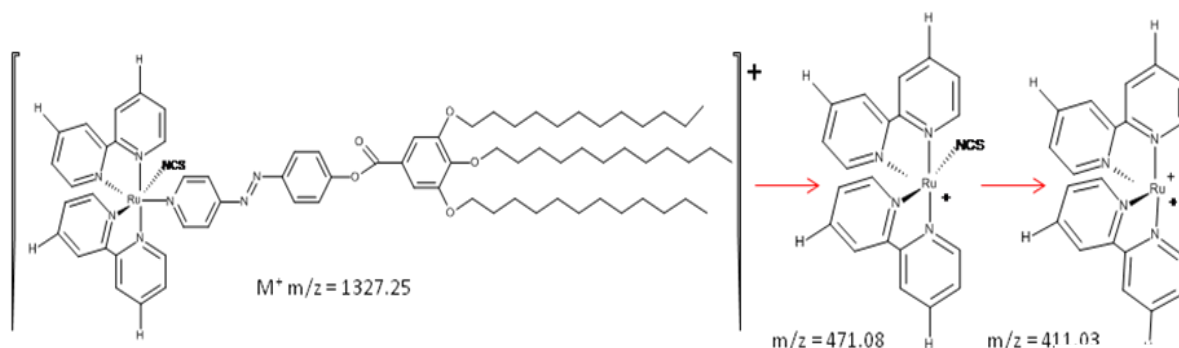


Figura 10. Espectro ESI-MS do composto **RuL4Cl**. Inserção do espectro do íon $[\text{RuClO}_5\text{N}_7\text{C}_{74}\text{H}_{101}]^+$ após fragmentações. A cima estruturas propostas para fragmentações da molécula.

O complexo **RuL4NCS** (Figura 11) apresentou o pico do íon molecular em m/z $M^+ = 1327.25$ ($1326.98 \text{ g.mol}^{-1}$ massa calculada $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$)

condizente com a distribuição isotópica do rutênio (Figura 12). Da mesma forma que o complexo precursor **RuL4Cl**, **RuL4NCS** exibiu fragmentos com a perda de **L4** em m/z $M^+ = 471.08$ $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{NCS}]^+$ e perda de NCS em m/z $M^+ = 411.03$ $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^+$.



364-HWINN-RUBPYL4NCS2_141223150117 #188 RT: 0.62 AV: 1 NL: 6.32E4
T: ITMS + c ESI Full ms [150.00-2000.00]

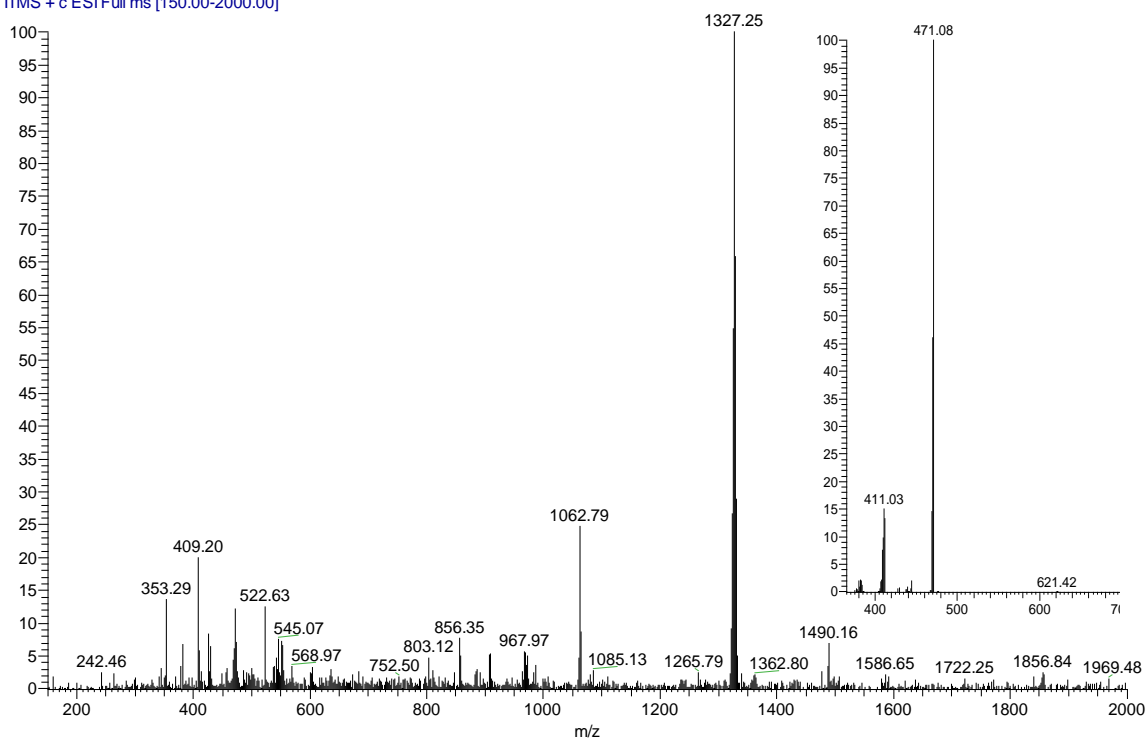


Figura 11. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$. Inserção do espectro do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L4NCS}]\text{PF}_6$, após a fragmentação do íon. A cima estruturas propostas para fragmentações da molécula.

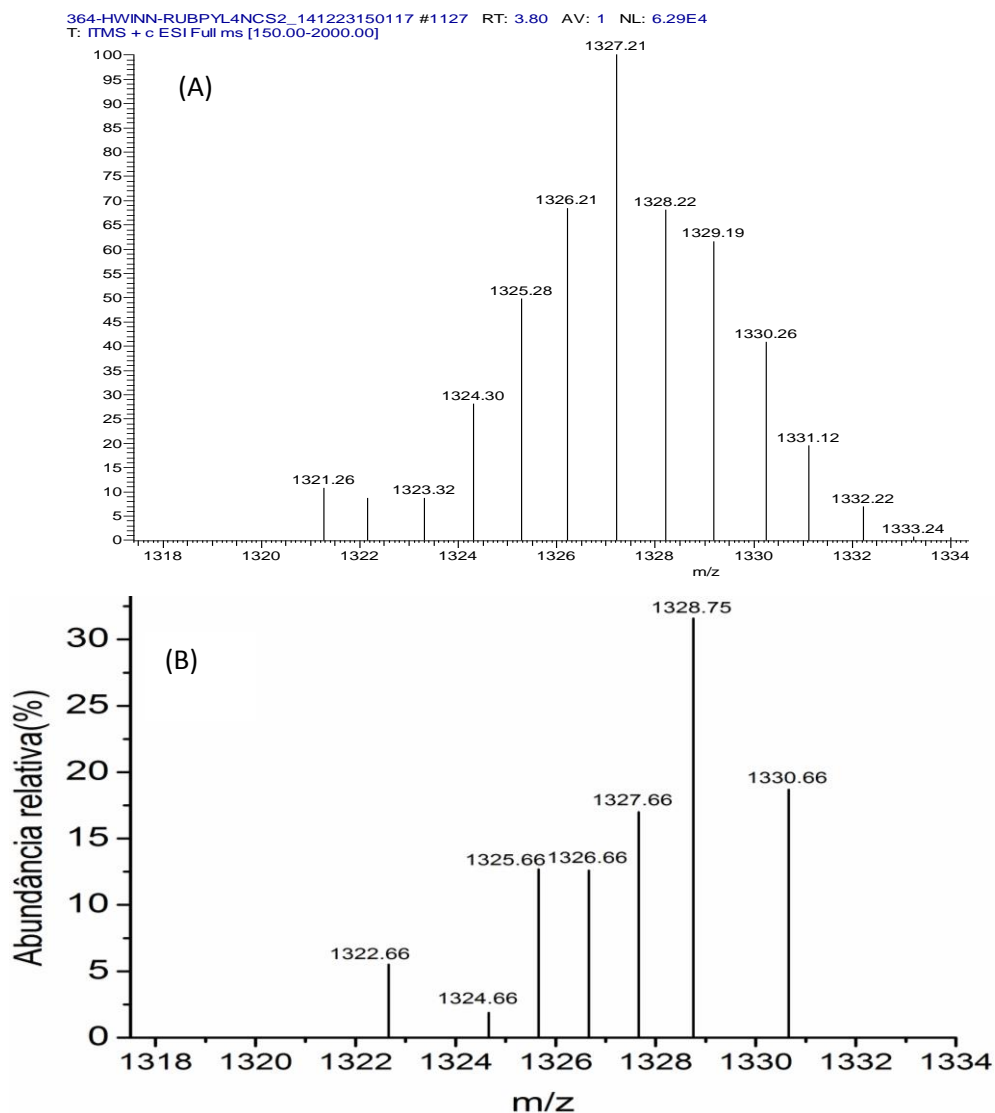


Figura 12. (A) Espectro ESI-MS do pico expandido obtido experimentalmente, centrado em m/z 1327.21 com a distribuição isotópica característica do rutênio, para o íon $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$. (B) Espectro simulado do íon $[\text{RuSO}_5\text{N}_8\text{C}_{75}\text{H}_{101}]^+$ para os isótopos do rutênio.

O complexo **Ruazo2** (Figura 13) apresentou o pico do íon molecular em m/z $M^+ = 390.65$ ($MM = 780.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ massa calculada $[\text{RuON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}]^+$). A separação entre os picos isotópicos de $0,5 \text{ m/z}$ revelou a carga $2+$ do íon e também a ligação bidentada do ligante **azo2** ao centro de rutênio. O pico em m/z $M^+ = 925.27$ foi atribuído a agregação de um PF_6^- ao complexo dicatiônico, o que corrobora a carga e a forma quelada do ligante no complexo.

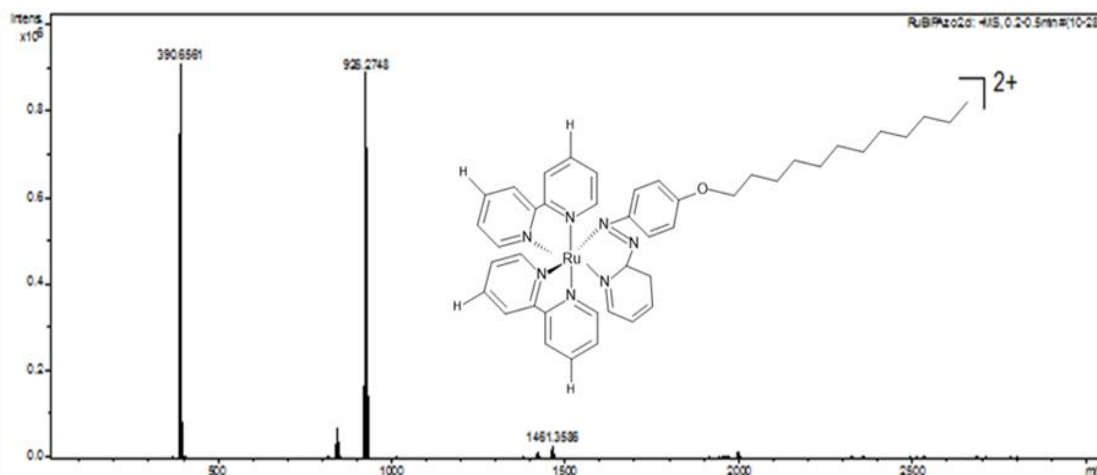


Figura 13. Espectro ESI-MS do íon $[RuON_7C_{43}H_{49}]^+$.

4.1.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE 1H

Os experimentos de RMN de 1H dos complexos foram feitos conforme descrito no item materiais e métodos. Para o complexo **RuL4Cl**, as atribuições dos sinais foram feitas de acordo com os valores experimentais do ligante livre, com referências de compostos de bipyridina análogos[70] e pela análise dos espectros. Foi observada uma concentração maior de sinais na região de deslocamento de 7 a 9 ppm, característicos de anéis aromáticos das bisbipyridinas e do ligante **L4**.

Os vários sinais presentes nessa região se devem ao fato dos hidrogênios não serem equivalentes nos anéis piridínicos, devido à conformação e rotação da molécula além do chamado efeito de corrente do anel. Os hidrogênios que estão acima do anel “sentem” um campo magnético menor do que o campo magnético externo, e os hidrogênios da lateral do anel “sentem” um campo magnético maior que B_0 , pois o efeito de corrente do anel se soma ou se subtrai do campo magnético B_0 . Isso ocasiona diferentes deslocamentos para os hidrogênios do anel aromático. O ligante Cl^- tem um efeito indutivo sobre os hidrogênios próximos, de até três ligações, embora o efeito espacial também afete o deslocamento químico dos hidrogênios próximos.

No espectro da Figura 14 foram observados deslocamentos de RMN de 1H do complexo **RuL4Cl** com variações do deslocamento químico do ligante livre **L4**.

O sinal em δ ppm = **0.87** (multiplete) foi atribuído a 9H, aos -CH₃ terminais das cadeias alifática do ligante (H_{1,1''}, H_{1''}), em **1.21-1.39** (multiplete) é referente a 48H, -CH₂- do ligante (H_{2,2''}, H_{2''}). Em **1.49** um multiplete referente a 6H, -CH₂- (H_{3,3''}, H_{3''}), mas esse sinal está sobreposto ao sinal da água. O sinal em **1.76** multiplete 2H (H_{4'}), **1.83** um multiplete que é referente a 4H, -CH₂CH₂O- (H_{4,4''}). O sinal em **4.05** (multiplete) se refere a 6H, -OCH₂- (H_{5,5''}, H_{5''}). O sinal em **7.37** (dublete) é referente a 2H, Ar-H anel próximo ao éster (H_{7,7'}). Outro sinal é observado em **7.39** (singleto) referente a 2H, Ar-H do anel próximo aos éteres (H_{6,6'}). O sinal em **7.78** (dublete) é referente a 2H, Pir-H dos hidrogênios próximos ao grupo azo (H_{9,9'}). O sinal em **8.00** (dublete) é referente a 2H, Ar-H (H_{8,8'}), que no ligante livre aparece em **8.06** ppm. O último sinal referente ao ligante **L4** aparece em **8.82** (dublete) 2H, Pir-H (H_{10,10'}). Algumas constantes de acoplamento tiveram variações em comparação com o ligante livre. Os hidrogênios das unidades Rubipy da porção do precursor possuem deslocamentos químicos característicos que no complexo [Ru(bipy)₂L4Cl] foram observados em (Figura 14) δ ppm = **7.14** (t, 1H, H₁₂), **7.69** (t, 1H, H₁₆), **7.75** (t, 1H, H₁₇), **7.80** (t, 1H, H₂₁), **7.92** (d, 1H, H₁₈), **8.30** (d, 1H, H₁₄), **8.35** (d, 2H, H₁₅), **8.60** (d, 1H, H₂₂), **9.10** (d, 1H, H₁₉) e **10.11** (1H, H₂₆).

O complexo **RuL4NCS** (Figura 15) exibe picos em regiões semelhantes aos encontrados para o complexo **RuL4Cl** e a atribuição realizada foi análoga.

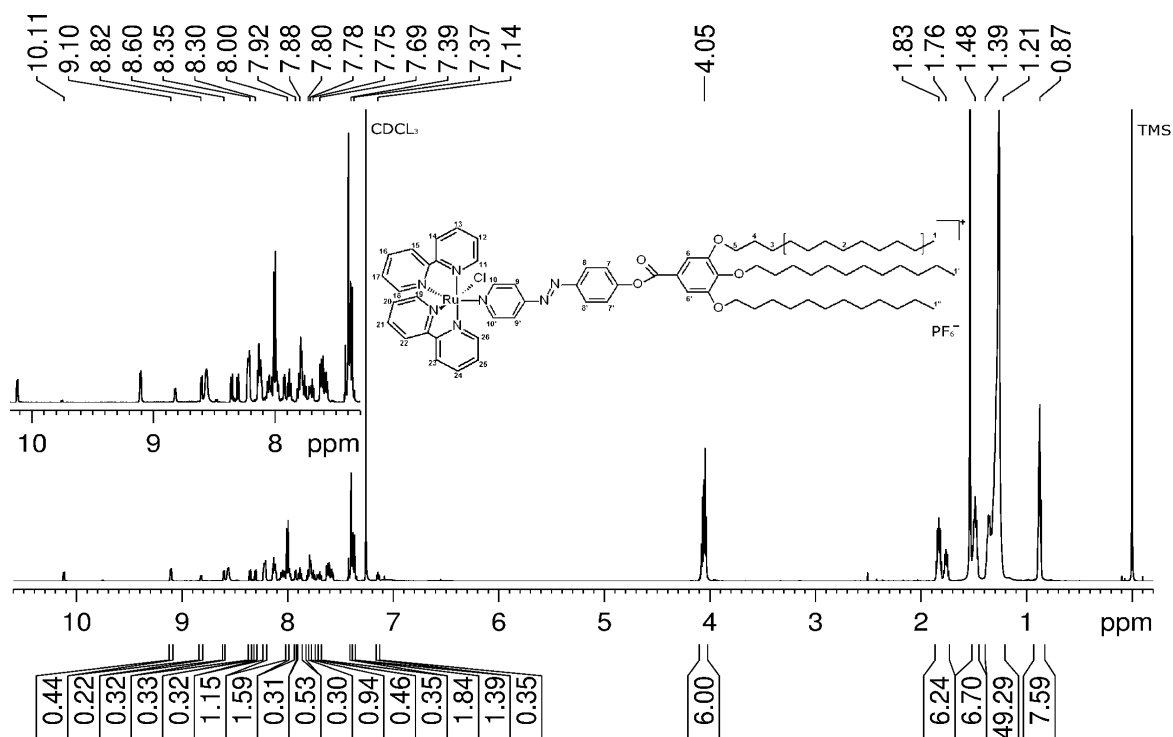


Figura 14. Espectro de RMN de 1H (600 MHz, 303 K, $CDCl_3$, TMS) do composto $[Ru(bipy)_2L4Cl]$.
Região ampliada do espectro de RMN de 1H do complexo na região de 7,3 a 10,3 ppm.

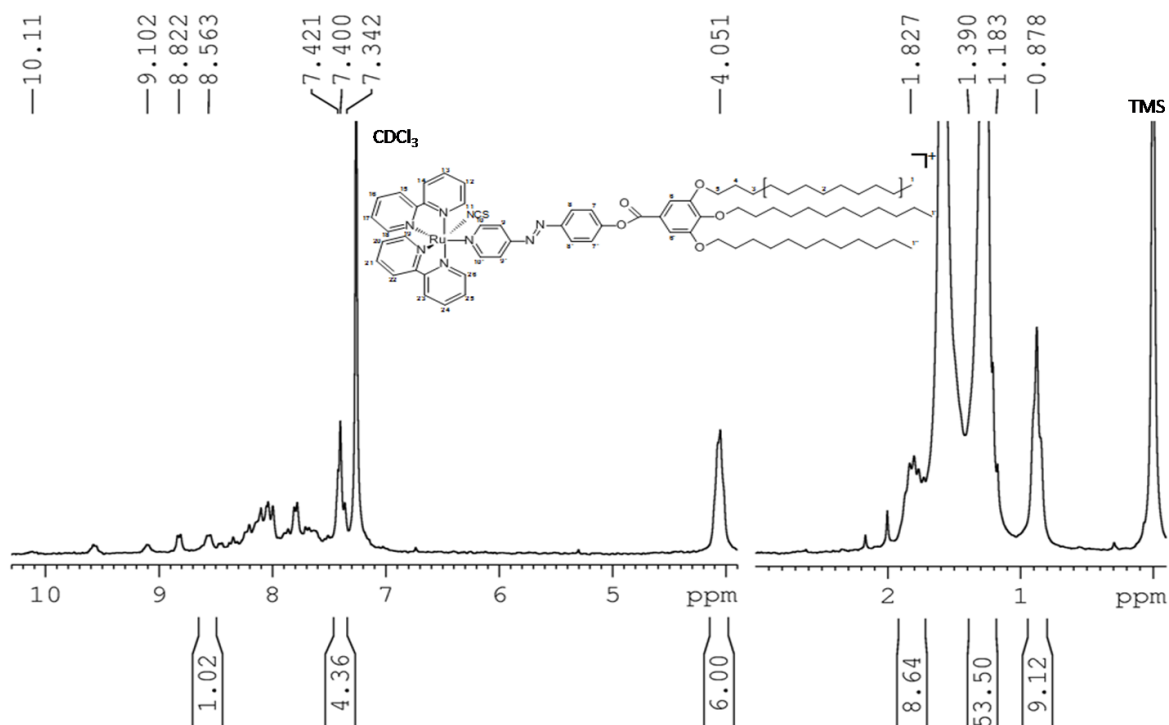


Figura 15. Espectro de RMN de 1H (200 MHz, 303 K, $CDCl_3$, TMS) do complexo $[Ru(bipy)_2L4NCS]$.

O complexo **Ruazo2** (Figura 16) exibe sinais referentes aos hidrogênios alfa-piridina em campo mais alto que nos complexos **RuL4Cl** e **RuL4NCS**, devido provavelmente à ausência do ligante Cl^- ou NCS^- , que exibem efeito indutivo, fazendo com que os hidrogênios alfa-piridina sofram apenas o efeito de corrente de anel. Esse resultado corrobora a biscoordenação do **azo2** no complexo. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios aparecem em δ ppm: **0.88** (m, 3H, H₁), **1.22-1.35** (m, 16H, H₂), **1.40** (m, 2H, H₅), **1.73** (m, 2H, H₄), **3.89** (m, 2H, H₅), **6.64** (d, 2H, H_{7,7'}), **7.19** (d, 2H, H_{6,6'}), **7.55** (t, 1H, H₁₃), **7.65** (d, 1H, H₁₂), **7.68** (d, 1H, H₁₉), **7.85** (d, 1H, H₂₇), **7.92** (t, 1H, H₉), **7.95** (d, 1H, H₁₁), **8.02** (d, 1H, H₂₀), **8.11** (d, 1H, H₂₄), **8.20** (d, 1H, H₂₃), **8.55** (d, 1H, H₈), **8.57** (d, 1H, H₁₅), **8.65** (d, 1H, H₁₆).

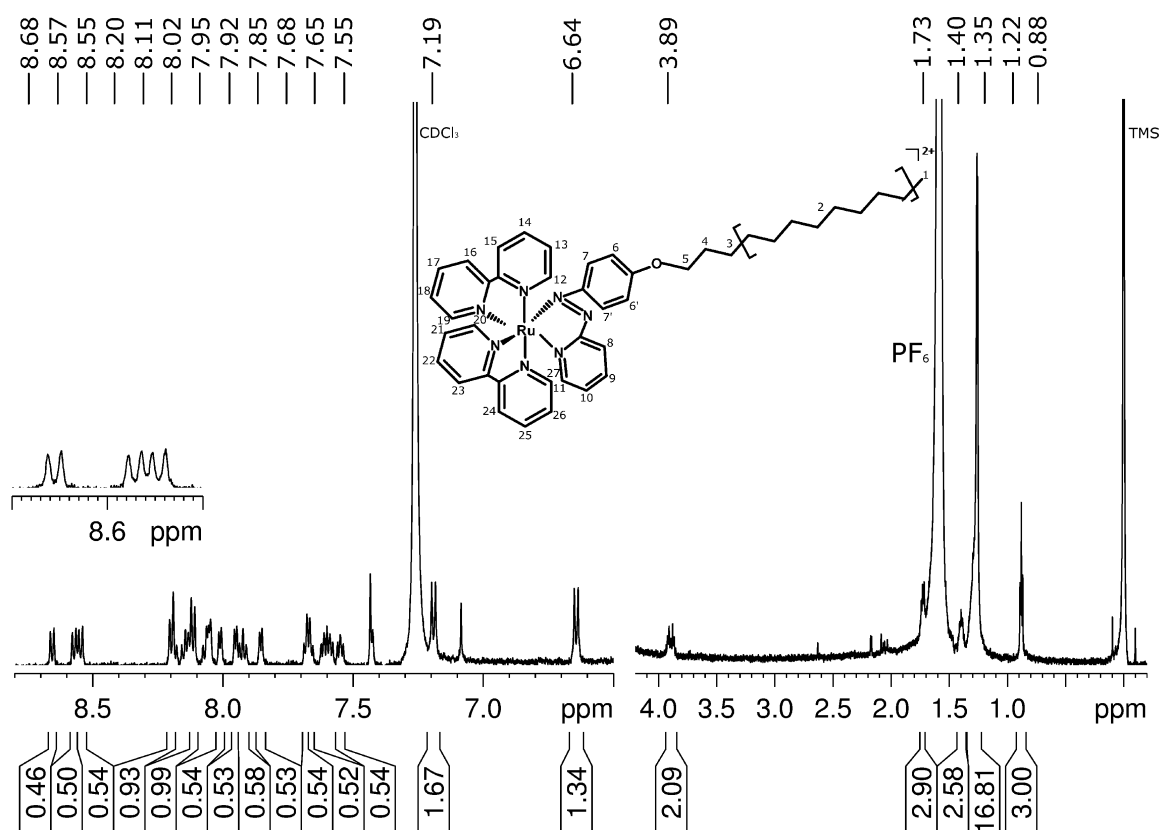


Figura 16. Espectro de RMN de ¹H (600 MHz, 303 K, CDCl₃, TMS) do complexo [Ru(bipy)₂azo2].

4.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A Figura 17 ilustra o espectro de infravermelho do ligante **L4**, complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto **RuL4Cl**. O complexo **RuL4Cl**, apresenta bandas de estiramento do CH_2 alifático em 2924 e 2853 cm^{-1} (ν_{CH}) e pequenos deslocamentos em relação ao ligante livre nas bandas abaixo de 1600 cm^{-1} . Foram observadas bandas em: 1590 (ν_{CC}) característico de anel aromático, 1465 (ν_{CN}), 1187 estiramento característico de grupo éster, 1117 (ν_{CC}), 765 (π_{CH}). As bandas em 842 e 557 cm^{-1} são referentes a presença de PF_6^- .

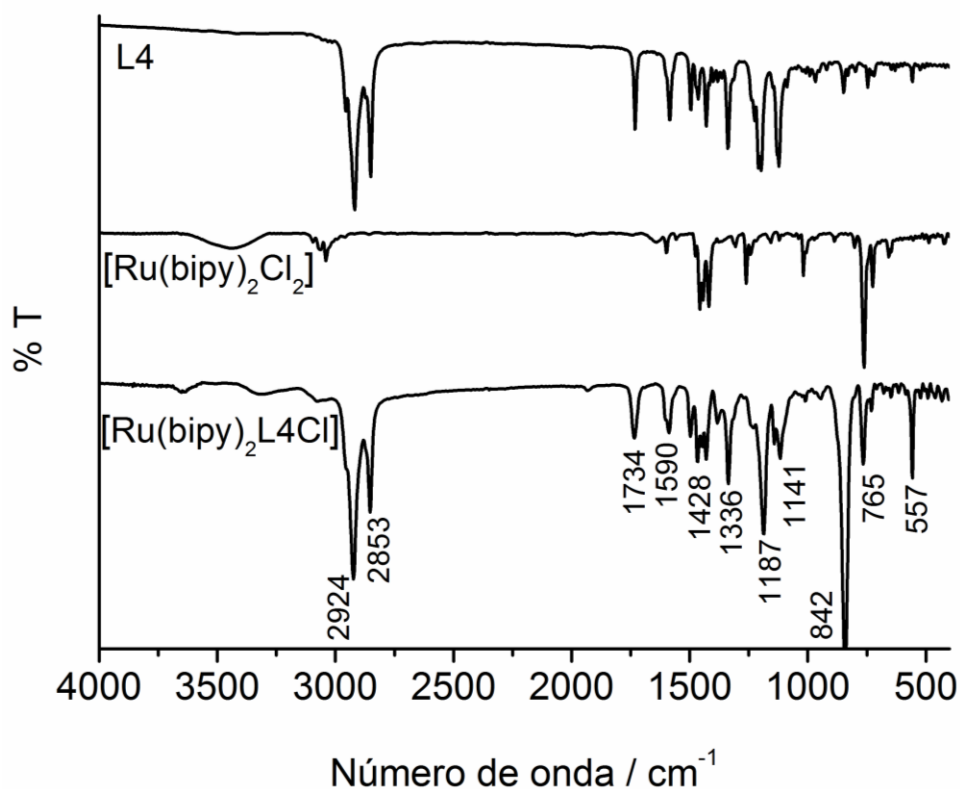


Figura 17. Espectros de infravermelho do **L4**, complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e complexo **RuL4Cl**.

O complexo **RuL4NCS** (Figura 18) apresenta duas bandas referentes ao ligante tiocianato (Tabela 1) que sugerem a ligação com o centro metálico tanto pelo S ($\nu_{\text{CN}} = 2099\text{ cm}^{-1}$) quanto pelo N ($\nu_{\text{CN}} = 2053\text{ cm}^{-1}$). No sal de tiocianato de sódio a banda referente a ν_{CN} aparece em 2080 cm^{-1} . Outras bandas são

atribuídas para os modos vibracionais do tiocianato [71] [72] em 842, 729, 479 cm^{-1} (ν_{CS}), porém nos espectros não puderam ser atribuídas com precisão devido a presença de outras bandas na mesma região.

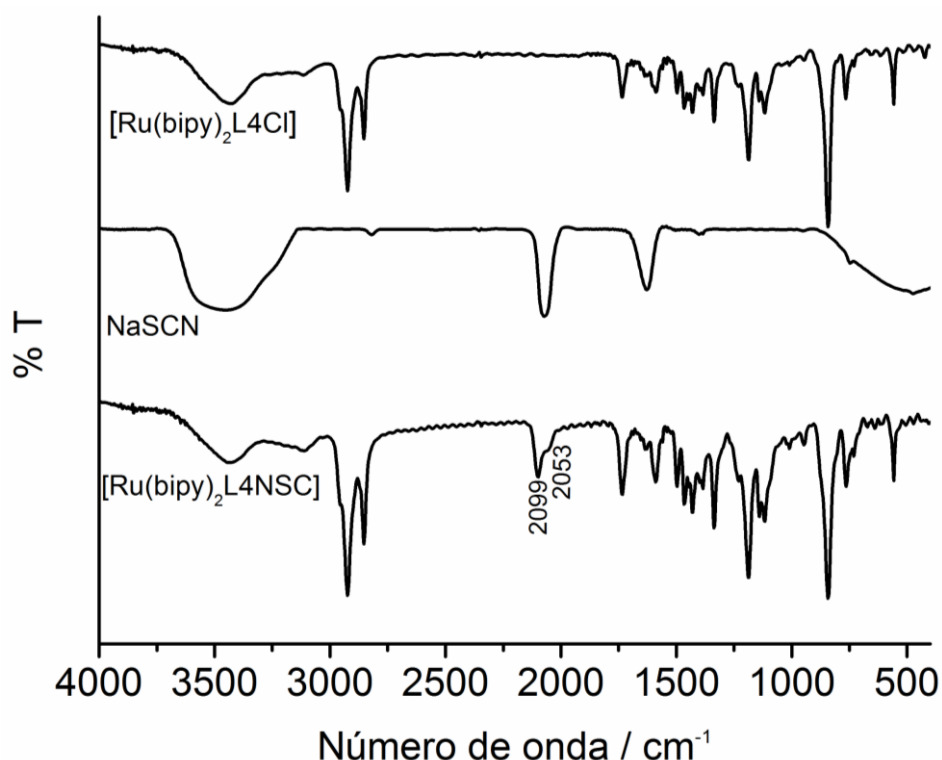


Figura 18. Espectros de infravermelho do complexo **RuL₄Cl**, do sal NaSCN (tiocianato de sódio) e do complexo **RuL₄NCS**.

A Figura 19 ilustra o espectro IR do ligante **azo2** e do complexo **Ruazo2**. Verificam-se bandas de estiramento do CH_2 alifático em 2925 e 2854 cm^{-1} (ν_{CH}). Foram registradas bandas em: 1595 (ν_{CC}), 1467 (ν_{CN}), 1163 (δ_{CH}) e 763 cm^{-1} (π_{CH}). Um indício de coordenação é o deslocamento da banda em 1249 do ligante **azo2** para 1261 cm^{-1} no complexo. As bandas em 839 e 557 cm^{-1} são referentes ao PF_6^- . As atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 1.

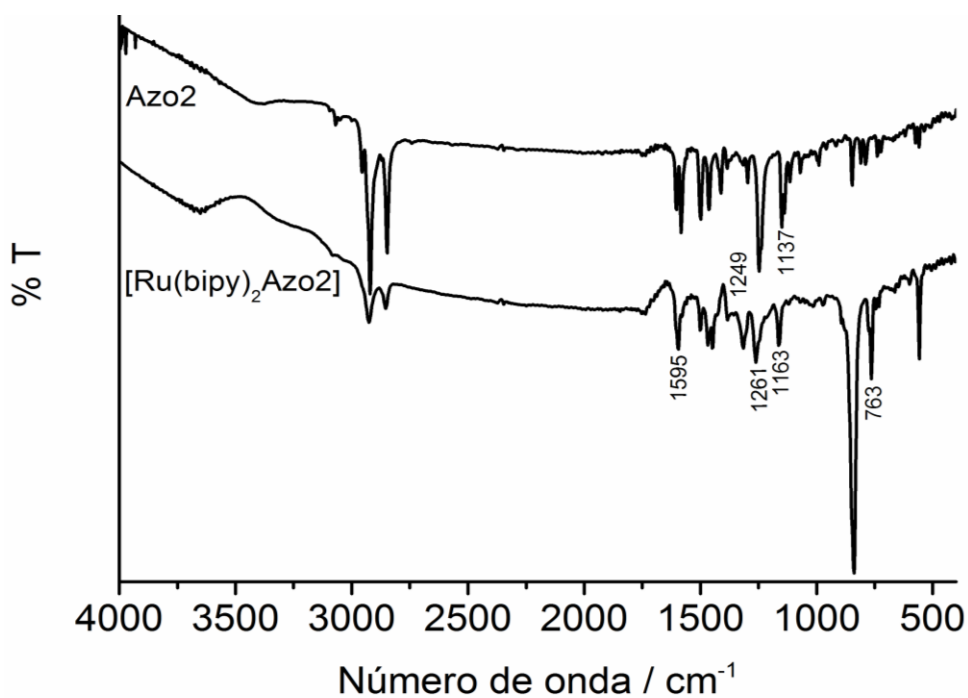


Figura 19. Espectros de infravermelho do ligante **azo2** e do complexo **Ruazo2**.

TABELA 1. VALORES DAS BANDAS DOS ESPECTROS DE FTIR E SUAS ATRIBUIÇÕES.

L4	RuL4Cl	RuL4NCS	azo2	Ruazo2	Atribuições[71]
Número de onda / cm⁻¹					
2919	2924	2923	2920	2925	v _{CH} (alifático)
2850	2853	2852	2846	2854	v _{CH} (alifático)
-	-	2099	-	-	v _{CN} (NCS-)
-	-	2053	-	-	v _{CN} (SCN-)
1731	1734	1735	-	-	v _{CO} (C=O)
-	-	-	1604	-	v _{CC}
1584	1590	1587	1584	1595	v _{CC} (aromático)
-	-	1495	-	-	v _{CN}
1464	1465	1468	1461	1467	v _{CN}
1429	1428	1428	1411	1448	v _{CC} (aromático)
-	-	-	1249	1261	v _{COC}
1197	1187	1184	-	-	Ester
1130	1141	1146	1137	1163	δ _{CH}
1122	1117	1115	1114	-	v _{CC} (alifático)
-	842	842	-	839	v _{PF6}
746	765	762	788	763	π _{CH}
557	557	557	559	557	π _{CC} / v _{PF6}

4.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética por uma amostra. O espalhamento inelástico ocorre com a variação na energia da radiação, devido a transições vibracionais. As frequências dos modos vibracionais são determinadas pela diferença entre as frequências da radiação espalhada e a da radiação incidente [73].

Os experimentos foram conduzidos com BaSO₄ adicionado nas amostras, que serve como padrão interno de intensidade de espalhamento. O BaSO₄ apresenta bandas em ~ 989 e 460 cm⁻¹, que aparecem identificadas nos espectro das Figuras 20 e 21 com um asterisco (*).

O complexo **RuL4Cl** (Figura 20) apresentou no seu espectro com laser em $\lambda = 633$ nm bandas em 1604 (v_{C=C}), 1492 (v_{C=N}) e 1455 (v_{C-N}), que no precursor foram observadas em 1600, 1480 cm⁻¹. A banda em 1461 cm⁻¹ aparece intensificada devido a sobreposição das bandas das bipyridinas e do ligante **L4**. A banda em 1170 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento v_{C-Nazo}, v_{C-O} e 667 cm⁻¹ foi atribuída a v_{Ru-N}. No ligante livre as bandas em 1584, 1461, 1372, 1145 cm⁻¹ são estiramentos da porção aromática.

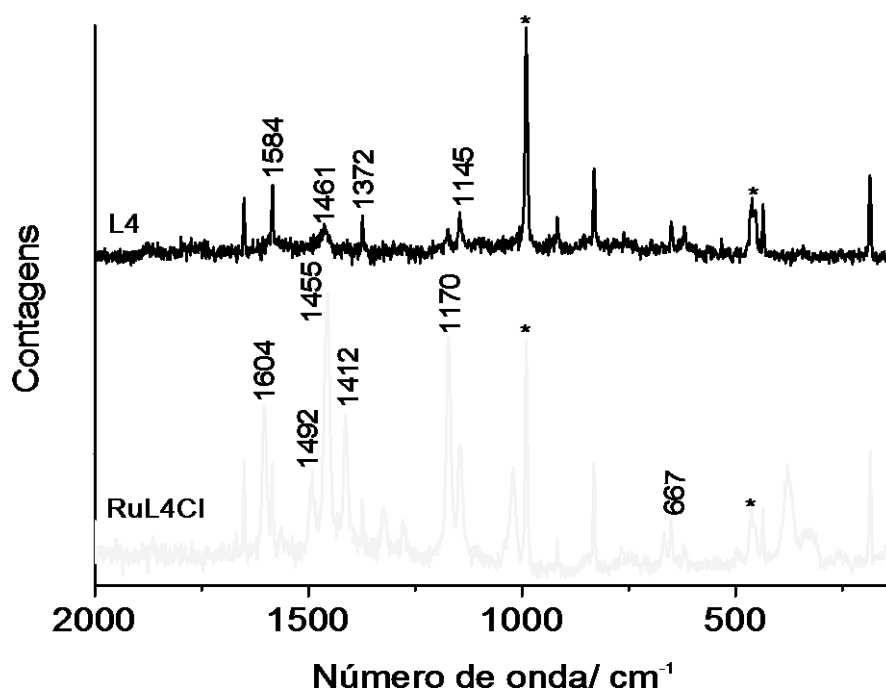


Figura 20: Espectros Raman $\lambda = 633$ nm (laser vermelho) do **L4** e do complexo **RuL4Cl**.

As análises para o laser com comprimento de onda de 514 nm foram feitas para as mesmas amostras.

A Figura 21 ilustra os espectros registrados com laser $\lambda = 514$ nm do ligante **L4**, e do complexo **RuL4Cl**. Nesse caso, o espectro de **RuL4Cl** é dominado pelas bandas associadas aos grupos bipyridina devido a efeito intensificador ressonante, uma vez que existe coincidência da radiação incidente com a transição MLCT. A intensificação das bandas foi de aproximadamente três vezes em relação ao laser vermelho.

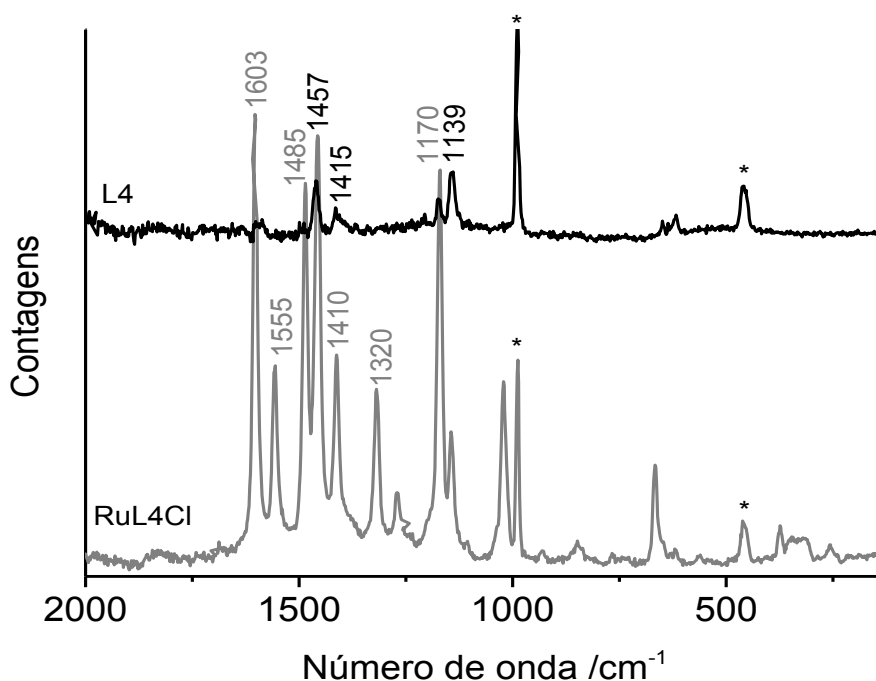


Figura 21. Espectros Raman (laser verde) do ligante **L4**, e do complexo **RuL4Cl**.

4.1.5 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV-VISÍVEL

Os ligantes **L4** e **azo2** apresentam duas bandas mais significativas sendo uma no UV relativa a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e outra no visível relativa a transição $n \rightarrow \pi^*$. Ao analisar estes ligantes é possível observar uma distinção da localização da banda no UV, que é devido ao grupo funcional ligada ao anel aromático. Para o **azo2** que tem um grupamento éter foi observado uma banda em 357 nm, e para o **L4** que tem um grupo éster além do éter uma banda em 319 nm (ϵ 58920 L.mol⁻¹.cm⁻¹). O deslocamento para menores comprimentos de onda da banda π - π^* no ligante **L4** é devido ao efeito mesomérico, causado pelo par de elétrons do

oxigênio do grupo éster que remove a densidade eletrônica do anel aromático e o “distribuí” para o restante da cadeia, enquanto que o grupo éter joga densidade eletrônica sobre o anel aromático do ligante **azo2**[74].

Para o complexo precursor (Figura 22) foram observadas duas bandas no UV em 299 e 370 nm, atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e MLCT2 $d\pi \rightarrow p\pi^*$. A banda em 556 nm foi atribuída à transição MLCT1 $d\pi \rightarrow p\pi^*$ [72]. O composto **RuL4Cl** apresenta uma banda em 294 nm referente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bipyridina. A banda em 331 nm é referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de **L4**. A banda MLCT $Ru \rightarrow azopy$ foi observada em 462 nm. Ao compararmos os valores da energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no ligante livre (319 nm) e no complexo (331 nm), observa-se estabilização dos orbitais π^* devido ao efeito de coordenação ao centro de Ru(II).

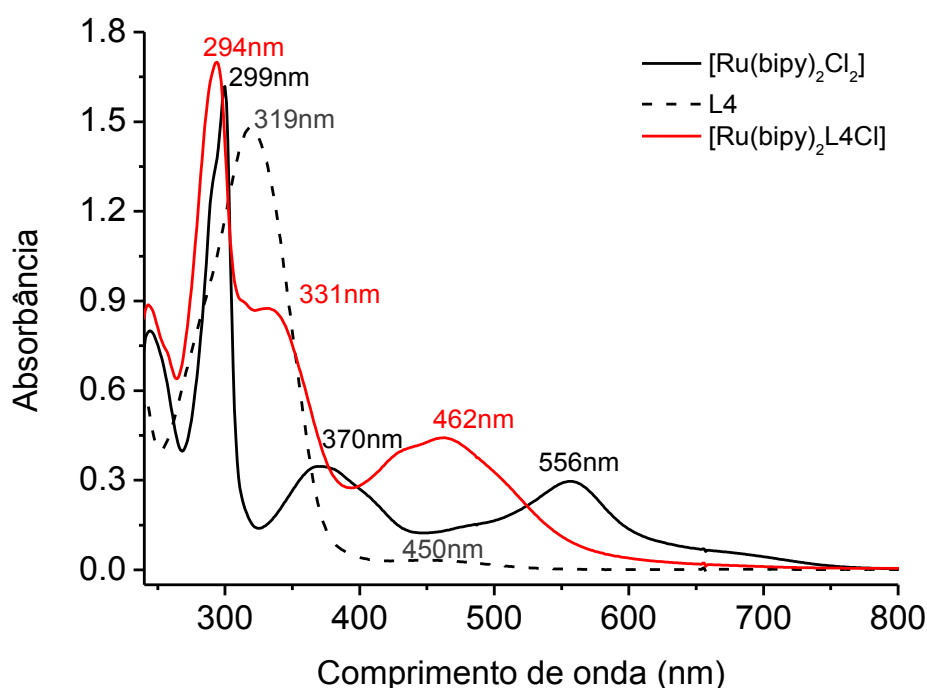


Figura 22. Espectros eletrônicos do ligante **L4**, complexo precursor $[Ru(bipy)_2Cl_2]$ e do composto **RuL4Cl**.

A Figura 23 ilustra os espectros eletrônicos de **RuL4NCS** e **RuL4Cl**. O resultado indica que o complexo **RuL4NCS** possui maior eficiência de absorção espectral na região do visível. A banda em 704 nm é devido a transição do orbital $d\pi$ do Ru com o ligante tiocianato. O ligante NCS^- , aparece em campo mais forte que Cl^- na série espectroquímica de Tsuchida [75]. Por outro lado, o SCN^- , seu isômero de ligação, possui campo mais fraco que o Cl^- , que resultaria em um

deslocamento batocrômico da banda MLCT, devido ao efeito sigma doador do ligante tiocianato. Em conjunto com os resultados de infravermelho sugere-se a presença do isômero de ligação no complexo **RuL4NCS**. Isso será discutido adiante na seção de eletroquímica.

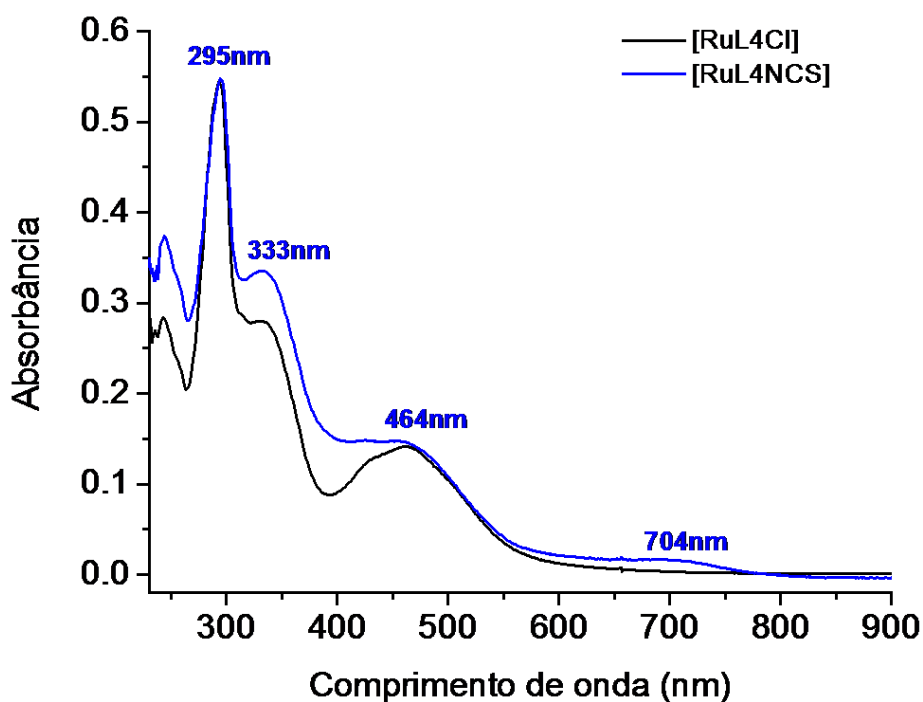


Figura 23. Espectro eletrônico dos complexos **RuL4Cl** e **RuL4NCS**.

O complexo **Ruazo2** (Figura 24) apresentou uma banda π - π^* (bipy) em 280 nm, banda *K* (**azo2**) em 430 nm, que aparece deslocada +76 nm em relação ao ligante livre, e MLCT em 516 nm. O forte deslocamento batocrômico na banda *K* e MLCT deve-se a forte interação do centro metálico com ligante **azo2** através da ligação quelada pelo N-piridina e N-azo[72].

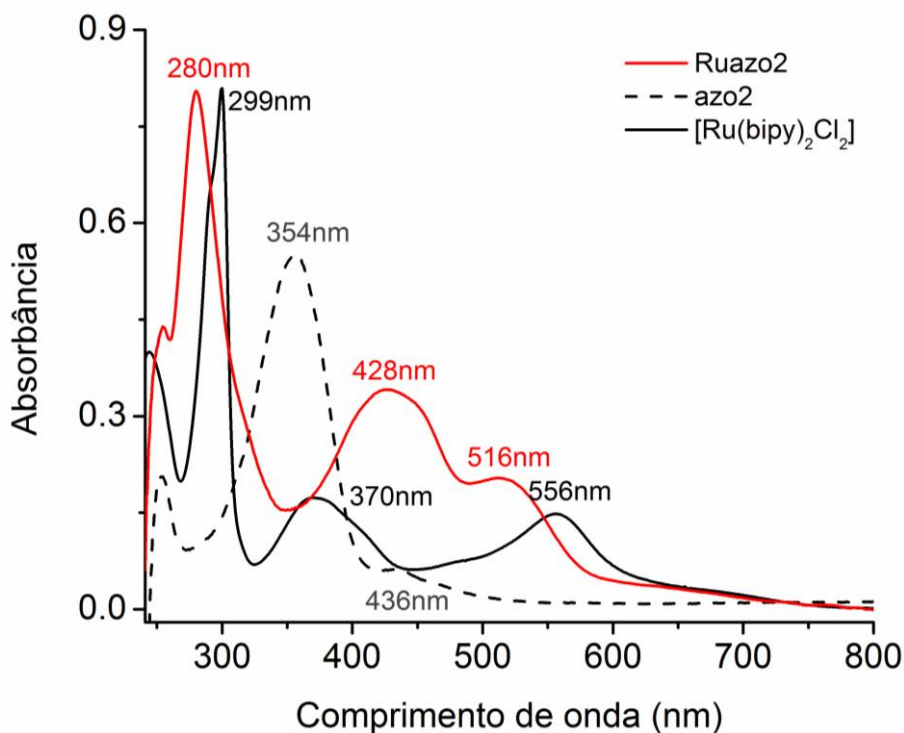


Figura 24. Espectro eletrônico do complexo **Ruazo2**, do ligante **azo2** e do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$.

4.1.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA

O complexo **RuL4Cl** apresenta um processo em $E_{1/2} = 1,06 \text{ V}$ (vs EPH) e separação de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) de $\Delta E = 0,1 \text{ V}$ (Figura 25), que foi atribuído ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$. Esse processo redox está deslocado $+0,49 \text{ V}$ em relação ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$ do precursor.

Para compreender a contribuição dos ligantes no potencial do complexo, utiliza-se a parametrização de Lever. Leva-se em conta que cada ligante tem efeito aditivo no potencial do par redox $\text{Ru}^{(III/II)}$, como ilustrado na equação (1). $E_{calc.}$ corresponde ao valor do potencial do par redox $\text{Ru}^{(III/II)}$ do complexo, x, y e z são o número de ligações que o referido ligante faz na esfera de coordenação e E_L é o parâmetro eletroquímico do ligante [76]. Os parâmetros dos ligantes revelam a característica π -aceitadora ou σ -doadora do ligante. Quanto mais positivo o potencial redox do complexo, maior a influência π -aceitadora daquele ligante.

$$E_{calc.} = xE_L(X) + yE_L(Y) + zE_L(Z) \quad (1)$$

A fim de estimar o valor do parâmetro E_L do ligante **L4** e caracterizar sua propriedade de ligação ao centro de Ru(II) foi utilizada a equação (2), em que os parâmetros E_L para bipyridina (0,259) e cloreto (-0,24) foram retirados da referência [76] e o $E_{1/2}$ corresponde ao valor experimental medido para o par $Ru^{3+/2+}$ do complexo **RuL4Cl**.

$$1,06 \text{ V} = 4E_{L(\text{bipy})} + E_{L(\text{Cl}^-)} + E_L(\text{L4}) \quad (2)$$

$$E_{L(\text{L4})} = 0,264 \text{ V}$$

O valor encontrado $E_L = 0,264 \text{ V}$ revela a característica π -aceitadora do ligante e é típico de ligantes N-heterocíclicos. Esse valor é menor que do ligante **azo1** ($E_L = 0,314 \text{ V}$ [43]) e pouco superior a da bipyridina. A princípio poderia se esperar um valor maior de E_L uma vez que o grupo éster substituinte no fenilazo é removedor de elétrons através do efeito mesomérico. No entanto, nossos resultados de VC revelam que o efeito mesomérico do grupo éster não influencia na ligação π entre rutênio e N-piridina.

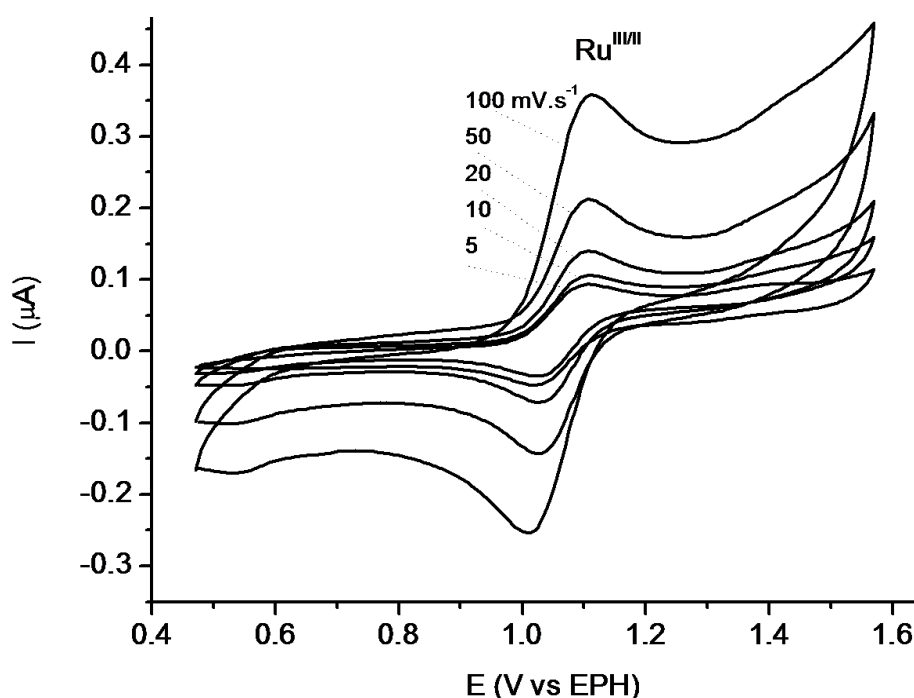


Figura 25. Voltamogramas cíclicos do complexo **RuL4Cl** obtidos a partir de uma solução de 1 mmol.L⁻¹ em diclorometano, em velocidades (5, 10, 20, 50, 100 mV.s⁻¹).

Além da correlação do potencial redox, existe relação direta do caráter π -aceitador do ligante com a posição da banda MLCT, ou seja, quanto mais positivo

o parâmetro E_L , maior o deslocamento batocrômico sofrido pela banda MLCT. Isso ocorre porque a ligação π do ligante com o rutênio bipyridina estabiliza os orbitais π do ligante. Acredita-se que os grupos alcóxi e éster, devido aos seus diferentes efeitos, influenciam de maneira diferente o orbital π^* envolvido na transição MLCT.

Para uma melhor caracterização experimentos de espectroeletróquímica UV-vis foram realizados com **RuL4Cl** (Figura 26). A banda em 294 nm da bipyridina (π - π^*) diminuiu de intensidade e se desdobra com o incremento de potencial entre 0,25 a 1,45 V. Concomitantemente, a banda K deslocou de 334 nm para 345 nm. A banda MLCT diminuiu de intensidade, porém não chegou a desaparecer completamente. As mudanças espectrais são condizentes com a oxidação do Ru(II) a Ru(III). O não desaparecimento completo da banda MLCT pode estar relacionado a região de potencial estar próxima ao limite da janela de trabalho. Nessa região outros processos de oxidação do solvente e água podem ocorrer, impedindo a total oxidação do complexo. Pontos isobésticos em 273, 303, 343 e 410 nm indicam um processo de equilíbrio simples.

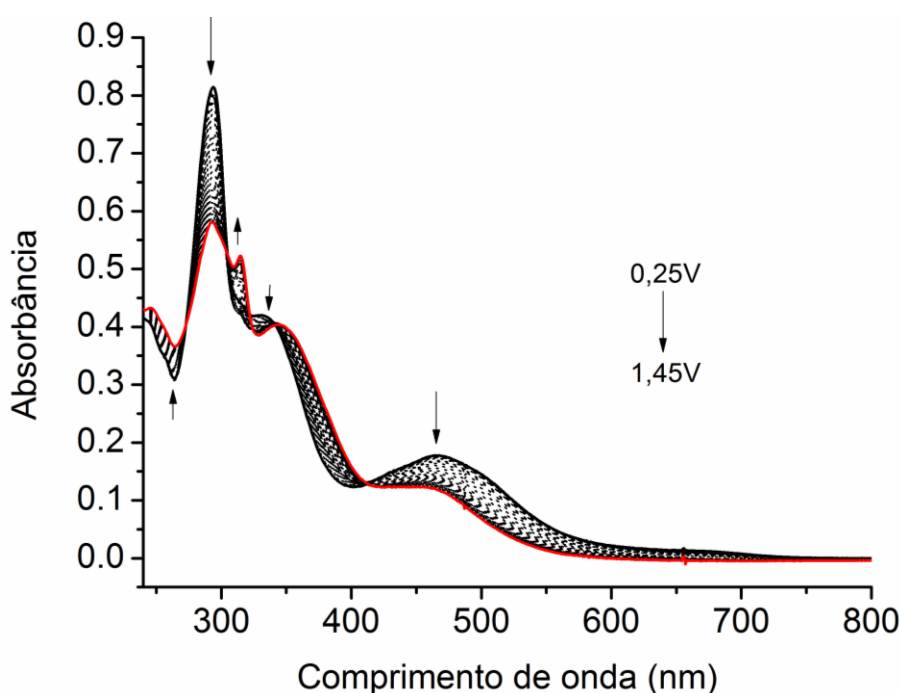


Figura 26. Espectroeletróquímica do complexo **RuL4Cl** em diclorometano.

O voltamograma cíclico do complexo **RuL4NCS** (Figura 27A) apresenta pelo menos dois processos, o primeiro em $E_{1/2} = 0,87$ V e o segundo em $E_{pa} = 1,32$ V. Para melhor entender o comportamento recorreu-se a equação (3) da parametrização de Lever [76] a fim de se estimar qual seria o valor esperado de

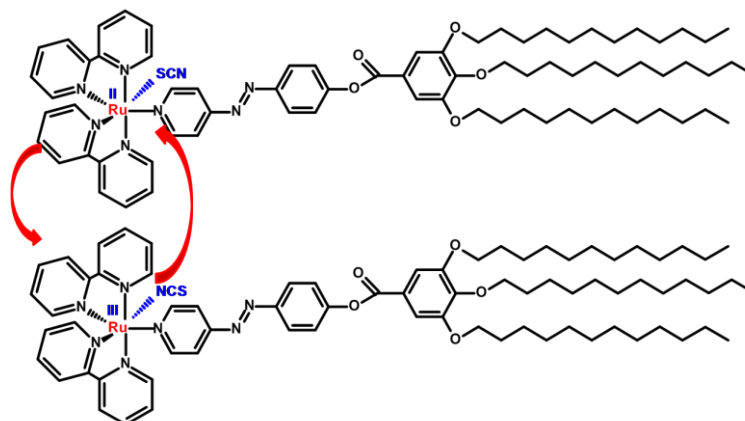
$E_{1/2}$ para esse complexo. Para tanto, utilizou-se o valor tabelado para NCS^- ($E_L = -0,06 \text{ V}$), o que resultou num valor de $E_{1/2} = 1,24 \text{ V}$. Resultados tabelados de valores de E_L de Cl^- e NCS^- revelam um caráter menos σ -doador do NCS^- em relação ao Cl^- . De fato, isso é esperado, uma vez que Cl^- é tipicamente ligante de campo mais fraco que NCS^- na série espectroquímica [48]. Desse modo, é possível atribuir o par de ondas em $E_{1/2} = 0,87 \text{ V}$ à presença do complexo **RuL4SCN**, isto é o isômero de ligação de **RuL4NCS**, uma vez que a ligação pelo S confere campo fraco da mesma ordem que Cl^- pela série espectroquímica de Tsuchida[77].

$$E_{calc.} = 4E_{L(bipy)} + E_{L(SCN^-)} + E_L(L4) \quad (3)$$

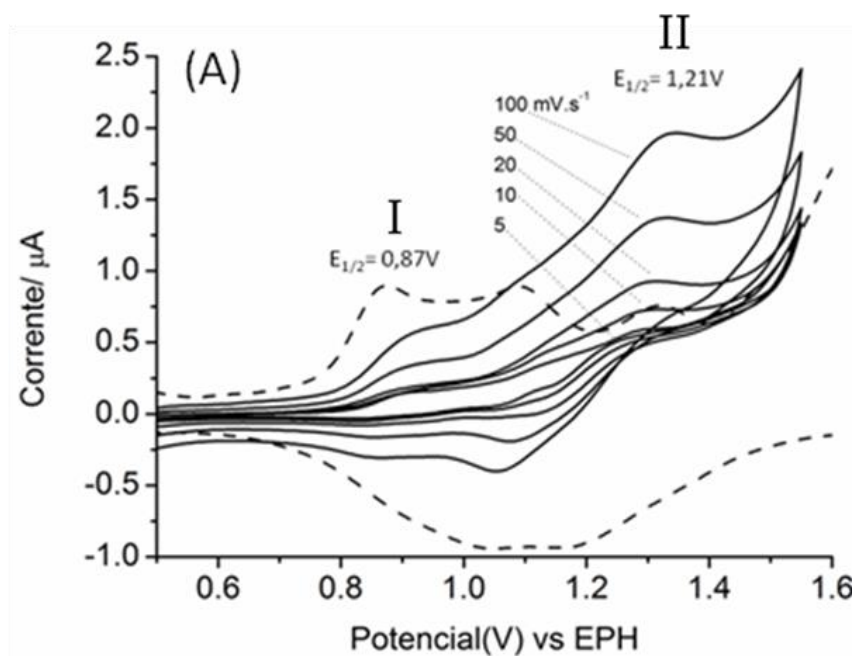
$$E_{calc.} = 1,24 \text{ V}$$

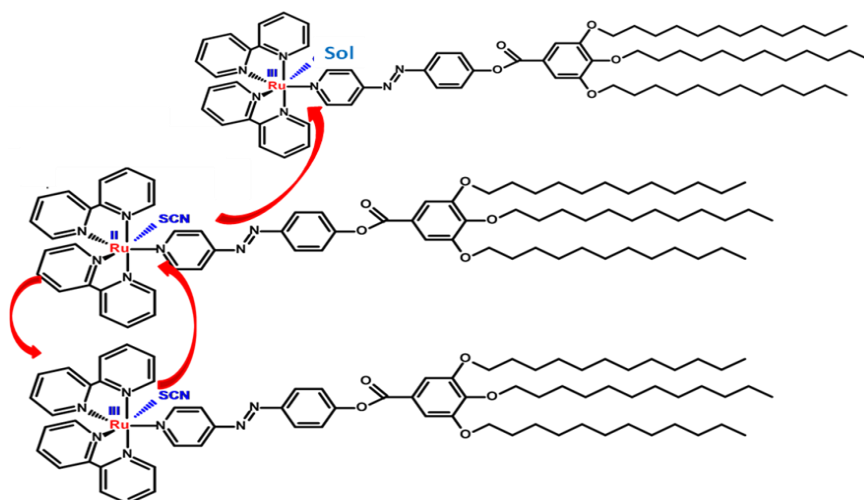
A intensidade do par de onda atribuído ao par **Ru^{III/II}L4NCS** é mais intenso que do par observado em 0,87 V, indicando que a espécie de rutênio (II) deve estar majoritariamente ligado ao NCS^- , apesar de S ser mais macio que N. A natureza do solvente [78] e outros fatores podem influenciar no equilíbrio entre as espécies. Os dados de FTIR corroboram na existência dos dois isômeros de tiocianato nos complexos sintetizados. No entanto, deve-se levar em consideração que a medida de voltametria está na condição fora do equilíbrio e as intensidades de corrente não revelam a proporção entre os isômeros na amostra. Com a oxidação e redução do rutênio, o ligante tiocianato pode estar sofrendo isomerização (Esquema 3), uma vez que a oxidação a Ru(III) eleva o caráter duro do ácido de Lewis e diminui sua afinidade por SCN^- [79].

Esquema 3: Processo de oxidação-redução do rutênio, com isomerização do ligante tiocianato.

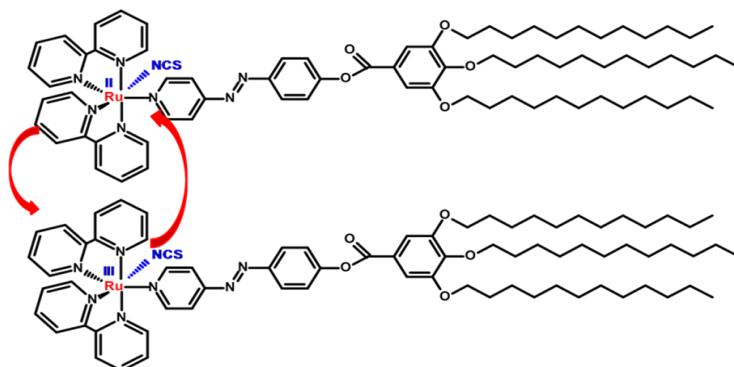
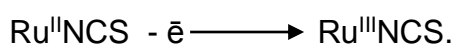


No voltamograma cíclico da Figura 27A, além das duas principais ondas, é possível observar um ombro entre elas, que sugere uma terceira espécie que participa no processo redox. Esse processo foi claramente visualizado na voltametria de onda quadrada (SWV) [80] (Figura 27A, linha tracejada) no sentido anódico. Os três máximos observados no sentido anódico foram em $E_{pa} = 0,87$, $1,09$ e $E_{pa} = 1,32$, sendo que o primeiro processo é mais intenso que os demais. Ao variar a frequência entre os pulsos foi verificado que as ondas são mais bem definidas em frequência de 10 Hz, do que em frequências mais altas. No sentido catódico apenas dois máximos foram observados em $1,05$ V e $1,17$ V.





Processo II:



O processo I envolve a oxidação do isômero $\text{Ru}^{\text{II}}\text{SCN}$ a $\text{Ru}^{\text{III}}\text{SCN}$, que em função do incremento de dureza de Pearson[75], aumenta a labilidade da ligação com o átomo de enxofre que possui característica típica de base macia. Duas reações podem ocorrer: a substituição do ligante por molécula de solvente (ou água presente) ou isomerização da ligação para $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCS}$. A espécie associada ao processo redox intermediário (1,09 V) foi atribuída ao complexo contendo solvente (ou água) no lugar do ligante tiocianato. No meio reacional, essa espécie pode ser reduzida através de reação de transferência eletrônica com outras espécies de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{SCN}$ presentes e conseqüentemente, detectadas pela voltametria cíclica. No sentido catódico, apenas $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCS}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}\text{sol}$ são detectadas em baixa velocidade de varredura na VC devido a baixa concentração da espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{SCN}$ degradada eletroquimicamente. Pela SWV, apenas $\text{Ru}^{\text{III}}\text{sol}$ é claramente detectada. O segundo processo atribuído a $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCS}$ tem seu potencial deslocado. Isso pode estar relacionado ao tempo de condicionamento realizado

antes da medida em que o potencial de 1,6 V é aplicado. Nesse condicionamento, a espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{SCN}$ deve estar sendo totalmente degradada e isso deve estar influenciando a concentração da espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCS}$.

A Figura 28 (linha preta) apresenta o voltamograma do ligante livre **azo2** com valor experimental de $E_{1/2} = -0,75$ V e separação de picos catódico e anódico de $\Delta E = 0,16$ V, o qual foi atribuído ao par $\text{N}_2\text{-Ar}^{0/-}$. A Figura 28 apresenta o voltamograma do complexo **Ruazo2** (linha vermelha) sobreposto, onde ilustra o único processo redox observado. Esse processo ($E_{1/2} = -0,29$ V) é condizente com processo de redução do ligante azo-piridina coordenado ao complexo de rutênio. Nota-se que o ligante coordenado exibe processo mais reversível, com separação de picos de $\Delta E = 0,09$ V e um $E_{1/2}$ deslocado em +0,46 V em relação ao ligante livre. Tanto o aumento na reversibilidade quanto o deslocamento de $E_{1/2}$ para potenciais positivos devem-se, provavelmente, a forte interação entre o grupo azo através da ligação quelada ao centro de rutênio(II), o qual estabiliza a espécie carregada por meio da maior distribuição de cargas. O deslocamento de potencial de meia onda observado para valores mais positivos indica uma estabilização do LUMO ou do orbital π^* . Esse resultado é condizente com o deslocamento batocrômico da banda K (**azo2** $\pi\text{-}\pi^*$) observado no espectro UV-vis da Figura 24.

O processo associado ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ não foi observado na janela de trabalho utilizada. Para interpretação desse resultado, o valor de $E_{1/2}$ foi estimado através da parametrização de Lever. Nesse caso considerou-se que o ligante **azo2** coordenado por dois pontos possui duas vezes o valor de E_L de **azo1** ($E_L = 0,314$ V [10]). Essa suposição não é completamente verdadeira, pois o ligante azo não é simétrico quanto às ligações, isto é, uma ligação ocorre entre N-piridina e outra entre N-azo. De qualquer forma, a suposição serve para uma interpretação qualitativa do potencial redox esperado. O valor obtido pela equação (4) é na realidade subestimado, pois o valor de E_L real de **azo2** deve ser maior que 2 vezes $E_L(\text{azo1})$. O valor estimado de $E_{1/2}$ para o par $\text{Ru}^{3+/2+}$ foi 1,664 V, maior que 1,5 V que é o limite superior da janela de trabalho. Ao compararmos o valor do potencial estimado do complexo **Ruazo2** (1,664 V) com o potencial calculado do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (1,55 V)[81], [82] observamos que a estimativa é coerente, pois nos dois complexos 6 nitrogênios estão diretamente ligados ao rutênio. Esse resultado explica o porquê da não observação desse processo e corrobora a estrutura idealizada do complexo.

$$E_{calc.} = 4E_{L(bipy)} + 2E_{L(azo1)} \quad (4)$$

$$E_{calc.} = 1,664 \text{ V}$$

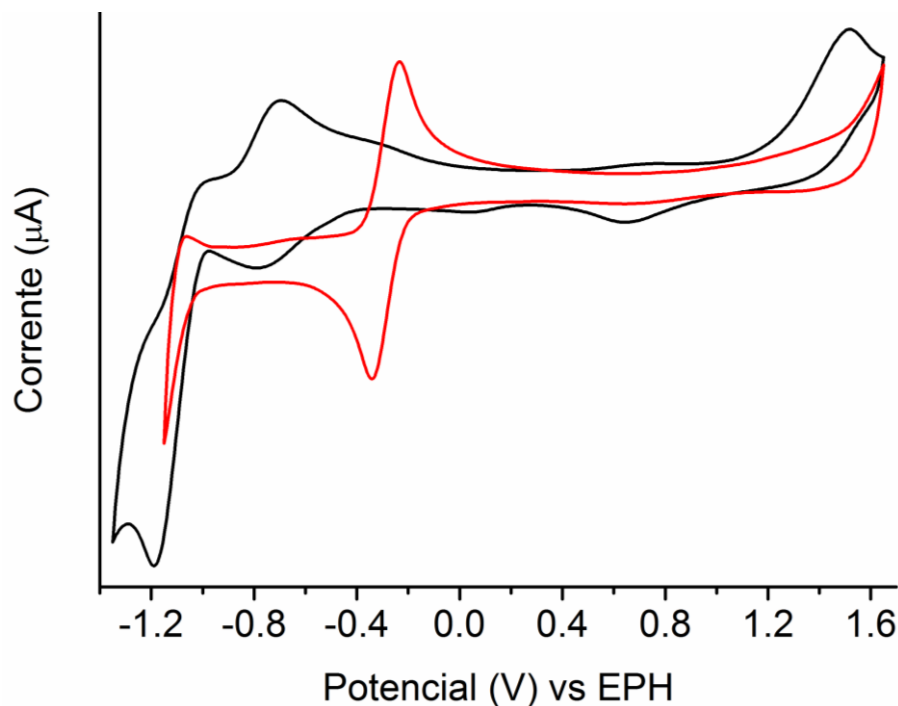


Figura 28. Voltamograma cíclico do complexo **Ruazo2** (linha vermelha) e do ligante **azo2** (linha preta), obtidos a partir de uma solução de 1 mmol.L⁻¹ em diclorometano, na velocidade de 100 mV.s⁻¹.

Os dados de voltametria cíclica dos ligantes e complexos estão sumarizados na Tabela 2.

TABELA 2. DADOS ELETROQUÍMICOS.

Composto	$E_{1/2} (L^{0/-1}) / V$	$E_{1/2} (Ru^{3+/2+}) / V$
L4	-0.88 ^a	-
azo2	-0.75	-
RuL4Cl	-	1.06
RuL4NCS	-	1.21
Ruazo2	-0.29	> 1,5 (1.66) ^b

^a Fonte: Naidek (2015)[83].

^b Valor estimado.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Foram obtidos dados de fluorescência dos complexos: **RuL4Cl**, **RuL4NCS**, **Ruazo1**[10], **Ruazo2**, **Ruiso1** e **Ruiso2**[84], e dos ligantes **L3**, **L4**, **azo1**, **azo2**, **iso1**, **iso2**.

As amostras em pó foram submetidas a uma fonte de excitação (lâmpadas de UV com comprimento de onda de 254 e 365 nm), porém não foi observada evidência de fluorescência para essas amostras, devido provavelmente a supressão causada pelos decaimentos não radiativos, por interação entre as moléculas (filtros internos), agregação ou auto-absorção. No entanto, em soluções diluídas (de 1 mg a 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$) foi possível registrar os espectros de luminescência desses materiais.

Os espectros de emissão 3D (Figuras 29 a 32) foram gerados ao varrer, de forma simultânea, os comprimentos de onda de emissão (eixo x) em função do comprimento de onda de absorção ou excitação (eixo y) e a intensidade de emissão no eixo z. Os espectros de emissão de fluorescência (Figuras 33, 34, 35 e 36), relacionam o comprimento de onda de emissão (eixo x) da amostra, pela intensidade relativa de emissão (eixo y) ao se excitar a amostra em um único comprimento de onda. O espectro de excitação (Figuras 35 e 36) relaciona o comprimento de onda de excitação (eixo x) da amostra, pela intensidade relativa de excitação (eixo y), escolhendo como comprimento de onda de emissão o máximo observado no espectro de fluorescência.

Nos espectros 3D foi observada uma linha diagonal que começa em 260 nm que é devido ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico da luz)[85], [86]. Outra linha diagonal que começa em 500 nm é devido a presença de harmônicos ($n \cdot \lambda_{\text{exc}}$, onde $n = 2, 3, 4, \dots$) que são múltiplos da frequência fundamental (comprimento de onda de excitação), ou seja, devido a rede de difração do espectrofotômetro (grade óptica).

Os resultados de fluorescência estão apresentados na Tabela 3. Os ligantes são apresentados nas Figuras 29 e 30, onde **L3**, **iso1** (Figura 29) e **iso2** apresentam uma única banda de emissão e os maiores valores de rendimento quântico dos compostos analisados (Tabela 3). A maior rigidez da estrutura dos ligantes do tipo oxadiazol deve ser responsável pelas propriedades fotofísicas

observadas. Os ligantes livres do tipo azobenzenos **L4**, **azo1** e **azo2**, exibem baixos rendimentos quânticos de emissão, tendendo a zero. Provavelmente a foto-isomerização *trans/cis* deve estar relacionada a esses baixos rendimentos[25], [37], [87]–[89]. Esses compostos apresentaram duas bandas de emissão. O ligante **azo1** apresenta bandas em 325 nm e 380 nm (espectro 3D Figura 30), o ligante **azo2** em 325 nm e 381 nm e o ligante **L4** em 320 nm e 380 nm. Devido a fotoisomerização, as bandas de emissão podem estar relacionadas a fluorescência dos dois isômeros. O isômero *trans* é termodinamicamente mais estável e portanto a emissão para o estado fundamental desse isômero deve estar relacionado a emissão de menor comprimento de onda. O isômero *cis* deve estar relacionado a emissão de maior comprimento de onda.

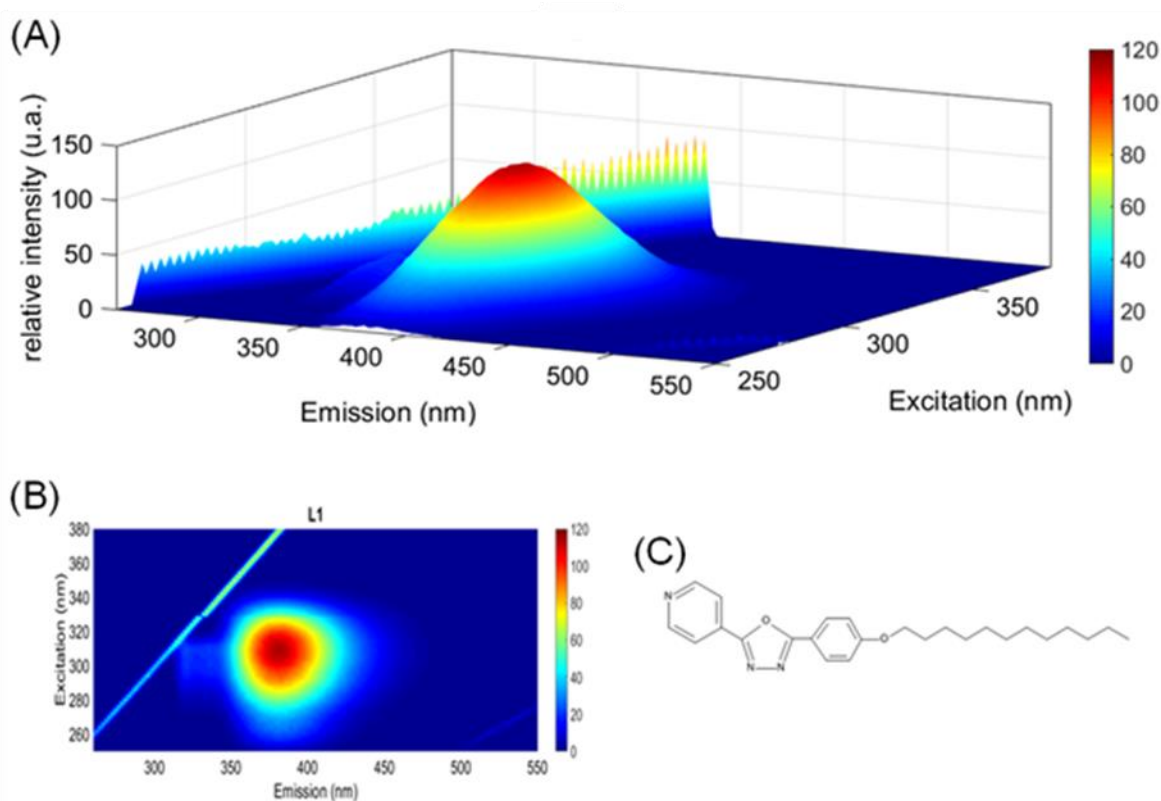


Figura 29. Espectro de fluorescência do ligante **iso1** em clorofórmio, na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

¹. $\lambda_{\text{ex}} = 250\text{--}380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 260\text{--}550 \text{ nm}$, $\text{step} = 2 \text{ nm}$. (A) Espectro 3D (matriz excitação e emissão).

(B) Espectro de contorno (vista superior do espectro 3D). (C) Estrutura do ligante.

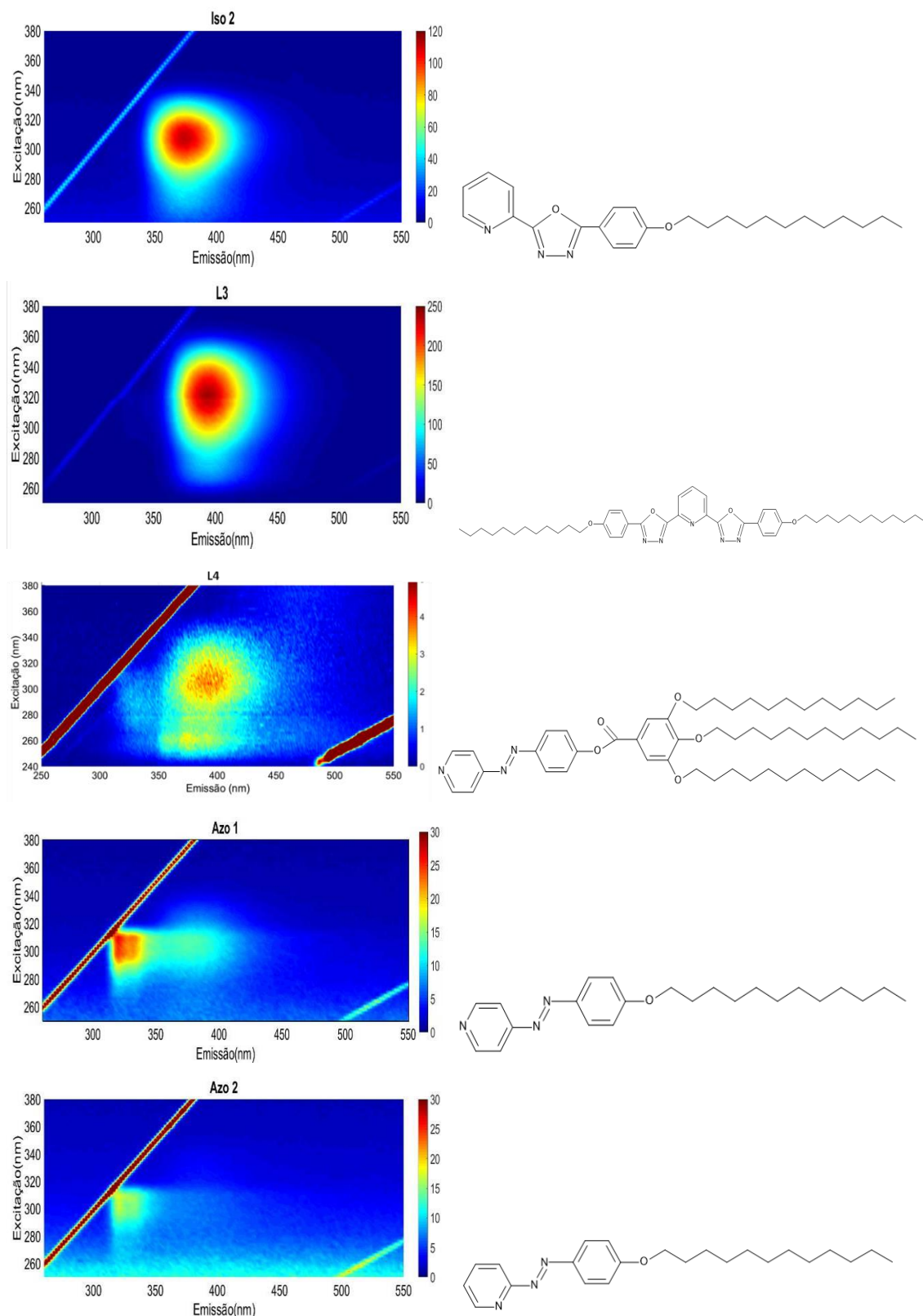


Figura 30. Espectros de emissão (contorno) em clorofórmio na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos ligantes **iso2**, **L3**, **L4**, **azo1**, **azo2** e as respectivas estruturas moleculares. $\lambda_{\text{ex}} = 240\text{-}380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 250\text{-}550 \text{ nm}$, step = 2 nm.

Todos os complexos exibem emissão característica dos níveis intra-ligante (IL). Em nenhum complexo foi observada emissão centrado no rutênio através da excitação na banda MLCT a temperatura ambiente. O complexo **Ruiso1** (Figura 31) exibiu a banda de emissão em 380 nm, com máximo na mesma posição do ligante livre. Esse complexo apresentou o maior rendimento quântico dentre todos complexos analisados. Para o complexo **Ruiso2** é observado um pequeno deslocamento do máximo da banda de emissão (377 nm no complexo, 374 nm no ligante). Ao compararmos os espectros de excitação desses complexos com seus ligantes correspondentes é verificado, que eles tem o mesmo máximo de banda em 306 nm (Figura 35 e 36). Indicando uma baixa eficiência de transferência de energia do ligante para o centro metálico. Os complexos do tipo azo apresentaram bandas de emissão em torno de 380 nm, mas somente o **Ruazo1** apresentou outra banda em torno de 325 nm, que pode ser devido a contaminação com ligante livre. Essa contaminação não foi observada pelas outras técnicas de caracterização. Exceto para esse complexo, a presença de apenas uma emissão indica a ausência de fotoisomerização *trans/cis*. No caso dos complexos derivados de azopiridina, a emissão em 380 nm indica uma maior estabilização do nível IL* em relação aos derivados de oxadiazopiridina.

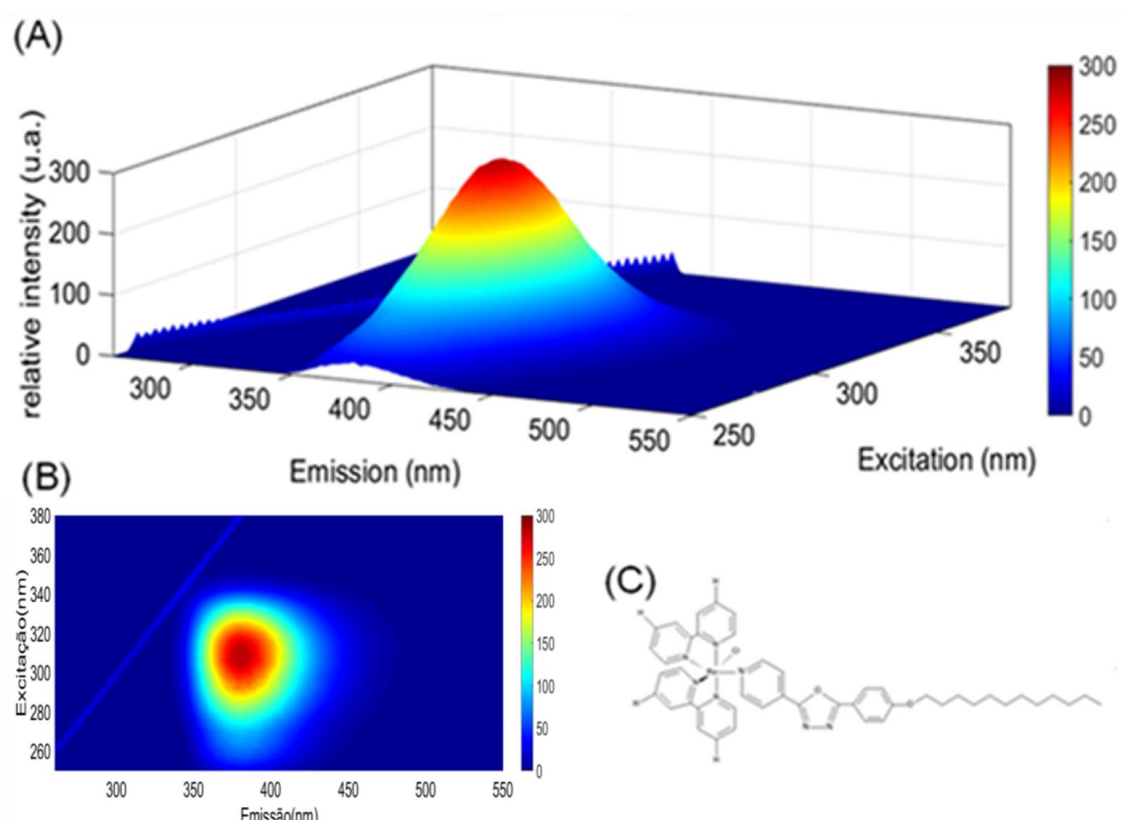


Figura 31. Espectro de emissão do complexo **Ruiso1** em clorofórmio, na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$. $\lambda_{\text{ex}}= 250\text{-}380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}= 260\text{-}550 \text{ nm}$, $\text{step}= 2 \text{ nm}$. (A) Espectro 3D (matriz excitação e emissão). (B) Espectro de contorno (vista superior do espectro 3D). (C) Estrutura do complexo.

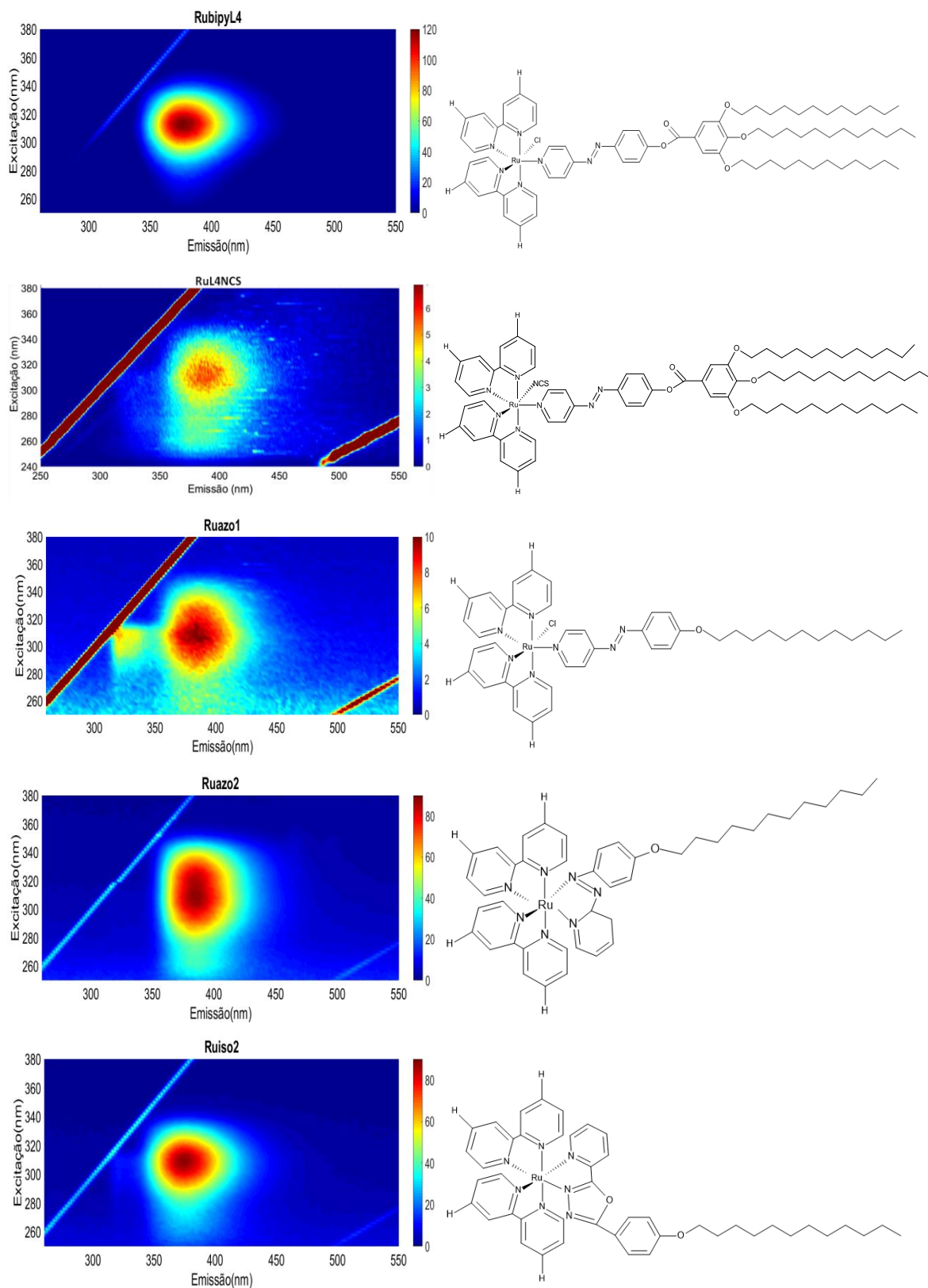


Figura 32. Espectros de emissão (contorno) em clorofórmio na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos complexos **RuL4Cl**, **RuL4NCS**, **Ruazo1**, **Ruazo2**, **Ruiso2**, e as respectivas estruturas moleculares. $\lambda_{\text{ex}} = 240\text{-}380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 250\text{-}550 \text{ nm}$, $\text{step} = 2 \text{ nm}$.

TABELA 3. DADOS EXPERIMENTAIS DE FLUORESCÊNCIA

Compostos	Excitação $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Emissão $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Φ
L3	306	384	0.73
iso1	306	381	0.79
iso2	306	374	0.62
L4	280	320/380	0.016
azo1	310	325/379	0.0005
azo2	310	325/381	0.001
RuL4Cl	312	385	0.0013
RuL4NCS	300	324/389	0.01
Ruazo1	308	385	0.005
Ruazo2	308	387	0.0005
Ruiso1	306	381	0.134
Ruiso2	310	377	0.0456

As Figuras 33 e 34 apresentam os espectros normalizados de emissão, excitação e absorção dos ligantes e dos complexos. Os espectros de absorção e excitação dos ligantes **L3**, **iso1** e **iso2** (Figura 33A, B e C) praticamente não se alteram. As bandas de emissão tem um deslocamento Stokes de 78 nm para o **L3**, 75 nm para o **iso1** e 70 nm para o **iso2**. Por outro lado, os espectros de excitação e emissão tem pouca sobreposição para todos os oxadiazopiridina derivados.

Os ligantes **azo1** e **azo2** (Figura 33D e E) apresentam pouca similaridade entre os espectros de absorção e excitação, sugerindo que a emissão ocorre de um estado vibracional diferente do estado excitado de menor energia. Esses ligantes exibiram bandas de emissão com deslocamentos Stokes de 22 nm e 24 nm para **azo1** e **azo2**, respectivamente. Para os ligantes de azopiridina foi observada região de auto-absorção (Figuras 33D-F) que também podem justificar a baixa emissão. O fenômeno de auto-absorção é evidenciado pela sobreposição do espectro de absorção e emissão, que indica que parte da emissão é reabsorvida pela molécula [44], [59]. O ligante **L4** exibiu um deslocamento Stokes de 61 nm (Figura 33F).

Os complexos exibiram comportamento similar aos ligantes livres.

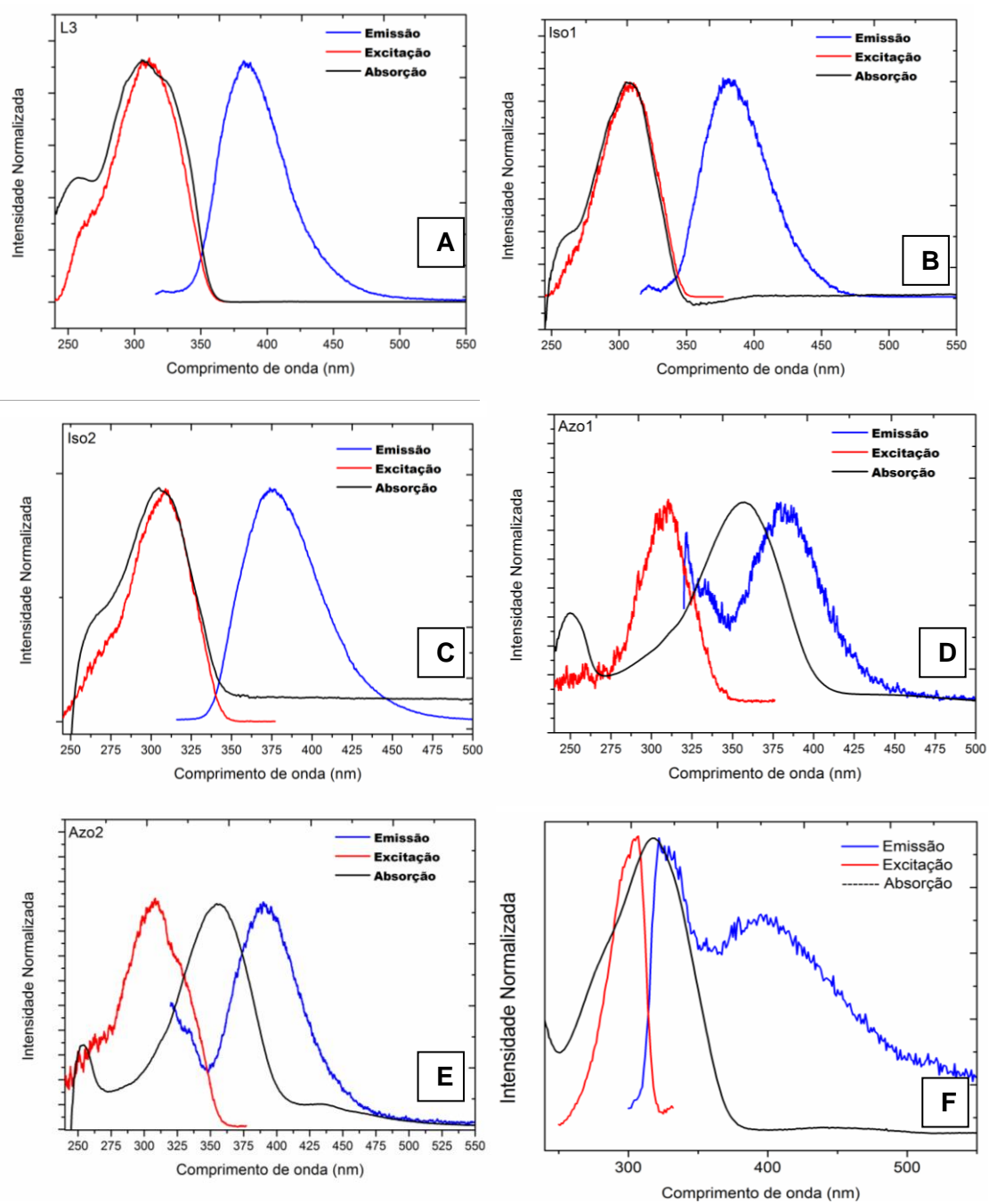


Figura 33. Espectros normalizados de emissão, excitação e absorção dos ligantes **L3** (A), **iso1** (B), **iso2** (C), **azo1** (D), **azo2** (E), **L4** (F). Dados complementares na Tabela 3.

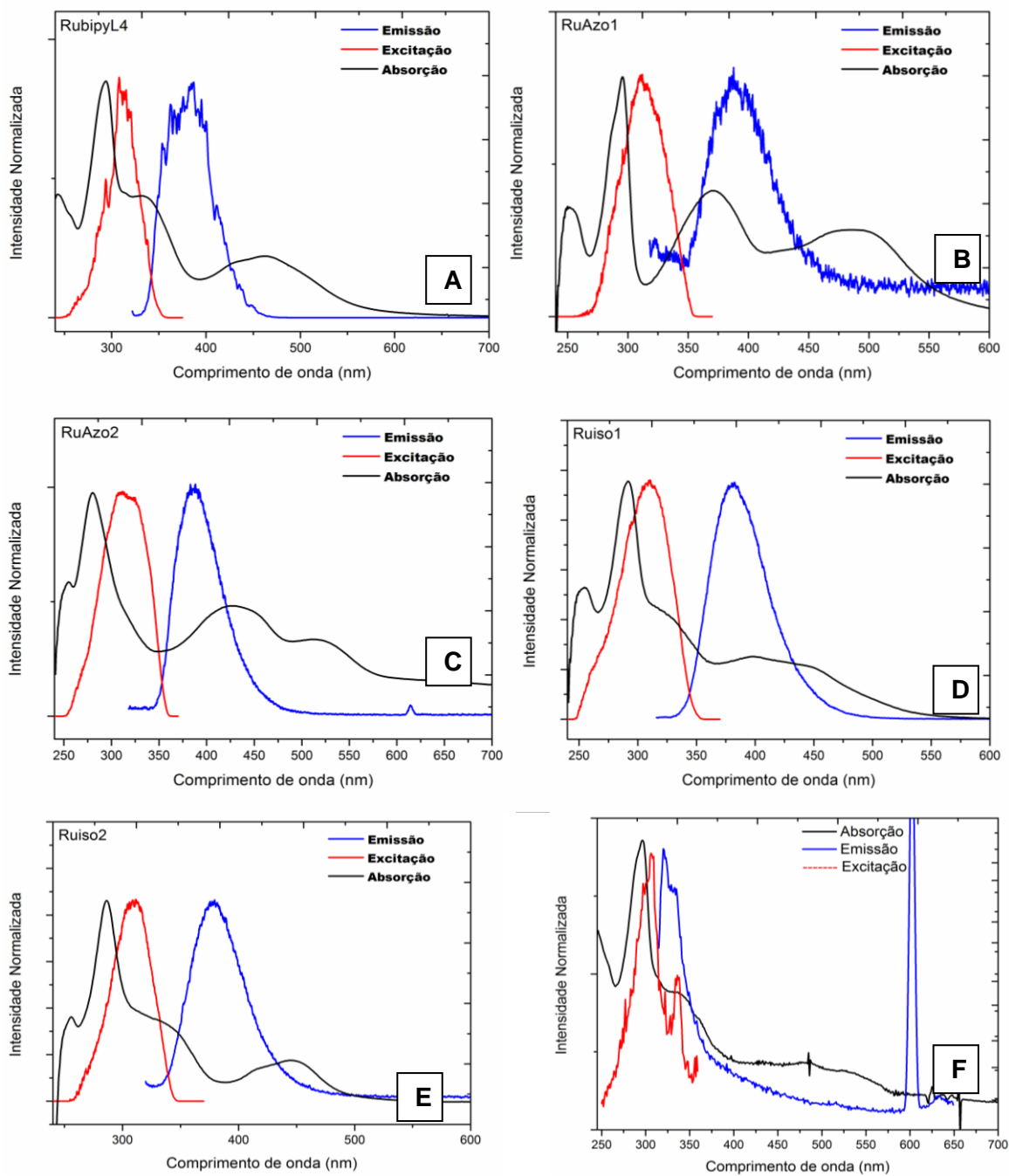


Figura 34. Espectros normalizados de emissão, excitação e absorção dos complexos: **RuL4Cl** (A), **Ruazo1** (B), **Ruazo2** (C), **Ruiso1** (D), **Ruiso2** (E), **RuL4NCS** (F). Dados adicionais na Tabela 3.

Na Figura 35 foram plotados os espectros de fluorescência dos ligantes, onde variou-se a concentração das amostras de 1×10^{-3} a 1×10^{-6} mol L⁻¹. Foi verificado que em altas concentrações ocorre a supressão da fluorescência, devido a auto-absorção e aos filtros internos[44], [56]. Isso ocorre devido ao aumento dos choques entre as moléculas, que proporciona mais vias de decaimentos não radiativos.

Os ligantes **L3**, **iso1** e **iso2**, dentro da faixa de concentração estudada, apresentam o máximo de emissão em $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para os ligantes **L4**, **azo1** e **azo2** os máximos de emissão foram na concentração de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Esses últimos sofrem um maior efeito de filtros internos, pois apresentam estrutura menos rígida que os oxadiazopiridina e, portanto, são mais suscetíveis aos decaimentos não radiativos. Na Tabela 3 estão listados os λ de excitação e emissão, além do rendimento quântico para cada ligante.

Comportamento similar aos ligantes foi observado para os complexos, em que apenas **Ruazo1** exibiu máximo de emissão em $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

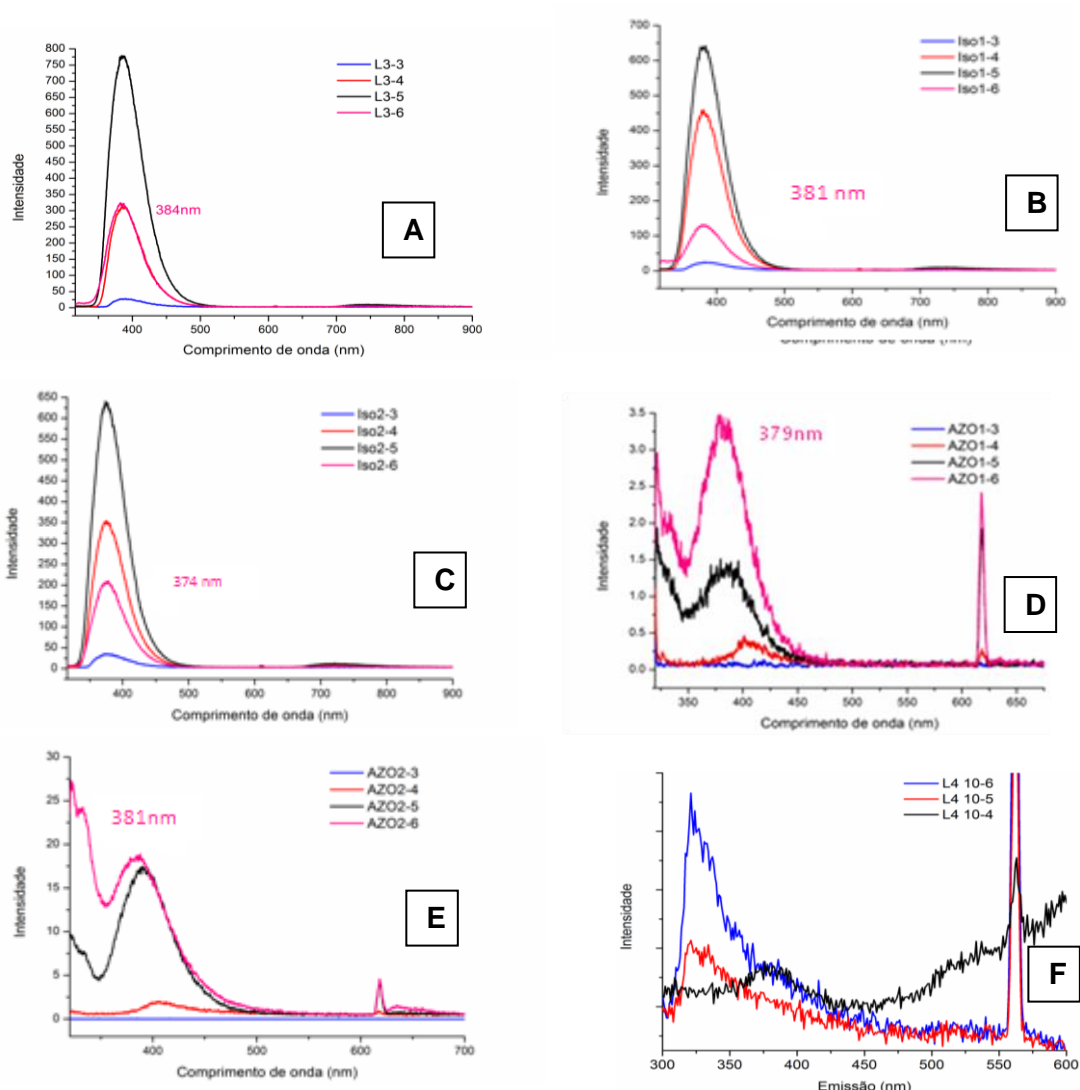


Figura 35. Espectros de emissão dos ligantes: **L3** $\lambda_{\text{ex}}= 306 \text{ nm}$ (A), **iso1** $\lambda_{\text{ex}}= 306 \text{ nm}$ (B), **iso2** $\lambda_{\text{ex}}= 306 \text{ nm}$ (C), **azo1** $\lambda_{\text{ex}}= 310 \text{ nm}$ (D), **azo2** $\lambda_{\text{ex}}= 310 \text{ nm}$ (E) e **L4** $\lambda_{\text{ex}}= 280 \text{ nm}$ (F), em clorofórmio, a temperatura ambiente, variando a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha azul), $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha vermelha), $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha preta), a $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha rosa).

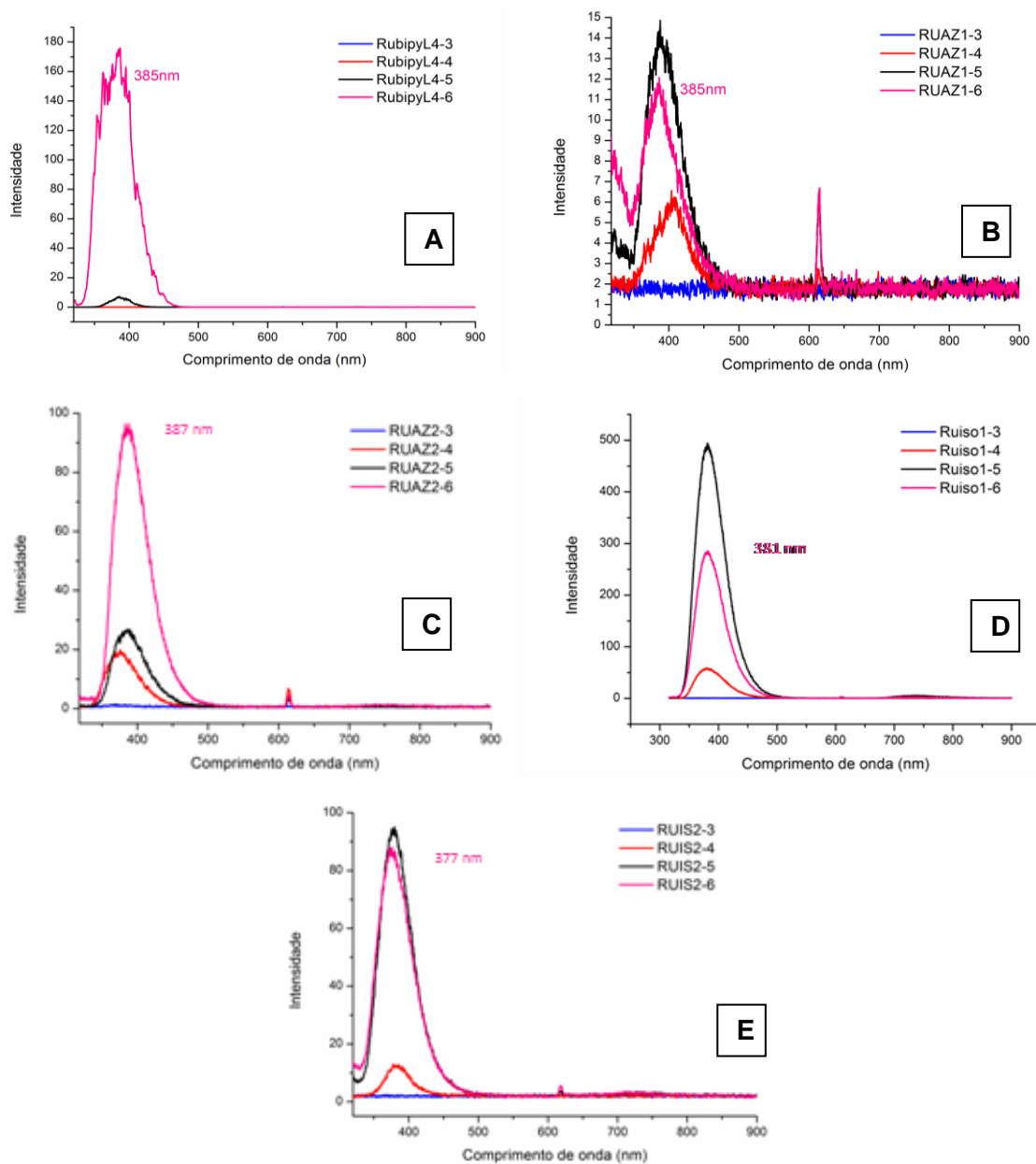


Figura 36. Espectros de emissão dos complexos: **RuL4Cl** $\lambda_{\text{ex}}= 312 \text{ nm}$ (A), **Ruazo1** $\lambda_{\text{ex}}= 308 \text{ nm}$ (B), **Ruazo2** $\lambda_{\text{ex}}= 308 \text{ nm}$ (C), **Ruiso1** $\lambda_{\text{ex}}= 306 \text{ nm}$ (D), **Ruiso2** $\lambda_{\text{ex}}= 310 \text{ nm}$ (E), em cloróformio, variando a concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha azul), $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha vermelha), $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha preta), a $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha rosa), a temperatura ambiente.

4.3.1 ISOMERIZAÇÃO *cis/trans*

Nos experimentos de fotoisomerização dos derivados de azopiridina foi utilizado uma lâmpada de mercúrio ($\lambda_{\max} = 365$ nm) como fonte de irradiação e o máximo da banda *K* do espectro de absorção dos compostos foi monitorado para acompanhamento da conversão. As Figuras 37 e 38 mostram as alterações espectrais obtidas para os ligantes e complexos **RuL4Cl** e **RuL4NCS**. Para os complexos **Ruazo1** e **Ruazo2** não foram observadas mudanças espectrais. Uma possível explicação é que esses complexos exibem as bandas *K* e $n \rightarrow \pi^*$ sobrepostas a banda MLCT. Isso deve causar a desativação do estado excitado por transferência de energia para o nível MLCT*.

Sob luz UV, o ligante **L4** em etanol tem sua banda *K* deslocada de 318 nm para 305 nm, enquanto a banda $n \rightarrow \pi^*$ sofre deslocamento de 441 nm para 433 nm e aumento de intensidade (Figura 37A). Comportamento similar foi observado para **azo1** e **azo2** (Figuras 37B, C). Os complexos **RuL4Cl** e **RuL4NCS** (Figura 38) apresentaram mudanças mais sutis na banda *K* (**L4** $\pi-\pi^*$), devido a presença de outras transições na mesma região do espectro. Essas mudanças revelam o processo de fotoisomerização apenas nos complexos de **L4**. Provavelmente, o fato da banda *K* de **L4** não sobrepor a banda MLCT possa estar permitindo o processo, por meio da ausência de transferência de energia do nível IL^* para $MLCT^*$. Nos complexos de **azo1** e **azo2** existe uma sobreposição significativa entre a banda *K* e MLCT. Além disso, o ligante **azo2** está ligado de forma quelado ao centro de rutênio, o que fornece barreira energética adicional devido à necessidade de quebra de ligação Ru-azo2 para ocorrência da rotação em torno de N=N.

Foram observadas variações nos máximos dos comprimentos de onda de absorção, dependendo do solvente utilizado. Na Tabela 4 está representado as variações observadas para o ligante **L4**. Estes deslocamentos estão relacionados com a polaridade do solvente, polaridade da molécula no estado fundamental e a polaridade da molécula no estado excitado.

TABELA 4. DADOS ESPECTRAIS DE ABSORÇÃO DO LIGANTE **L4** EM DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS À TEMPERATURA AMBIENTE[90].

Solvente[90]	Viscosidade (cP) 20°C	μ dipolar	Constante Dielétrica (E)	Ab -trans (nm)		Ab -cis (nm)	
				$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
Benzeno	0.652	0.00D	2.3	317	455	304	438
Etanol	1.2	1.69D	30	318	441	315	433
Isopropanol	2.05	1.63D	18	318	441	305	433

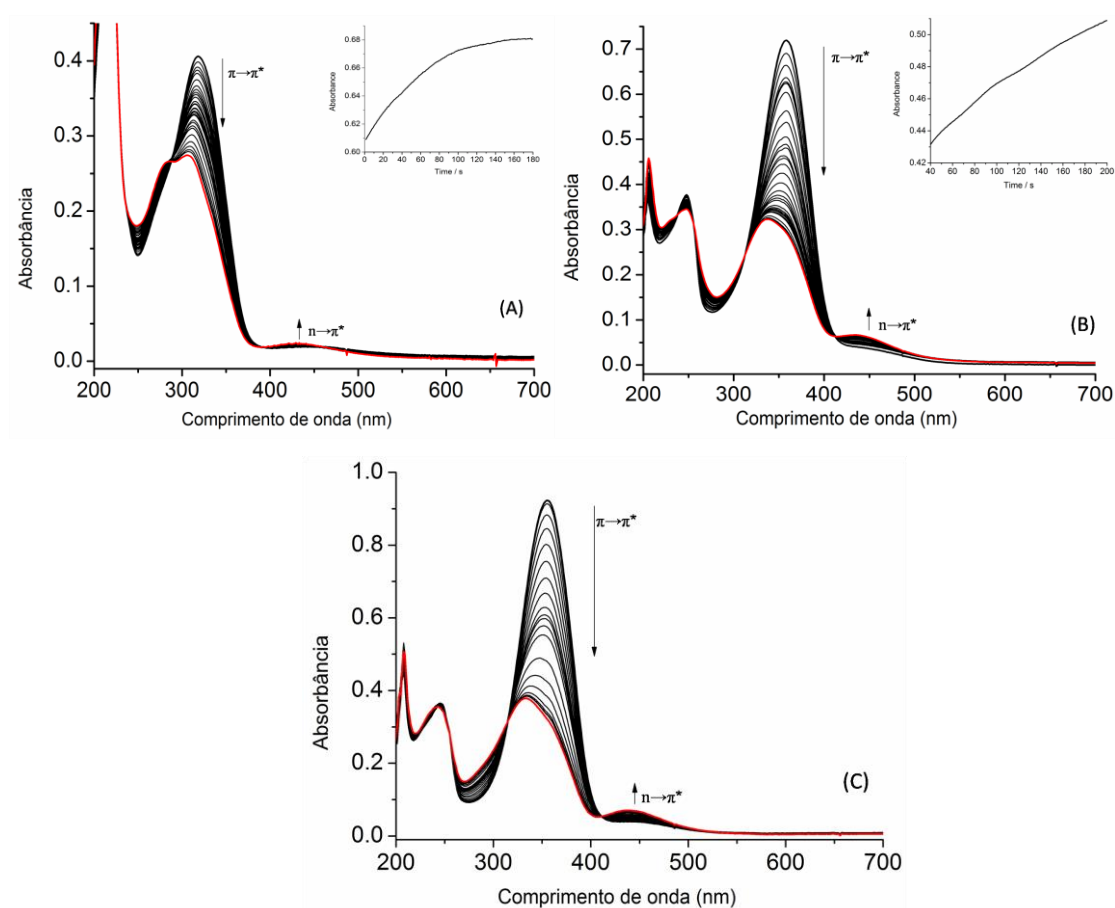


Figura 37. Espectro eletrônico dos ligantes na isomerização *trans-cis*, em isopropanol. (A) **L4** total de 34 min. Figura inserida, espectro eletrônico no modo cinético isomerização *cis-trans* monitorado na banda de 319 nm. (B) **azo1** total de 11 min. Figura inserida, espectro eletrônico no modo cinético isomerização *cis-trans* monitorado na banda de 358 nm. (C) **azo2** total de 3:30 min.

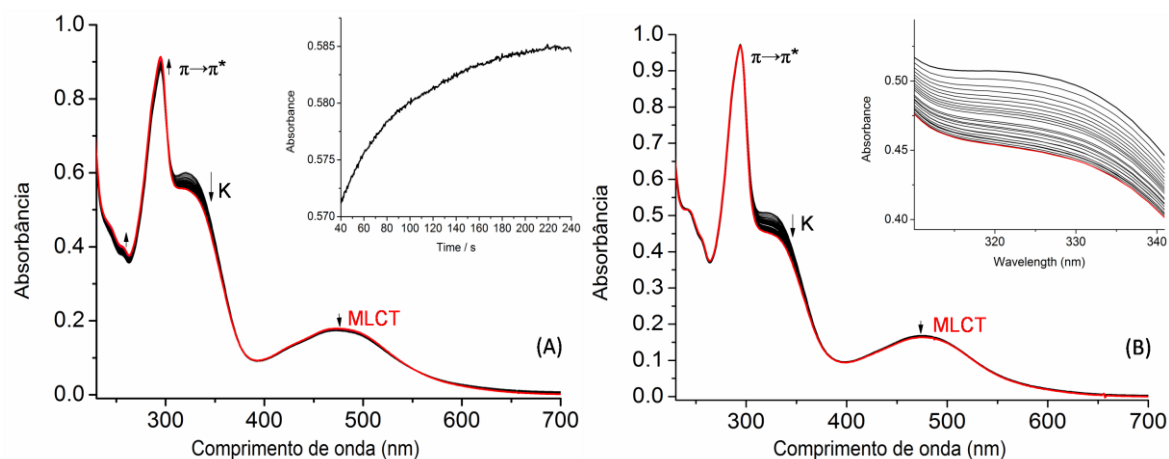


Figure 38. Espectro eletrônico dos complexos na isomerização *trans-cis*, em isopropanol. (A) **RuL4Cl** total de 15 min. Figura inserida, espectro eletrônico no modo cinético isomerização *cis-trans* monitorado na banda de 325 nm. (B) **RuL4NCS** total de 14 min. Figura inserida, ampliação da banda K.

A fim de se estudar a cinética do processo de retro-conversão térmica foram realizados experimentos em que os compostos em solução de etanol, benzeno ou isopropanol foram irradiadas com lâmpada UV até não se observar mais alterações espectrais. A partir desse ponto, a fonte UV foi desligada e a banda K monitorada ao longo do tempo. As curvas de retro-conversão seguiram um perfil de cinética de primeira ordem. Desse modo, foi aplicado a equação (5) para se extrair os dados de k_{ct} (constante cinética da conversão térmica *cis* para *trans*).

$$\ln\left(\frac{A_0 - A_{\text{inf}}}{A_t - A_{\text{inf}}}\right) = -kt \quad (5)$$

TABELA 5. DADOS DE CONSTANTES DE ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA *CIS-TRANS*. AS BANDAS FORAM MONITORADAS NOS $\lambda_{\text{MÁX}}$ A 25 °C.

Compostos	Benzeno		Etanol		Isopropanol	
	λ_{max} (nm)	$k_{\text{ct}}(10^{-3} \text{ s}^{-1})$ $\pm(\text{desvio})$	λ_{max} (nm)	$k_{\text{ct}}(10^{-3} \text{ s}^{-1})$ $\pm(\text{desvio})$	λ_{max} (nm)	$k_{\text{ct}}(10^{-3} \text{ s}^{-1})$ $\pm(\text{desvio})$
L4	317	$2.7 \pm (4 \times 10^{-5})$	318	$2.1 \pm (1 \times 10^{-5})$	318	$1.5 \pm (3 \times 10^{-5})$
Azo1	358	$5.7 \pm (2 \times 10^{-5})$	358	$3.6 \pm (5 \times 10^{-4})$	358	$2.5 \pm (1 \times 10^{-5})$
Azo2	358	$1.1 \pm (4 \times 10^{-5})$	358	$3.2 \pm (2 \times 10^{-5})$	358	$2.3 \pm (2 \times 10^{-5})$
RuL4Cl	335	$2.1 \pm (2 \times 10^{-5})$	332	$1.9 \pm (1 \times 10^{-6})$	325	$2.4 \pm (6 \times 10^{-5})$
RuL4NCS	340	$4.4 \pm (9 \times 10^{-5})$	330	$5.5 \pm (1 \times 10^{-4})$	325	$1.4 \pm (1 \times 10^{-5})$

Os compostos apresentaram constante cinética na ordem de 10^{-3} s^{-1} . O ligante **azo1** exibiu a maior constante em benzeno e seus valores de cinética decrescem conforme aumenta a viscosidade do solvente. O ligante **azo2** exibiu constantes cinéticas menores, sugerindo que a posição em orto do N-piridínico influencia na cinética de torção da ligação N=N, provavelmente por interação intramolecular ou com participação do solvente. De fato, a tendência observada não seguiu linearmente com a viscosidade e a maior constante cinética foi obtida em etanol, que exibe o maior momento de dipolo e constante dielétrica dos solventes empregados[90]. O ligante **L4** teve um comportamento similar a **azo1** em que a viscosidade do solvente parece ser determinante para a torção da ligação N=N.

Os complexos **RuL4Cl** e **RuL4NCS** são catiônicos, ao contrário dos ligantes que são neutros. Nesses casos, os resultados indicam que tanto viscosidade quanto constante dielétrica e momento de dipolo influenciam na velocidade de isomerização (Tabela 5).

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO FILME DE LANGMUIR-BLODGETT DE AZO1.

Filmes de Langmuir-Blodgett são filmes finos organizados em nível molecular. As moléculas constituintes do filme são dispersas numa interface água-ar de modo a formar uma monocamada molecular. Posteriormente, essa camada é transferida para um substrato sólido por meio de capilaridade e pressão utilizando barreiras móveis na superfície.

Com o intuito de entender melhor a organização molecular no filme, experimentos de espectroscopia foram realizados. O filme de **azo1** foi escolhido devido ao melhor conhecimento do sistema pelo grupo. Espectros de absorção foram registrados de diferentes regiões de um mesmo filme de **azo1** (Figura 39). Não foram observadas alterações significativas. Provavelmente a dimensão do feixe de excitação do espectrofotômetro não possui resolução suficiente para identificar diferentes tipos de agregação. Como descrito na introdução, no filme LB ocorrem interações face-a-face e lado-a-lado entre os grupos azo. Essas interações foram evidenciadas pelas alterações (deslocamentos) que caracterizam agregados *H* e *J*.

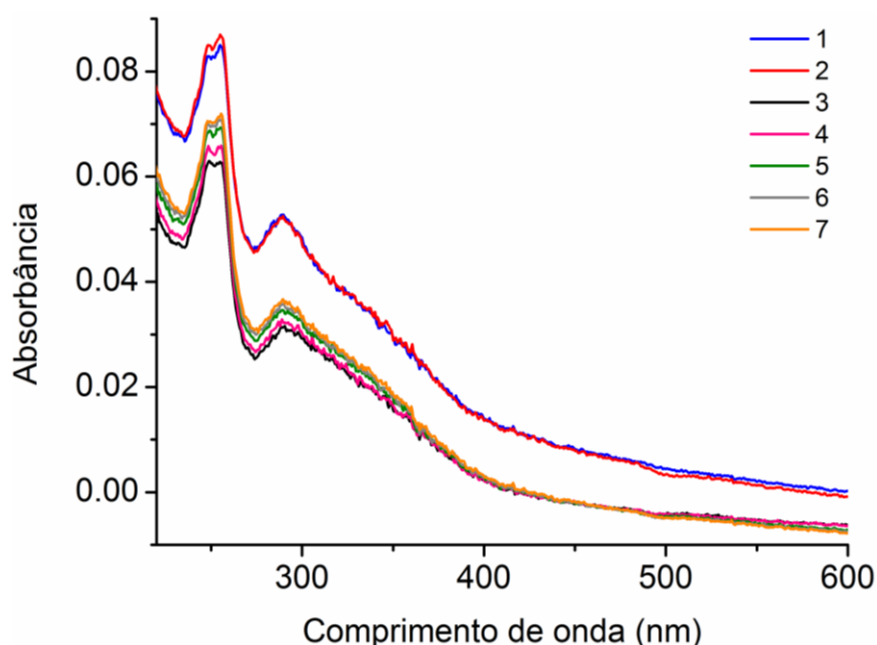


Figura 39. Espectro de absorção do ligante **azo1** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo, variando a região de coleta dos dados (posição de 1 a 7).

A Figura 40 ilustra os espectros normalizados de absorção, excitação e emissão do filme **azo1**. Pode-se verificar que a excitação ocorre em 357 nm (emissão foi fixada em 410 nm), bastante deslocada do máximo de absorção do filme. A emissão ocorre em dois máximos em 419 e 439 nm (quando excitado em 357 nm). Esses dados revelam que a excitação não está relacionada a agregados H, o que é condizente com dados da literatura. Nesse caso, a presença de agregados J permitem a emissão de fluorescência do filme. No entanto, esses experimentos tiveram baixa reprodutibilidade. Foi observado que nas regiões expostas ao feixe de radiação do espectrofotômetro a superfície do filme era alterada, tornando-as foscas. Isso indica uma mudança de morfologia. Provavelmente, a irradiação provoca alterações conformacionais, como a fotoisomerização, rompendo as interações intermoleculares e alterando a organização molecular que leva a estrutura dos agregados.

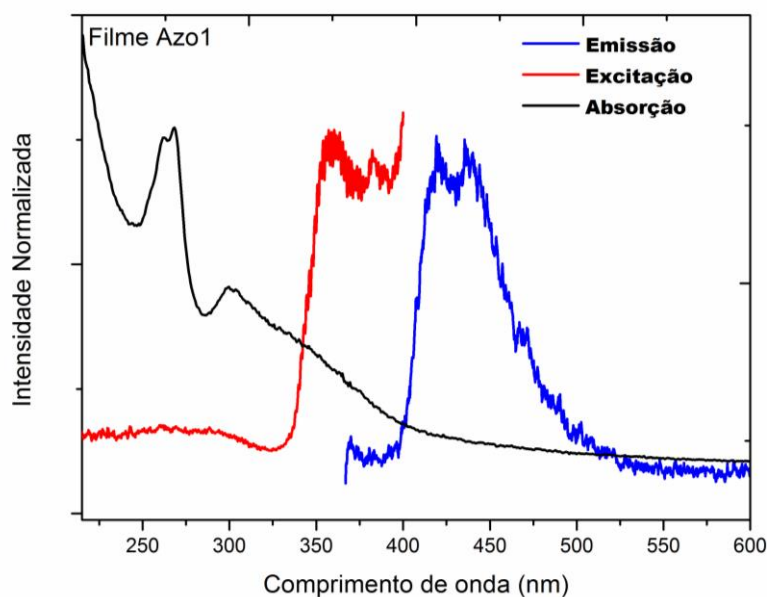


Figura 40. Espectros normalizados de emissão, excitação e absorção do ligante **azo1** na forma de filme (20 monocamadas) sobre quartzo. Sentido do filme no porta amostra, é o mesmo da deposição, $\lambda_{\text{absorção}} = 291$ e 314 nm, $\lambda_{\text{excitação}} = 357$ nm, $\lambda_{\text{emissão}} = 419$ e 439 nm.

Novos experimentos serão necessários para caracterização fotofísica desses filmes.

4.4.2 MICROSCOPIA RAMAN CONFOCAL

A técnica de espectroscopia de Raman confocal permite obter informações de um ponto específico da amostra por meio do espectro e imagens ópticas. [74] [75].

Na Figura 41 são mostradas imagens de diferentes filmes LB de **azo1** sobre três diferentes substratos. Com a magnificação é possível observar a formação de aglomerados. Pelo registro dos espectros Raman, (Figura 42A) foi verificado que o ouro é o melhor substrato por apresentar sinais de espalhamento mais intensos, apesar de apresentar fluorescência [93]. Além disso, a maior intensidade de espalhamento Raman foi para $\lambda = 532$ nm Figura 42B.

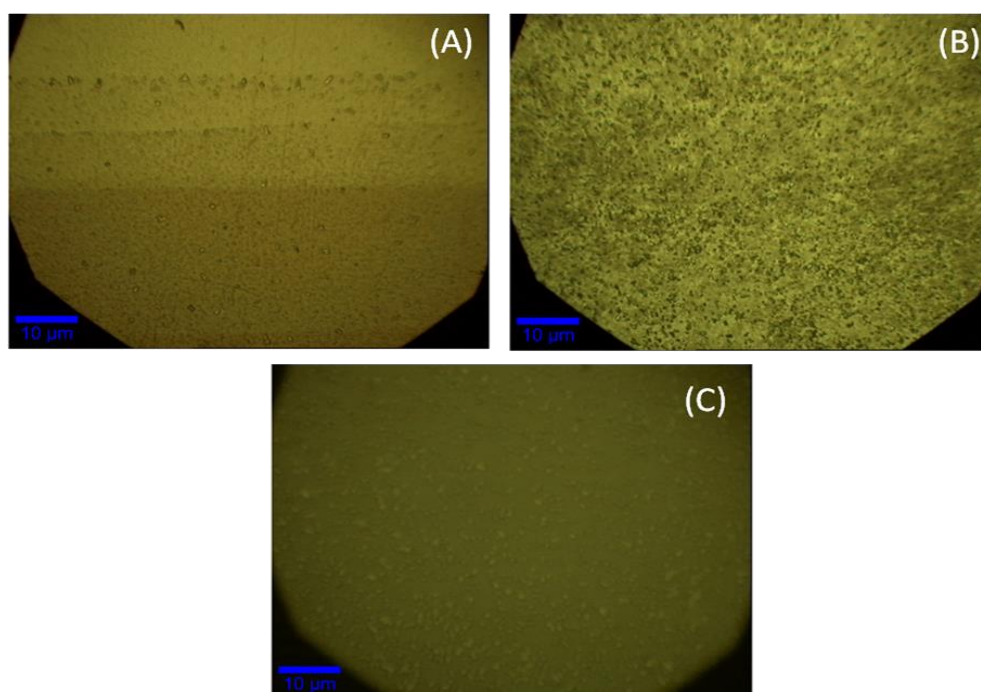


Figura 41. Micrografia do filme do ligante **azo1** (20 monocamadas): (A) Sobre ouro. (B) Sobre silício. (C) Sobre quartzo.

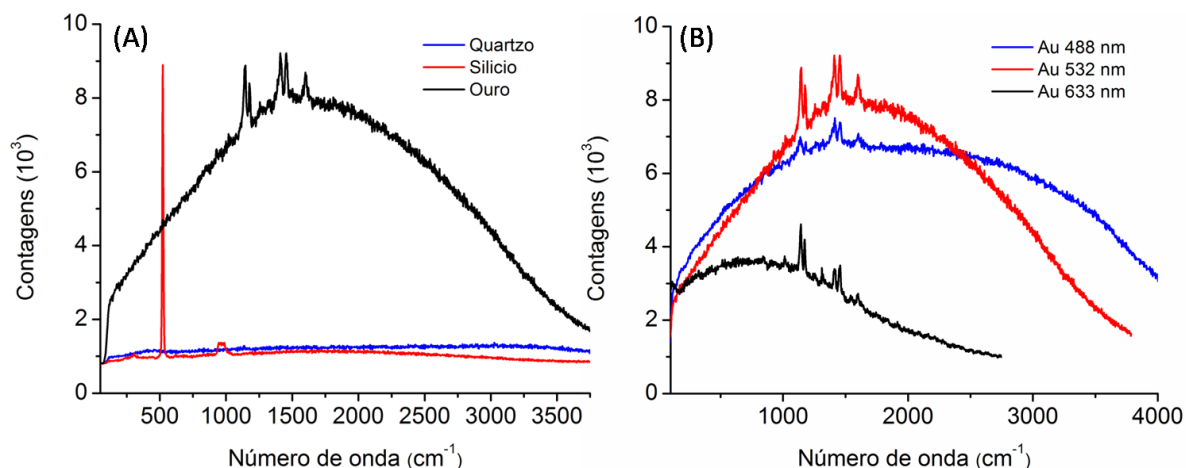


Figura 42. Espectroscopia Raman confocal do filme do ligante **azo1** (20 monocamadas): (A) Sobre ouro, silício e quartzo irradiando com o laser $\lambda = 532$ nm. (B) Sobre o ouro variando o comprimento de onda de excitação do laser.

Na Figura 43A é mostrada região com maior magnificação onde os aglomerados estão melhor resolvidos. As estruturas desses aglomerados lembram placas sobre um filme. Essas placas exibem um espalhamento Raman mais intenso que a região apenas do filme. Isso pode ser devido apenas à uma maior quantidade de material ou à uma maior cristalinidade dessas estruturas. Esse último poderia estar associado à um tipo de agregação. No entanto, não foram observadas alterações espectrais no Raman que pudessem ser associadas aos agregados evidenciados por espectroscopia de absorção ou luminescência.

Interessante imagem obtida é mostrada na Figura 43B, onde na borda do filme observam-se listras com um padrão gradiente de intensidade de cor, o que sugere diferentes espessuras de camadas. Isso pode estar associado ao método de deposição camada por camada. Provavelmente existe um deslocamento do substrato durante o movimento de imersão e emersão realizada na deposição do filme LB. Desse modo, na borda existe uma porção contendo menor número de camadas no extremo e o número de camadas aumenta conforme se avança para o interior da região de deposição do filme. Esse resultado abre perspectiva de uma caracterização microscópica na borda do filme que poderá trazer informações a cerca da influência das camadas nas propriedades do filme.

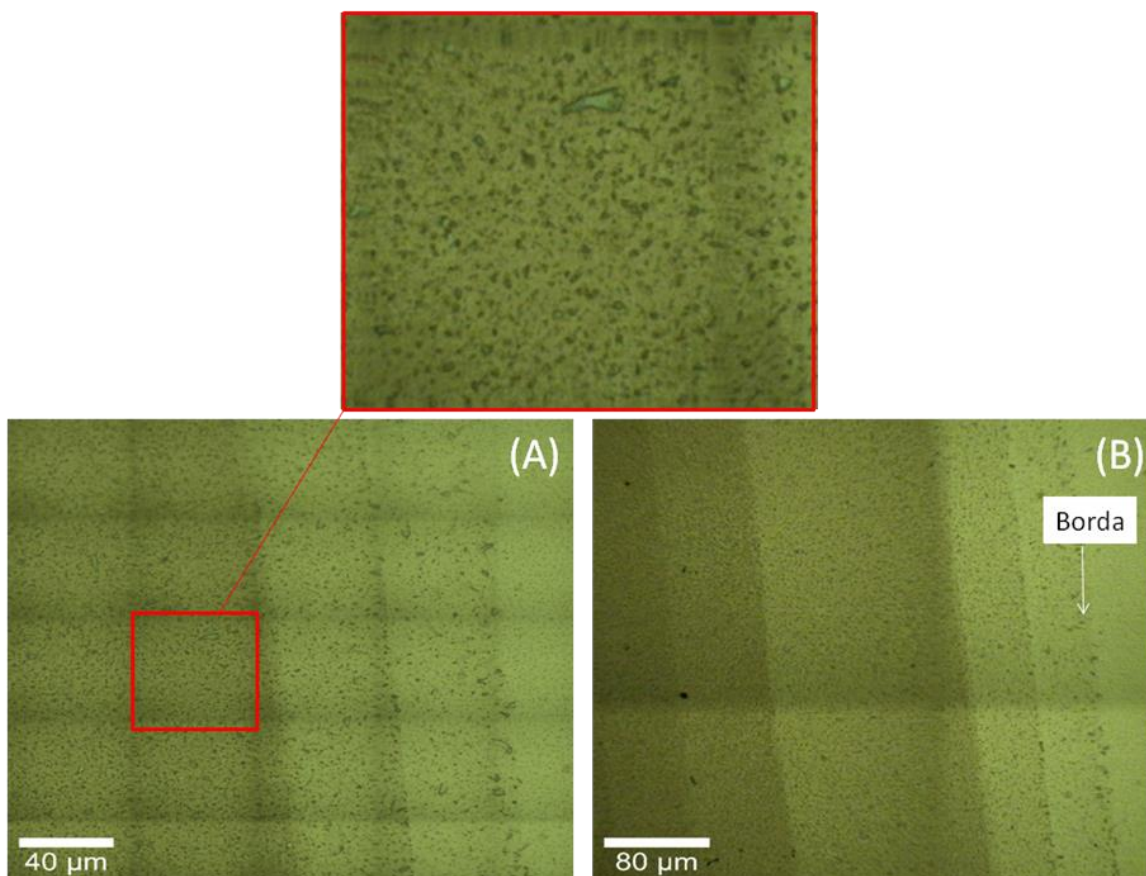


Figura 43. Micrografias do mesmo filme do ligante **azo1** (20 monocamadas) sobre ouro: (A) Maior resolução. Figura inserida, ampliação da região delimitada em vermelho na Figura A. (B) Menor resolução.

Os resultados de caracterização espectroscópica desse filme LB ainda são preliminares e não são suficientes para se concluir sobre a formação dos agregados e como esses se formam dentro do filme auto-organizado. De qualquer maneira, esses resultados contribuíram para nosso melhor entendimento da constituição desses filmes finos e apontam as direções a serem tomadas para ajustes das condições experimentais nesses estudos.

5. CONCLUSÕES

Os compostos com bipyridina foram sintetizados e os resultados obtidos indicam êxito na obtenção dos compostos **RuL4Cl**, **RuL4NCS** e **Ruazo2**.

Os complexos exibem espectros Raman bastante intensos ao se utilizar laser com $\lambda = 514$ nm devido a efeito ressonante da banda MLCT.

A análise conjunta dos resultados de UV-vis, VC e fluorescência permitiram caracterizar **L4** em relação aos outros ligantes estudados. **L4** possui um caráter π aceitador mais fraco que outros ligantes do tipo alcoxifenilazopiridina. Esses resultados revelaram que o efeito do grupo éster ligado ao grupo azobenzênio não influencia na ligação π entre N-piridina e rutênio(II).

Em todos os complexos foi evidenciada a emissão localizada no nível IL^* . Também foi possível caracterizar a baixa perturbação dos níveis de energia dos ligantes oxadiazo nos complexos de rutênio, enquanto que nos complexos azopiridina, o nível emissor IL^* sofre uma forte estabilização. Dentre os compostos analisados, o ligante **iso1** e o complexo **Ruiso1** apresentaram maiores valores de rendimento quântico ($\Phi = 0.79$, $\Phi = 0.134$), que pode ser atribuído a rígida estrutura do ligante oxadiazo.

Foi possível evidenciar a fotoisomerização dos ligantes do tipo azopiridina e apenas os complexos **RuL4Cl** e **RuL4NCS** exibiram tal conversão. Esses complexos exibem bandas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ deslocada para o UV enquanto os outros complexos **Ruazo1** e **Ruazo2** possuem essas bandas sobrepostas a banda MLCT. Isso deve causar a desativação do estado excitado por transferência de energia para o nível $MLCT^*$. Em nenhum dos compostos foi evidenciada emissão centrada na porção de rutênio do complexo a temperatura ambiente.

Verificou-se que filmes Langmuir-Blodgett de **azo1** emitem fluorescência e que essa emissão está associada aos agregados J. No entanto, mais estudos serão necessários para melhor compreensão da estrutura desses filmes auto-organizados. Os resultados no geral demonstram perspectivas otimistas na aplicação dos sistemas estudados em sensibilização em células solares e chaveamento óptico.

6. Referências Bibliográficas

- [1] E. A. Seddon and K. R. Seddon, *In The Chemistry of Ruthenium*. Amsterdam: Elsevier Science Pub, 1984.
- [2] M. J. Clarke, "Ruthenium metallopharmaceuticals," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 209–233, 2003.
- [3] S.-I. MURAHASHI, *Ruthenium in Organic Synthesis*, 1st ed. Wiley-VCH, 2004.
- [4] W. Zhang, D. Zhao, R. Zhang, Z. Ye, G. Wang, J. Yuan, and M. Yang, "A ruthenium(II) complex based turn-on electrochemiluminescence probe for the detection of nitric oxide.," *Analyst*, vol. 136, pp. 1867–1872, 2011.
- [5] B. D. E. Webster and P. B., "Homogeneous Catalysis by Some Ruthenium and Rhodium Complexes," *Platin. Met. Rev.*, no. 3, pp. 104–110, 1969.
- [6] R. D. Adams and E. Trufan, "Ruthenium-tin cluster complexes and their applications as bimetallic nanoscale heterogeneous hydrogenation catalysts.," *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 368, no. 1915, pp. 1473–1493, 2010.
- [7] F. N. Rein, R. C. Rocha, and H. E. Toma, "Química de complexos de (etilenodiaminatetraacetato)rutenato(III/II)," *Quim. Nova*, vol. 27, no. 1, pp. 106–122, 2004.
- [8] C. M. Anderson, S. S. Jain, L. Silber, K. Chen, S. Guha, W. Zhang, E. C. McLaughlin, Y. Hu, and J. M. Tanski, "Synthesis and characterization of water-soluble, heteronuclear ruthenium(III)/ferrocene complexes and their interactions with biomolecules," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 145, pp. 41–50, 2015.
- [9] O. V. Sizova, N. V. Ivanova, A. Y. Ershov, and A. D. Shashko, "Chemistry of Ruthenium Polypyridine Complexes : VIII. Electronic Structure and Reactivity of cis-[Ru(2,2'-Bpy)2(L)Cl]⁺ Complexes in Excited States," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 73, no. 12, pp. 1846–1856, 2003.
- [10] J. Pazinato, "Síntese e caracterização de complexos de η⁶-arenorutênio (II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazo-piridina," UFPR, 2014.
- [11] X. Zhou, D. Zhu, Y. Liao, W. Liu, H. Liu, Z. Ma, and D. Xing, "Synthesis, labeling and bioanalytical applications of a tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-based electrochemiluminescence probe.," *Nat. Protoc.*, vol. 9, no. 5, pp. 1146–1159, 2014.
- [12] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, pp. 145–153, 2003.
- [13] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, Jul. 1993.
- [14] G. K. Young, R. Mosurkal, L. Li, J. Walker, J. He, L. a Samuelson, and J. Kumar, "Synthesis and characterization of a ruthenium(II) complex for

- photovoltaic cells," *J. Macromol. Sci. Part a-Pure Appl. Chem.*, vol. 44, pp. 1255–1260, 2007.
- [15] R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya, N. Fuke, N. Koide, and L. Han, "Photoinduced electron injection in black dye sensitized nanocrystalline TiO₂ films," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, pp. 3190–3196, 2007.
- [16] W. K. Seok, a K. Gupta, S. Roh, W. Lee, and S. Han, "Synthesis and Application of New Ru (II) Complexes for Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 28, no. 8, pp. 1311–1316, 2007.
- [17] C. Siegers, "Light Harvesting via Energy Transfer in the Dye Solar Cell," Albert-Ludwigs Universitat Freiburg, 2007.
- [18] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, and M. Grätzel, "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato–ruthenium complex," *Chem. Commun.*, pp. 1705–1706, 1997.
- [19] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, J. J. Lagref, P. Liska, P. Comte, C. Barolo, G. Viscardi, K. Schenk, and M. Graetzel, "Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, pp. 1317–1328, 2004.
- [20] S. M. Zakeeruddin, K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Gratzel, "Design, Synthesis, and Application of Amphiphilic Ruthenium Polypyridyl Photosensitizers in Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO₂ Films," *Langmuir*, vol. 18, pp. 952–954, 2002.
- [21] M. O. Santiago, "SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS CINÉTICOS DA ISOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE Ru(II) CONTENDO LIGANTES (X-bipy) (X = -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, Cl, -OMe)," UFSCAR, 2004.
- [22] Z. Zhuang, J. Cheng, X. Wang, Y. Yin, G. Chen, B. Zhao, H. Zhang, and G. Zhang, "Spectroscopy of 4,4'-azopyridine by density functional theory and surface-enhanced Raman scattering," *J. Mol. Struct.*, vol. 794, pp. 77–82, 2006.
- [23] R. Horvath, M. G. Fraser, S. A. Cameron, A. G. Blackman, P. Wagner, L. O. David, and K. C. Gordon, "Synthesis, Characterization, and Photophysics of Oxadiazole- and Diphenylaniline-Substituted Re(I) and Cu(I) Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 52, pp. 1304–1317, 2013.
- [24] R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, and L. Mandolini, "The Bis-Barium Complex of a Butterfly Crown Ether as a Phototunable Supramolecular Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 2224–2227, 2003.
- [25] J. L. Rodríguez-Redondo, Á. Sastre-Santos, F. Fernández-Lázaro, D. Soares, G. C. Azzellini, B. Elliott, and L. Echegoyen, "Phthalocyanine-modulated isomerization behaviour of an azo-based photoswitch," *Chem. Commun.*, pp. 1265–1267, 2006.
- [26] Y. M. Riyad, S. Naumov, J. Griebel, C. Elsner, R. Hermann, K. R. Siefertmann, and B. Abel, "Optical switching of azophenol derivatives in solution and in polymer thin films: The role of chemical substitution and environment," *Am. J. Nano Res. Appl.*, vol. 2, pp. 39–52, 2014.
- [27] A. K. Mahapatra, S. Datta, S. Goswami, M. Mukherjee, A. K. Mukherjee, and

- A. Chakravorty, "Ruthenium Complexes of N,S- and C,N,S-Coordinating Azo Ligands: Synthesis, Reactions, and Structure," *Inorg. Chem.*, vol. 25, no. 10, pp. 1715–1721, 1986.
- [28] B. Mondal, M. G. Walawalkar, and G. K. Lahiri, "Ruthenium terpyridine complexes incorporating azo-imine based ancillary ligands. Synthesis, crystal structure, spectroelectro- chemical properties and solution reactivities," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 4209–4217, 2000.
- [29] T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai, and H. Nishihara, "Synthesis, Characterization, and Photochemical Properties of Azobenzene-Conjugated Ru(II) and Rh(III) Bis(Terpyridine) Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 40, pp. 4986–4995, 2001.
- [30] H. Nishihara, "Multi-Mode Molecular Switching Properties and Functions of Azo-Conjugated Metal Complexes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 77, pp. 407–428, 2004.
- [31] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, and M. Venturi, "Artificial molecular-level machines: Which energy to make them work?," *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 445–455, 2001.
- [32] K. Szaciłowski, "Digital information processing in molecular systems," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 9, pp. 3481–3548, 2008.
- [33] C. alexandra cuartas Domínguez, "Estudo das Propriedades Foto-Switch de Tríades Formadas por Complexos de Si(IV)-Ftalocianinas e Azobenzenos Substituídos," USP, 2013.
- [34] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, and G. Orlandi, "On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene: S₀, S₁, and T₁," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 3234–3243, 2004.
- [35] J. Griffiths, "II. Photochemistry of azobenzene and its derivatives," *Chem. Soc. Rev.*, 1972.
- [36] M. Kojima, S. Nebashi, K. Ogawa, and N. Kurita, "Effect of solvent on cis-to-trans isomerization of 4-hydroxyazobenzene aggregated through intermolecular hydrogen bonds," *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 18, no. 10, pp. 994–1000, 2005.
- [37] E. Merino and M. Ribagorda, "Control over molecular motion using the cis – trans photoisomerization of the azo group," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 8, pp. 1071–1090, 2012.
- [38] A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. De Cola, and F. Vögtle, "Toward photoswitchable dendritic hosts. Interaction between azobenzene-functionalized dendrimers and eosin," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 47, pp. 12187–12191, 1998.
- [39] G. T. Barnes, "Interfacial Science," *Oxford University Press*. 2005.
- [40] N. C. Maiti, S. Mazumdar, and N. Periasamy, "J- and H-aggregates of porphyrin-surfactant complexes: Time-Resolved fluorescence and other spectroscopic studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 97, pp. 1528–1538, 1998.
- [41] F. Wurthner, T. E. Kaiser, and C. R. Saha-Moller, "J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye

- materials," *Angew. Chemie Int.*, vol. 50, no. 15, pp. 3376–3410, 2011.
- [42] C. Peyratout and L. Daehne, "Aggregation of thiocyanine derivatives on polyelectrolytes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 13, pp. 3032–3039, 2002.
- [43] J. Pazinato, D. M. Hoffmeister, K. P. Naidek, E. Westphal, H. Gallardo, and H. Winnischofer, "Amphiphilic ruthenium bipyridine complex containing long-chain azopyridine group and the mechanism of electron transfer in Langmuir-Blodgett films," *Electrochim. Acta*, vol. 153, pp. 574–582, 2015.
- [44] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed. New York, 1999.
- [45] C. Martelli and T. D. Z. Atvars, "Espectroscopia Eletrônica de Emissão," *Chemkeys - Lib. para aprender*, pp. 1–7, 2002.
- [46] B. Ji, D. Deng, X. He, X. Fan, and G. Qu, "Three transition metal complexes constructed from a rigid 2,2'-bipyridine-3,3',6,6'-tetracarboxylic acid ligand: Syntheses, structures and their fluorescence properties," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 416, pp. 102–108, 2014.
- [47] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. a. Bignozzi, and M. Grätzel, "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 8, pp. 1613–1624, 2001.
- [48] M. . Nazeeruddin and M. Grätzel, "Separation of linkage isomers of trithiocyanato (4,4',4"-tricarboxy-2,2',6,2"-terpyridine)ruthenium(II) by pH-titration method and their application in nanocrystalline TiO₂-based solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 145, pp. 79–86, 2001.
- [49] K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, S. . . Gorelsky, A. B. P. Lever, and M. Gratzel, "Synthesis, spectroscopic and a ZINDO study of cis- and trans-(X₂)bis(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'bipyridine)ruthenium(II) complexes (X=Cl-, H₂O, NCS-)," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 208, pp. 213–225, 2000.
- [50] C. Houarner-Rassin, E. Blart, P. Buvat, and F. Odobel, "Improved efficiency of a thiophene linked ruthenium polypyridine complex for dry dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 186, pp. 135–142, 2007.
- [51] M. J. Ridd and F. R. Keene, "Mechanism of oxidation of an amine coordinated to ruthenium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 19, pp. 5733 – 5740, 1981.
- [52] N. E. Tokel and A. J. Bard, "Electrogenerated chemiluminescence. IX. Electrochemistry and emission from systems containing tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) dichloride," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 8, pp. 2862–2863, 1972.
- [53] F. M. Engelmann, P. Losco, H. Winnischofer, K. Araki, and H. E. Toma, "Synthesis, eletrochemistry, spectroscopy and photophysical properties of a series of meso-phenylpyridylporphyrins with one to four pyridyl rings coordinated to [Ru(bipy)₂Cl]⁺ groups," *J. Porphyrins Phthalocyanines*, vol. 6, pp. 33–42, 2002.
- [54] N. White, "Fluorescence techniques for drug delivery research: theory and practice," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 57, no. 1, pp. 17–42, 2005.

- [55] M. R. Camilo, "Compostos de metais de transições neuroativos: Investigações fotoquímicas, fotofísicas, físico-químicas e citotoxicidade para drogas neuroativas em fase III," UFSCAR, 2010.
- [56] J. E. B. Freitas, D. Lomonaco, G. Mele, and S. E. Mazzetto, "Luminescence quenching of $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ by ruthenium(II) tetrakisphosphite complexes with different phosphite ligands," *J. Lumin.*, vol. 129, no. 11, pp. 1260–1265, 2009.
- [57] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells.," *Nature*, vol. 499, pp. 316–319, 2013.
- [58] G. Wiethaus, "Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear," UFRGS, 2010.
- [59] A. B. M. S. Bassi, "Conceitos Fundamentais em Espectroscopia," *Chemkyes - Lib. para aprender*, pp. 1–14, 2001.
- [60] D. A. Turchetti, M. M. Nolasco, D. Szczerbowski, L. D. Carlos, and L. C. Akcelrud, "Light emission of a polyfluorene derivative containing complexed europium ions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 39, pp. 26238–26248, 2015.
- [61] M. D. P. T. Sotomayor, I. L. Dias, M. R. V Lanza, A. B. Moreira, and L. Kubota, "Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas," *Quim. Nova*, vol. 31, no. 7, pp. 1755–1774, 2008.
- [62] T. J. Meyer, "Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states," *Pure Appl. Chem.*, vol. 58, no. 9, pp. 1193–1206, 1986.
- [63] P. Innocenzi, H. Kozuka, and T. Yoko, "Fluorescence Properties of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ Complex Incorporated in Sol-Gel-Derived Silica Coating Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 13, pp. 2285–2291, 1997.
- [64] K. P. Naidek, D. M. Hoffmeister, J. Pazinato, E. Westphal, H. Gallardo, M. Nakamura, K. Araki, H. E. Toma, and H. Winnischofer, "Ruthenium acetate cluster amphiphiles and their langmuir-blodgett films for electrochromic switching devices," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 1150–1157, 2014.
- [65] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, and T. J. Meyer, "Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium," *Am. Chem. Soc.*, vol. 17, no. 12, pp. 3334–3341, 1978.
- [66] P. Liska, N. Vlachopoulos, M. K. Nazeeruddin, P. Comte, and M. Gratzel, "cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)-ruthenium(II) Sensitizes Wide Band Gap Oxide Semiconductors Very Efficiently over a Broad Spectral Range in the Visible," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, pp. 3686–3687, 1988.
- [67] W. H. Melhuish, "Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescent solute," *J. Phys. Chem.*, vol. 65, pp. 229–235, 1961.
- [68] J. N. Demas and G. A. Crosby, "The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 8, 1971.
- [69] W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification os Laboratory Chemicals*,

- 4th ed. Oxford, 2000.
- [70] S. H. Toma, "Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio," USP, 2007.
- [71] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A: Theory and applications in inorganic chemistry*, 6th ed. John Wiley e Sons, 2009.
- [72] T. P. da C. Neves, "COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) CONTENDO LIGANTES NITROGENADOS COMO FOTOSSENSIBILIZADORES EM CÉLULAS SOLARES," UNESP, 2008.
- [73] O. Sala, "I2 - Uma molécula didática," *Quim. Nova*, vol. 31, no. 4, pp. 914–920, 2008.
- [74] F. A. Carey, *Organic Chemistry*, 4th ed. McGraw-Hill Higher Education, 2000.
- [75] Y. Ducommun and A. E. Merbach, *Inorganic High Pressure Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- [76] A. B. P. Lever, "Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple To Generate a Ligand Electrochemical Series," *Inorg. Chem.*, vol. 29, no. 6, pp. 1271–1285, 1990.
- [77] T. Ishii, S. Tsuboi, G. Sakane, M. Yamashita, and B. K. Breedlove, "Universal spectrochemical series of six-coordinate octahedral metal complexes for modifying the ligand field splitting," *Dalt. Trans.*, pp. 680–687, 2008.
- [78] S. L. Queiroz and A. A. Batista, "Isomerismo Cis-Trans: De Werner aos nossos dias," *Quim. Nova*, vol. 21, no. 2, pp. 193–201, 1998.
- [79] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases," *Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, 1963.
- [80] D. De Souza, S. A. S. Machado, and L. A. Avaca, "Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos," *Quim. Nova*, vol. 26, no. 1, pp. 81–89, 2003.
- [81] G. A. Dufft, C. M., Heath, "Stepwise Ligand-Additivity Effects on Electrode Potentials and Charge-Transfer Spectra in Hexahalide, Mixed Halide/Nitrile, and Hexakis(nitrile) Complexes of Ruthenium(IV), -(III), and -(II)," *Inorg. Chem.*, vol. 30, no. 11, pp. 2528–2535, 1991.
- [82] C. M. Duff and G. A. Heath, "From [RuX₆] to [Ru(RCN)₆]: Synthesis of Mixed Halide-Nitrile Complexes of," *J. Braz. Chem. Soc.*, pp. 2401–2411, 1991.
- [83] K. P. Naidek, "Filmes finos baseados em complexos trinucleares de rutênio: Preparação, caracterização e confecção de dispositivos.," 2015.
- [84] D. M. Hoffmeister, "Complexos anfífilos de rutênio e seus filmes Langmuir-Blodgett," UFPR, 2015.
- [85] D. L. a. De Faria, L. G. C. Santos, and N. S. Gonçalves, "Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman," *Quim. Nova*, vol. 20, no. 3, pp. 319–323, 1997.
- [86] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, vol. 2. 2001.

- [87] H. J. Bolink, E. Baranoff, M. Clemente-León, E. Coronado, N. Lardiés, A. López-Muñoz, D. Repetto, and M. K. Nazeeruddin, "Dual-Emitting Langmuir–Blodgett Film-Based Organic Light-Emitting Diodes," *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 11461–11468, 2010.
- [88] J. García-Amorós and D. Velasco, "Recent advances towards azobenzene-based lightdriven real-time information-transmitting materials," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 8, pp. 1003–1017, 2012.
- [89] J. Garcia-Amorós, A. Sánchez-Ferrer, W. a Massad, S. Nonell, and D. Velasco, "Kinetic study of the fast thermal cis-to-trans isomerisation of para-, ortho- and polyhydroxyazobenzenes.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 40, pp. 13238–13242, 2010.
- [90] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. CRC Press, 2003.
- [91] M. F. G. Huila, N. Lukin, A. L. A. Parussulo, P. V. Oliveira, P. K. Kyohara, K. Araki, and H. E. Toma, "Unraveling the mysterious role of palladium in feigl bis (dimethylglyoximate)nickel(II) spot tests by means of confocal raman microscopy," *Anal. Chem.*, vol. 84, pp. 3067–3069, 2012.
- [92] M. F. G. Huila, "Xerogel de pentóxido de vanádio: novas abordagens na caracterização e aplicações," USP, 2013.
- [93] E. R. Souza and F. A. Sigoli, "Princípios Fundamentais e Modelos de Transferência de Energia Inter e Intramolecular," *Quim. Nova*, vol. 35, no. 9, pp. 1841–1847, 2012.