

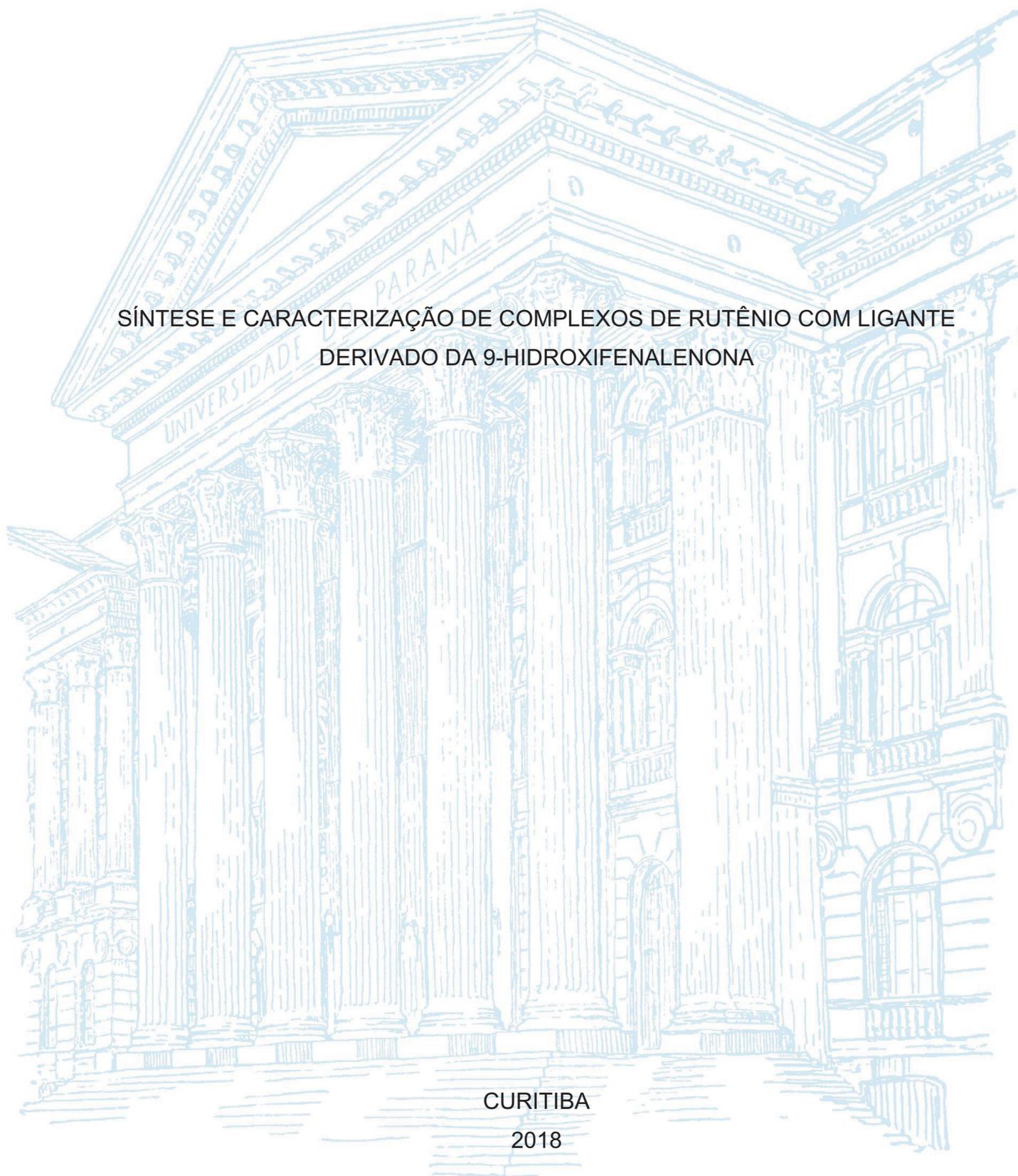
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ISIS MANI WAHL GODOY

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTE
DERIVADO DA 9-HIDROXIFENALENONA

CURITIBA

2018



ISIS MANI WAHL GODOY

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTE
DERIVADO DA 9-HIDROXIFENALENONA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

Coorientador: Prof. Dr. Eduard Westphal

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

G589s

Godoy, Isis Mani Wahl

Síntese e caracterização de complexos de rutênio com ligante derivado da 9-hidroxifenalenona / Isis Mani Wahl Godoy. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Herbert Winnischofer. Coorientador: Eduard Westphal.

1. Rutênio. 2. Ácido esteárico. 3. Filmes finos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Winnischofer, Herbert. III. Westphal, Eduard. IV. Título.

CDD: 546.632

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTE
DERIVADO DA 9-HIDROXIFENALENONA**

por

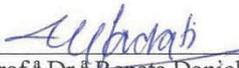
ISIS MANI WAHL GODOY

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

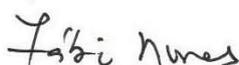
Orientador:



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



Prof.ª Dr.ª Renata Danielle Adati
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de setembro de 2018.

*Dedico este trabalho ao amor da minha vida,
Tiago Leyser da Costa Gouveia,
por todo carinho, dedicação,
companheirismo e pela paciência infinita.*

*Também à minha mãe, Imara, por pavimentar
o caminho para que eu pudesse chegar até aqui.*

Em memória de minha amada amiga

Mariana Tavares Peres Gracelli...

(1991-2015)

*...você se foi, deixando uma saudade incalculável,
mas também deixou memórias de carinho e
a gratidão por ter feito parte da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Herbert Winnischofer pelos vários anos de orientação e ensinamentos desde a iniciação científica. Por sua calma, por me ensinar a ser independente, por me ensinar a sempre questionar, e por ser a principal influência na minha formação como cientista. Também agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Eduard Westphal pela excepcional dedicação, atenção e paciência em meu aprendizado e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Nunes por acompanhar o presente trabalho através da correção do projeto e relatório anual, pelas contribuições na banca de qualificação, por aceitar participar da banca de defesa deste trabalho e pelo interesse constante em meu progresso durante todo este processo.

Ao Prof. Dr. Marcio Peres pelas contribuições na qualificação e à Profa. Dra. Renata Adati pela participação na banca de defesa deste trabalho.

Agradeço ao Tiago, meu amor, companheiro e melhor amigo. Por nunca me deixar desistir, por me dar forças para seguir em frente, por me apoiar incondicionalmente, por toda ajuda, direta e indireta, no desenvolvimento deste trabalho e por me ajudar a crescer como cientista. Por permanecer sempre ao meu lado mesmo nos dias mais nebulosos e me mostrar o significado da felicidade.

Agradeço imensamente à minha mãe, Imara, pelos enormes sacrifícios feitos para que eu pudesse chegar até aqui. Por sempre priorizar meus estudos acima de qualquer coisa. Por dar o melhor de si mesmo estando longe. Agradeço às minhas irmãs e irmãos: especialmente à minha irmã Mariã pelo carinho, amor e dedicação ao longo dos anos, por estar comigo durante os momentos mais difíceis, por ser uma segunda mãe para mim. À minha irmã Maíra por me sempre me apoiar e acreditar em mim. Ao meu irmão de coração Felipe com quem eu sempre posso contar. Aos meus irmãos Dyogo e Syrus. Aos meus sobrinhos, Caio, Leila, Melissa e Pedro por me inspirarem a ser um exemplo e cada vez uma pessoa melhor.

A família do Tiago, que nos últimos anos se tornou minha família, me recebendo de braços abertos, em especial à minha sogra Helga.

Aos meus amigos mais queridos Gabi, Will, Frango (Fábio) e Ed, por mais de uma década de amizade. Por mais que nossas vidas tomem caminhos diferentes, sempre que nos encontramos me sinto em casa. Obrigado por serem minha família e estarem comigo nos momentos mais difíceis e mais felizes.

Aos amigos Laís, Rodrigo, Cinthia e Jorge pela enorme amizade que supera a distância. Pelo companheirismo durante o intercâmbio que perduram até hoje. Por saber que encontrei amigos para vida.

Aos amigos Arthur, Carol, Thomas, Gustavo e Nou pela amizade que perdura desde a graduação, sem a qual meu caminho para me tornar química certamente não teria tantas risadas e cervejas. Por me ensinarem a não levar a vida tão a sério. Pelos anos de muito trabalho (e festa) no Centro Acadêmico.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Bioinorgânica, especialmente a Mayara, Carolzinha e Marcelo, por toda a ajuda, palavras de motivação, pela amizade, risadas e por aguentarem minhas reclamações em dias ruins.

Aos amigos e colegas de grupo. Especialmente, à Jaqueline e aos Marcos por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho, pelos momentos de descontração, companheirismo e pela amizade. Também agradeço a Elizangela pelas discussões e pela ajuda no desenvolvimento do meu trabalho, pelo treinamento na cuba, pelas medidas de IRRAS, e todos os outros momentos de apoio e suporte. Agradeço também ao Leonardo por toda a ajuda e contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de síntese orgânica da UTFPR, especialmente ao Etor e ao Wilson pela paciência em me ajudarem nos meus primeiros passos no laboratório síntese orgânica.

A Francielli Souza pelas estruturas de Raios X de monocristal, pela paciência e dedicação em seu trabalho. Também agradeço ao Dr. David L. Hughes pelas contribuições na resolução das estruturas de Raios X de monocristal.

Agradeço à todos os professores da Universidade Federal do Paraná que contribuíram com a minha formação desde de a graduação até este momento. Também agradeço aos meus professores da DePaul University, em especial ao Prof. Dr. Kyle Grice, pelos poucos mais preciosos meses de orientação, por seu interesse e contribuições em minha trajetória acadêmica.

A todos os funcionários do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, e também do Programa de Pós-Graduação em Química da UTFPR. Ao CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas durante a iniciação científica e no mestrado.

A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas o quê? É preciso ter perseverança e especialmente confiança em si mesmo. Devemos acreditar que somos bons em alguma coisa e que isso deve ser alcançado a todo custo.

Marie Curie

*The greatest enemy of knowledge is not ignorance,
it is the illusion of knowledge.*

Stephen Hawking

RESUMO

No presente trabalho é apresentada a síntese e caracterização de um novo derivado da 9-hidroxifenalenona e a coordenação desse ligante aos complexos derivados de η^6 -arenorutênio(II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio. O novo ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L) foi sintetizado com sucesso e caracterizado por espectroscopias de RMN de ^1H , ^{13}C e HMBC, FTIR, UV-vis e espectrometria de massa, os quais confirmaram a pureza e a estrutura proposta. O ligante L também foi estudado por voltametria cíclica e por espectroeletrólise UV-vis, na qual apresentou um processo eletroquímico reversível. Os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ foram sintetizados a partir da reação entre L e os respectivos precursores de rutênio. A caracterização estrutural dos complexos obtidos foi realizada por DRX de monocristal e espectroscopia de RMN de ^1H . No caso do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, foi também feita a espectrometria de massa de alta resolução. Para auxiliar nos estudos espectroscópicos de UV-vis e FTIR, voltametria cíclica e espectroeletrólise UV-vis, cálculos teóricos de DFT foram realizados para a determinação dos orbitais moleculares de L e de ambos os complexos. O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ apresentou 4 processos eletroquímicos, sendo três reversíveis e um irreversível. Já o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ apresentou quatro processos eletroquímicos irreversíveis. Por fim o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ foi utilizado na confecção de filmes mistos de Langmuir e Langmuir-Blodgett com ácido esteárico. Os filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ apresentaram baixa área molecular indicando uma alta compactação dos filmes. Além disso, os filmes apresentaram efeito de histerese no ensaio de compressão-descompressão. Os filmes LB foram caracterizados por espectroscopia IRRAS, a qual indicou que o ácido esteárico se encontra em uma orientação próxima ao plano do substrato. Medidas de espectroscopia UV-vis mostraram pouca interação entre os cromóforos. Por fim, os filmes também foram estudados por voltametria cíclica e mostraram um processo eletroquímico reversível atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$.

Palavras-chave: Complexos de rutênio. 9-hidroxifenalenona. Filmes de Langmuir-Blodgett. Ácido esteárico.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of a new ligand derived from the 9-hydroxyphenalenone molecule and its association with metal complexes derived from η^6 -areneruthenium(II) and 2,2'-bisbipyridineruthenium. The new ligand named 9-hydroxi-1-oxo-1*H*-phenalen-5-methyl carboxialte (L) was successfully synthesized and characterized via ^1H , ^{13}C and HMBC NMR, FTIR, UV-visible spectroscopies and mass spectrometry, which confirmed its purity and structure. Cyclic voltammetry and UV-visible spectroelectrochemical studies were also performed with the ligand L, where a single reversible electrochemical process was observed. The complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ were synthesized from the reaction between L and the metal precursors. The structural characterization of the obtained complexes was made by single crystal X-ray diffraction, as well as by ^1H NMR spectroscopy. For the complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, high resolution mass spectrometry was also made. In order to support the spectroscopy and electrochemistry studies, DFT calculations were performed to obtain the molecular orbitals of L and both ruthenium complexes obtained. The $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ complex presented four electrochemical processes of which three are reversible and one irreversible. The $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ complex showed four irreversible processes. Also, the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ complexes were used mixed with stearic acid in the confection of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. The films $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ and $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ presented low molecular area, indicative of a high compaction of the films. Furthermore, the films presented hysteresis effects in the compression-decompression assay. The LB films were characterized by means of IRRAS spectroscopy, which indicated that the stearic acid is found to be in an orientation close to the substrate plane. UV-visible spectroscopic measurements showed little interaction between the chromophores. Lastly, the films were studied by cyclic voltammetry and showed a single electrochemical process attributed to the $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ pair.

Keywords: Ruthenium complex. 9-hidroxyphenalenone. Langmir-Blodgett films. Stearic acid.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Rota sintética do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1H-fenalen-5-carboxilato de metila (L).	47
Esquema 2 - Rota sintética do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$	50
Esquema 3 – Rota sintética do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$	51
Esquema 4 – Rota sintética da 9-hidroxifenalenona	53
Esquema 5 - Mecanismo de reação proposto para a síntese do ligante L. A caixa em azul destaca o intermediário VI	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Isômeros comuns da bipyridina.	24
Figura 2 – Estrutura dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$	25
Figura 3 – Diagrama simplificado de orbital molecular para complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$	26
Figura 4 – Estrutura do complexo $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$	27
Figura 5 - Estrutura genérica para um complexo de rutênio do tipo piano-stool.	28
Figura 6 - Diagrama simplificado dos orbitais para as três espécies redox possíveis de PLY. Adaptado de: Mukherjee, Sal e Mandal. ³⁷	29
Figura 7 - Estrutura da 9-hidroxifenalenona.	30
Figura 8 – Representação de uma monocamada molecular	32
Figura 9 – Primeira isoterma de pressão-área publicada por Agnes Pockels. Reproduzido de Ref. ⁵⁶	33
Figura 10 – Representação de uma cuba de Langmuir-Blodgett. Adaptado de ref. ⁵⁷	34
Figura 11 – Isoterma de pressão de superfície pela área molecular para o ácido esteárico e representação do arranjo das moléculas em diferentes fases.	35
Figura 12 – Representação dos tipos de deposição de filmes LB	36
Figura 13 – Estrutura do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1H-fenalen-5-carboxilato de metila (L) e dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$	38
Figura 14 – Estrutura do ligante L.	52
Figura 15 – Espectro de massa de alta resolução do intermediário 5-cinamoila-6-hidroxi-2-naftoato de metila (IV) operando em campo negativo (a) e em campo positivo (b).....	54
Figura 16 – Espectro de massa de alta resolução do ligante L operando em campo positivo (+MS).	57
Figura 17 – Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do ligante L em $\text{DMSO-}d_6$. *TMS, ** $\text{DMSO-}d_6$ ***água.....	58
Figura 18 – Mapa de potencial eletrostático do ligante L.	59
Figura 19 – RMN de ^{13}C do ligante L em CDCl_3 . * CDCl_3	59
Figura 20 – Espectro de RMN de 2D do tipo HMBC (400 MHz) em CDCl_3	60
Figura 21 – Espectro de FTIR experimental (preto) e calculado (azul) do ligante L.	61
Figura 22 – Orbitais moleculares do ligante L.	63

Figura 23 – Orbitais moleculares do ligante L reduzido (L^{\bullet}).....	64
Figura 24 – Espectro de absorção do ligante L em diclorometano, 2×10^{-5} mol.L ⁻¹	65
Figura 25 – Voltamograma cíclico do ligante L em DMF.....	66
Figura 26 – Gráfico de $ ip $ vs $v^{1/2}$ para o processo de redução do ligante L.	67
Figura 27 – Espectroeletróquímica UV-vis do ligante L em DMF. Espectro inicial em azul e final em vermelho.	69
Figura 28 – Estrutura do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$	70
Figura 29 – Estrutura ORTEP do monocristal do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ com 50% de probabilidade de elipsoide.....	71
Figura 30 – Representação da interação intermoleculares do tipo π - stacking entre os anéis do ligante L no complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$	72
Figura 31 – Espectro de RMN de ¹ H (200 MHz) do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ em CDCl ₃	73
Figura 32 – Espectro de FTIR do ligante L, do precursor $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2\}$ e do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ experimental (a) e teórico (b).	74
Figura 33 – Orbitais moleculares do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$	76
Figura 34 – Espectro de absorção do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ e $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2\}$ em DMSO e ligante L em diclorometano (a). Espectro de absorção do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ em Acetonitrila (b).	77
Figura 35 – Voltamograma cíclico do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ em acetonitrila na velocidade de 100 mV.s ⁻¹ com 1º ciclo (preto) e 2º ciclo (vermelho).....	78
Figura 36 – Estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$	81
Figura 37 – Estrutura ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ com probabilidade elipsoide de 30%.	82
Figura 38 – Espectro de massa de alta resolução do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ operando em campo positivo (+MS).....	84
Figura 39 – Espectro de RMN de ¹ H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em DMSO- <i>d</i> ₆	85
Figura 40 – Espectro vibracional de FTIR do ligante L, do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ obtidos experimentalmente (a) e espectro do complexo calculado (azul) (b).....	87
Figura 41 – Orbitais moleculares para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$	88
Figura 42 – Orbitais moleculares para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$	89

Figura 43 – Espectro de absorção no UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ em solução de acetonitrila e do ligante L em diclorometano.	90
Figura 44 – Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ obtida a partir da solução em acetonitrila (a) e em DMF (b) na velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, primeiro ciclo.	92
Figura 45 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, na janela de potencial de $0,40 \text{ V}$ à $1,30 \text{ V}$, obtida a partir da solução a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em acetonitrila, nas velocidades de $200, 100, 50, 20$ e $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	95
Figura 46 - Gráfico de $ ip $ vs $v^{1/2}$ para o processo de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$	96
Figura 47 - Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, na janela de potencial de $-0,75 \text{ V}$ à $-1,55$, obtida a partir da solução a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em acetonitrila, nas velocidades de $200, 100, 50, 20$ e $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	98
Figura 48 - Gráfico de $ ip $ vs $v^{1/2}$ para o processo de redução dos ligante $1(\text{bpy})^{0/-}$ (a) $2(\text{bpy})^{0/-}$ (b) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$	99
Figura 49 - Espectroeletróquímica UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em acetonitrila na janela de $0,54 \text{ V}$ à $1,24 \text{ V}$ vs EPH.	100
Figura 50 - Espectroeletróquímica UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em acetonitrila na janela de $0,94 \text{ V}$ à $2,40 \text{ V}$ vs EPH.	100
Figura 51 - Espectroeletróquímica UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em DMF na janela de $-0,75 \text{ V}$ à $-1,51 \text{ V}$ vs EPH.	101
Figura 52 - Mapa de potencial eletrostático para o íon estearato e para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$	102
Figura 53 - Isotermas de pressão superficial pela área molecular para os filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ com variação dos volumes de solução (a e c) e velocidade de compressão de barreira (b e d).	103
Figura 54 – Isotermas dos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ com adição de $50 \mu\text{L}$ de solução e comprimindo o filme com uma velocidade de $100 \text{ cm}^2\text{min}^{-1}$	104
Figura 55 – Ensaio de estabilidade para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).	106
Figura 56 – Ensaio de compressão-descompressão para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).	107

Figura 57 – Esquema simplificado da análise por IRRAS. Imagem reproduzida de ref. ¹⁰¹	108
Figura 58 – Espectro de FTIR de pó do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ (I) e ácido esteárico (II). Espectro de IRRAS dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b) sem polarização (III) com polarização em $-s$ e (IV) com polarização em $-p$ (IV).	109
Figura 59 - Espectroscopia UV-vis dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b) em substrato de quartzo e espectro dos complexos em solução de acetonitrila.	110
Figura 60 – Voltamogramas cíclicos dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).	111
Figura 61 – Gráfico de gráfico de $ i_p $ vs v para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições para os estudos das isotermas de pressão de superfície vs a área molecular dos filmes de Langmuir.....	45
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $L^{0/-}$ do ligante L, vs EPH.....	66
Tabela 3 - Processos redox em ligantes policíclicos	68
Tabela 4 - Comprimentos e ângulos de ligação selecionados experimentais e teóricos para o complexo $[(\eta^6-C_6H_6)RuLCl]$	71
Tabela 5 – Contribuição para os orbitais do complexo $[(\eta^6-C_6H_6)RuLCl]$	76
Tabela 6 - Transições do espectro de absorção de $[(\eta^6-C_6H_6)RuLCl]$ calculadas por TD-DFT	78
Tabela 7 - Valores selecionados de comprimento de ligação do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$	83
Tabela 8 – Contribuições orbitais do complexo $[Ru^{II}(bpy)_2L]^+$	89
Tabela 9 – Contribuições orbitais para o complexo oxidado $[Ru(bpy)_2L]^{2+}$	90
Tabela 10 – Transições do espectro de absorção do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$ calculadas por TD-DFT	92
Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $Ru^{III/II}$ do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$ vs EPH em acetonitrila.	95
Tabela 12 – Processos redox em complexos de rutênio bipyridínicos.	97
Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $1(bpy)^{0/-}$ do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$ vs EPH	98
Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $2(bpy)^{0/-}$ do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$ vs EPH	98
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para os filmes $[Ru^{II}(bpy)_2L]$ -SA e $[Ru^{III}(bpy)_2L]$ -SA vs EPH.	112
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $1(bpy)^{0/-}$ do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$ vs EPH em acetonitrila	141
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $Ru^{III/II}$ do complexo $[Ru(bpy)_2L]PF_6$, vs EPH em DMF	141

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

bpy – Bipyridina

CDCl₃ – Clorofórmio deuterado

DMF – *N,N*-Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DOMO – Orbital molecular ocupado por dois elétrons, do inglês *Doubly Occupied Molecular Orbital*

$E_{1/2}$ – Potencial de meia-onda

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor, do inglês *fluorinedoped tin oxide*

HMBC – Tipo de Ressonância Magnética Nuclear em 2D, do inglês *Heteronuclear Multiple Bond Coherence*

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

IRRAS – Espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho, do inglês *Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy*

L – Ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenaleno-5-carboxilato de metila

LB – Langmuir-Blodgett

LMCT – Transferência de carga do ligante para o metal, do inglês *Ligand to Metal Charge Transfer*

LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MC – Transição centrada no metal, do inglês *Metal Centered*

MLCT – Transferência de carga do metal para o ligante, do inglês *Metal to Ligand Charge Transfer*

OM – Orbital Molecular

RMN de ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN de ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SA – Ácido esteárico, do inglês *stearic acid*

SOMO – Orbital molecular ocupado por um único elétron, do inglês *Singly Occupied Molecular Orbital*

TBACIO₄ – Perclorato de tetrabutilamônio

UV-vis – Ultravioleta Visível

δ – Deslocamento químico (RMN)

ΔE_p – Separação entre os potenciais de pico catódico e anódico

ε – Coeficiente de absorvidade molar

Sumário

CAPITULO 1	23
1. INTRODUÇÃO	23
1.1. COMPLEXOS DE RUTÊNIO	24
1.1.1. Complexos de bipyridina rutênio	24
1.1.2. Complexos de areno rutênio.....	27
1.2. LIGANTES DERIVADOS DO FENALENO E A 9-HIDROXIFENALENONA.	29
1.3. FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT.....	32
1.4. PROPOSTA DE ESTUDO	37
1.5. OBJETIVOS	39
1.5.1. Objetivo Geral.....	39
1.5.2. Objetivos Específicos	39
CAPITULO 2	40
2. MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1. REAGENTES E SOLVENTES	40
2.2. ANÁLISE INSTRUMENTAL	40
2.2.1. Difração de Raios X de Monocristal (DRX).....	40
2.2.2. Espectrometria de Massas	40
2.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN) .	41
2.2.4. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	41
2.2.5. Espectroscopia de Reflexão-Absorção na Região do Infravermelho (IRRAS)	41
2.2.6. Voltametria Cíclica.....	41
2.2.7. Espectroeletróquímica no UV-vis.....	42
2.2.8. Ponto de fusão	42
2.3. CALCULOS TEÓRICOS	43
2.4. CONFECÇÃO DOS FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT ..	44

2.5.	EXPERIMENTAL.....	47
2.5.1.	Síntese do 9-hidroxi-1-oxo-1 <i>H</i> -fenalen-5-carboxilato de metila (L).....	47
2.5.2.	Síntese do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$	50
2.5.3.	Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$	51
	CAPITULO 3	52
3.	O LIGANTE L	52
3.1.	MECANISMO DE REAÇÃO	53
3.2.	ESPECTROMETRIA DE MASSA	57
3.3.	RMN de ^1H , ^{13}C e RMN 2D HMBC.....	57
3.4.	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL FTIR	61
3.5.	ORBITAIS MOLECULARES	62
3.6.	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.....	64
3.7.	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	66
3.8.	ESPECTROELETROQUÍMICA NO UV-VIS.....	69
	CAPITULO 4	70
4.	O COMPLEXO $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}]$	70
4.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL	71
4.2.	ESPECTROSCOPIA RMN DE ^1H	73
4.3.	ESPECTROSCOPIA FTIR.....	74
4.4.	ORBITAIS MOLECULARES	75
4.5.	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	77
4.6.	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	78
	CAPITULO 5	81
5.	O COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$	81
5.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL	82
5.2.	ESPECTROMETRIA DE MASSA	84
5.3.	ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^1H	85

5.4.	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL FTIR	86
5.5.	ORBITAIS MOLECULARES	87
5.6.	ESPECTROSCOPIA UV-vis	90
5.7.	VOLTAMETRIA DO COMPLEXO	92
5.7.1.	Atribuição dos processos eletroquímicos	93
5.7.2.	O par redox Ru ^{III/II}	94
5.7.3.	O par redox (bpy) ^{0/-}	97
5.8.	ESPECTROELETROQUÍMICA UV-vis	99
5.9.	FILMES MISTOS DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT	101
5.9.1.	Isoterma de pressão superficial pela área molecular.....	102
5.9.2.	Ensaio de Estabilidade	105
5.9.3.	Ensaio de Ciclos de Compressão-Descompressão.....	106
5.10.	ESPECTROSCOPIA DE IRRAS	107
5.11.	ESPECTROSCOPIA UV-vis	110
5.12.	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	111
	CONCLUSÕES	114
	REFERÊNCIAS.....	117
	ANEXO 1 – CÁLCULOS TEÓRICO	128
	ANEXO 2 - DADOS CRISTALOGRAFICOS	132
	APENDICE.....	141

CAPITULO 1

1. INTRODUÇÃO

A química de coordenação é uma importante área da química, que se preocupa em entender as interações metal-ligante. Os fundamentos da área foram primeiramente estabelecidos por volta de 1893 pelo químico suíço Alfred Werner, considerado até hoje o pai da química de coordenação (inorgânica moderna).^{1,2} Desde então, uma vasta quantidade de trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando praticamente todos os metais da tabela periódica combinados com uma diversidade de ligantes. A seleção dos centros metálicos e a combinação com ligantes é o ponto crucial para modelar as propriedades dos complexos e assim desenvolver as aplicabilidades de novos materiais.

Dentre os compostos de coordenação, destacam-se os complexos de rutênio, que nas últimas décadas ajudaram a estabelecer um melhor entendimento das reações de transferência eletrônica. Esse entendimento veio principalmente com os trabalhos de Taube, dentre eles um que se destacou foi o de Creutz e Taube (1969) sobre transferência eletrônica utilizando o complexo de rutênio de valência mista $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$, pz = pirazina.³ Outros estudos desenvolvidos por Taube focaram na investigação de mecanismos das reações inorgânicas e o papel da retroligação- π nos complexos de metais de transição. Esses estudos levaram a um maior entendimento sobre a química do rutênio, até então pouco conhecida, e impulsionaram fortemente o avanço de pesquisas na área.^{4,5}

A chave para o grande avanço nas pesquisas relacionadas com a química de rutênio é a habilidade deste metal em permitir diversos estados de oxidação (de -II a +VIII), sendo os estados II, III e IV os mais comumente encontrados. Essa característica faz com que seja possível associá-lo com diversos ligantes,⁶ modelar suas propriedades e, conseqüentemente, encontrar diversas aplicações que vão desde uso em catálise,^{7,8} sensores,^{9,10} e eletrodos,¹¹ até aplicações na área biológica¹² e medicinal.⁸

1.1. COMPLEXOS DE RUTÊNIO

1.1.1. Complexos de bipyridina rutênio

Desde sua descoberta no final do século dezenove, os ligantes bipyridínicos vêm sendo extensivamente estudados e usados na complexação de íons metálicos. As bipyridinas possuem fórmula geral $(C_5H_4N)_2$ e consistem de dois anéis piridínicos conectados por uma ligação covalente carbono-carbono que podem apresentar seis diferentes isômeros (Figura 1).¹³ Esses ligantes são frequentemente moléculas incolores que possuem orbitais σ -doadores localizados nos átomos de nitrogênio e orbitais π -doadores e π^* -aceitadores deslocalizados nos anéis aromáticos.

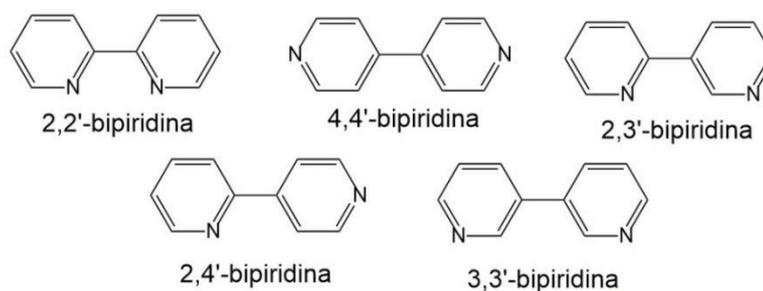


Figura 1- Isômeros comuns da bipyridina.

O isômero mais amplamente estudado é o 2,2'-bipyridina que tipicamente se liga ao centro metálico através de seus dois nitrogênios na forma de um ligante quelato. O isômero simétrico 4,4'-bipyridina é encontrado em complexos como ligante ponte, sendo assim explorado na construção de polímeros de coordenação. Já os isômeros 2,3'-bipyridinas, 3,3'-bipyridinas e 2,4'-bipyridinas são menos comuns e usualmente se ligam a centros metálicos como ligantes monodentados através de seus nitrogênios, entretanto alguns relatos desses ligantes agindo como ligantes-ponte também são encontrados.^{13,14}

Dentre os complexos com ligantes polipiridínicos, os complexos de rutênio estão, sem dúvida, entre os mais explorados. Nos últimos 50 anos, complexos de rutênio polipiridínicos foram intensamente investigados devido a suas propriedades eletroquímicas, fotofísicas e fotoquímicas bem definidas. É possível encontrar na literatura trabalhos que exploraram essas propriedades para diversas aplicações como, células solares, biossensores, eletrodos modificados, displays, etc.¹⁵ Nesse cenário, os complexos $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ (Figura 2) foram extensivamente estudados por serem considerados sistemas modelo. O complexo $[Ru(bpy)_2Cl_2]$

também é bastante usado como precursor na obtenção de diversos complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2]$.

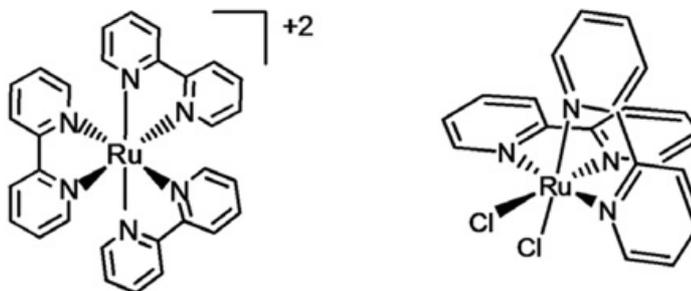


Figura 2 - Estrutura dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$.

No que diz respeito a estudos fotoquímicos, os complexos polipiridínicos de Ru(II) são a classe de complexos de metais de transição que foram mais profundamente investigados.^{16,17} Para explicar seu comportamento, é preciso primeiramente entender o espectro de absorção eletrônica desses complexos. O espectro dos complexos de rutênio polipiridínicos é dominado por bandas de transferência de carga dos orbitais $d\pi$ do metal para o π^* do ligante (MLCT) na região do visível. Além disso, bandas de transição interna do ligante $\pi-\pi^*$ (LC), e centrados no metal (MC), também são observadas. Para complexos de polipiridina Ru(II) de simetria octaédrica, essas transições são mostradas no diagrama orbital molecular simplificado na Figura 3a abaixo. Em grande parte complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$, onde LL = ligante bidentado polipiridínico, como o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, esse diagrama se modifica: por possuir simetria D_3 , as transições MLCT se desdobram sendo que os orbitais HOMO ($\pi_{M a_1}(d)$ e $\pi_{M e}(d)$) são de caráter do metal e os orbitais LUMO ($\pi_{L a_2}^*(\Psi)$ e $\pi_{L e}^*(\Psi)$) possuem caráter do ligante (Figura 3b).¹⁶

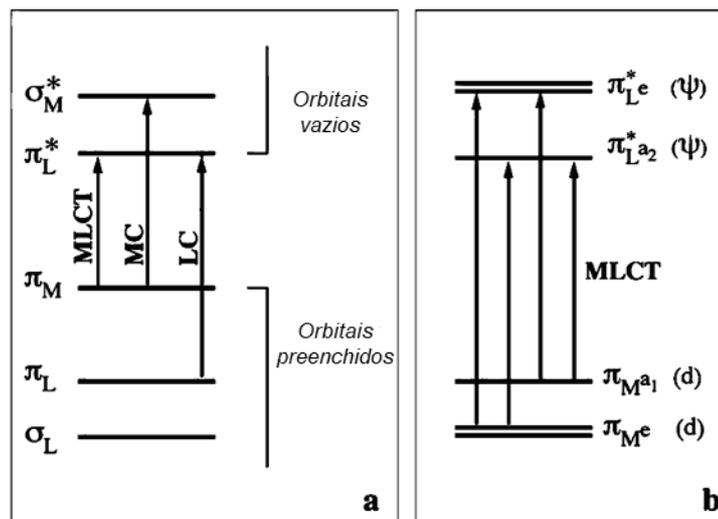


Figura 3 - Diagrama simplificado de orbital molecular para complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$. a) Diagrama para complexos de polipiridina Ru (II) em simetria octaédrica mostrando os três tipos de transições eletrônicas ocorrendo em baixas energias. b) Representação detalhada da transição do MLCT na simetria D_3 .

A síntese do complexo modelo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ foi relatada pela primeira vez por Burstall em 1936, mas sua luminescência só foi observada em 1959 por Paris e Brandt.¹⁸ O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é fortemente emissivo em soluções em temperatura ambiente ($\tau \sim 1 \mu\text{s}$). Em 1971, Demas e Crosby atribuíram a luminescência do $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à transição, proibida por spin, de um estado tripleto de transferência de carga do metal-ligante ($^3\text{MLCT}$) para o estado fundamental $^1A_1(t_{2g}^6)$.¹⁹

Complexos de rutênio polipiridinico também têm sido largamente estudados para a construção de células fotoeletroquímicas. No final da década de 1970, a aplicação de complexo bipyridinicos de rutênio para separação fotoinduzida da água (*Water splitting*) tornou-se uma área muito ativa de pesquisa. Pesquisadores perceberam que termodinamicamente tal processo deveria ser possível e assim o interesse na aplicação desses complexos na conversão e armazenamento de energia solar teve uma grande expansão. Durante os anos 1980, milhares de novos compostos foram relatados com o objetivo de melhorar a fotoestabilidade e as propriedades de transferência de elétrons dos compostos. Em 1991 Graetzel (ou Grätzel) e colaboradores desenvolveram células fotovoltaicas baseadas em superfícies nanocristalinas de TiO_2 modificadas com monocamadas adsorvidas de complexos de rutênio.¹⁵

1.1.2. Complexos de areno rutênio

Uma classe de complexos de rutênio que merece especial destaque, e têm sido alvo de estudos do grupo, são os organometálicos contendo o ligante η^6 -areno. A química desses complexos ganhou força a partir dos anos 1960 com a descoberta do complexo binuclear de η^6 -arenorutênio com pontes cloreto, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (Figura 4), por Winkhaus e Singer que inicialmente atribuíram uma estrutura polimérica ao composto. A estrutura correta do dímero só foi proposta anos mais tarde por Zelonka e Baird, e por Bennett e Smith.¹² Ainda apenas recentemente, em 2005, a estrutura desse dímero foi confirmada por difração de raios X de monocristal.^{20,21}

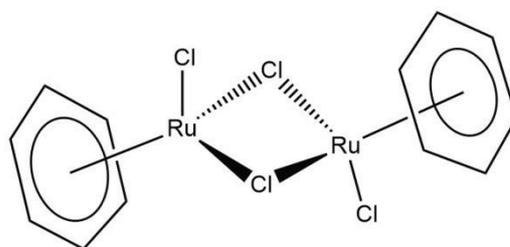


Figura 4 - Estrutura do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$.

O $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ é o principal precursor para formação de complexos de η^6 -arenorutênio(II),¹² isso por causa da relativa labilidade encontrada na ligação Ru-Cl que permite a fácil substituição por ligantes de interesse. Essa característica é atribuída a propriedade σ -doadora e π -aceitadora do ligante areno que labiliza a ligação oposta. A rota sintética adotada atualmente para a síntese desse importante precursor é bastante simples e consiste na redução do RuCl_3 por um ciclodieno o que leva a rendimentos da ordem de 85%.²²

Dentro da grande família de complexos de η^6 -arenorutênio, os complexos do tipo *piano-stool* (banco de piano devido a sua forma) são inegavelmente os mais estudados.²³ Esses complexos, muitas vezes também chamados de half-sandwich (meio sanduíche), são derivados de η^6 -arenorutênio(II) e abrangem uma vasta gama de complexos com estrutura pseudo-octaédrica onde três posições de coordenação são ocupadas pela ligação η^6 do centro metálico com o anel aromático e as outras três posições podem ser ocupadas por uma variedade de ligantes (Figura 5).^{12,24,25}

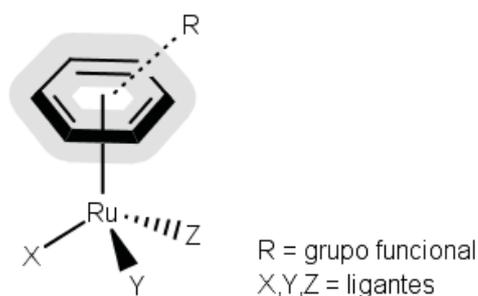


Figura 5 - Estrutura genérica para um complexo de rutênio do tipo piano-stool.

O ligante π -aromático nos complexos de η^6 -arenorutênio(II) tem a função de estabilizar e proteger o centro metálico, evitando a oxidação de Ru(II) a Ru(III).²³ Além disso, o anel aromático confere hidrofobicidade ao complexo, o que é bastante explorado para a criação de moléculas anfífilas com aplicações biológicas e na química supramolecular.¹² Outra característica importante dos complexos de η^6 -arenorutênio(II) é a possibilidade de modular as propriedades dos complexos através da escolha dos grupos X, Y e Z. Esses ligantes podem ser monodentados, bidentados ou tridentados. São reportados na literatura principalmente complexos onde a posição Z é ocupada por um ligante aniônico (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , etc) e as posições XY são ocupadas por ligantes doadores bidentados de nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre, principalmente em arranjos N,N⁻; N,P⁻; P,P⁻; N,S⁻; N,O⁻ e O,O⁻.^{12,26}

No que diz respeito às aplicações, os complexos derivados de η^6 -arenorutênio(II) são explorados principalmente na área biológica e de catálise.

Como catalisadores, os complexos derivados de η^6 -arenorutênio são bastante versáteis sendo utilizados em diversas reações orgânicas como^{12,26}: hidrogenação de alcenos²⁷, hidrogenação por transferência assimétrica de iminas e cetonas²⁸, metátese de olefinas²⁹, hidratação de organonitrilas³⁰ e alcinos³¹, oxidação de álcoois⁷ e reações Diels-Alder³².

Já na química medicinal, os complexos de arenorutênio(II) vêm sendo estudados como possíveis agentes antitumorais, como uma alternativa aos clássicos complexos de platina.³³⁻³⁵ Neste sentido, uma classe importante destes complexos são chamados RAPTAs, de fórmula geral $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{Cl}_2(\text{pta})]$, pta= 1,3,5-triazina-7-fosfodamantono.³³ Os complexos desse grupo diferenciam-se entre si pela

substituição de grupos funcionais (R) no anel aromático sendo os complexos mais conhecidos o RAPTA-C, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$, o RAPTA-B, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$, e o RAPTA-T, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-toluene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$. Esses compostos têm mostrado atividade antimetastática e baixa citotoxicidade para células (tumorais e saudáveis). Assim elas podem ser usadas em terapias combinadas ou mesmo em casos onde não seja necessária uma citotoxicidade alta.^{33,35,36}

1.2. LIGANTES DERIVADOS DO FENALENO E A 9-HIDROXIFENALENONA

Uma classe de ligantes que tem chamado atenção são os ligantes policíclicos e poliaromáticos, em especial os ligantes derivados do fenaleno (PLY).³⁷ O PLY é um hidrocarboneto, de alta simetria (D_{3h}), formado por três anéis condensados e que por possuir orbitais de fronteira não ligantes disponíveis, tem a capacidade de formar três espécies redox: um cátion, um radical e um ânion (Figura 6).^{37,38}

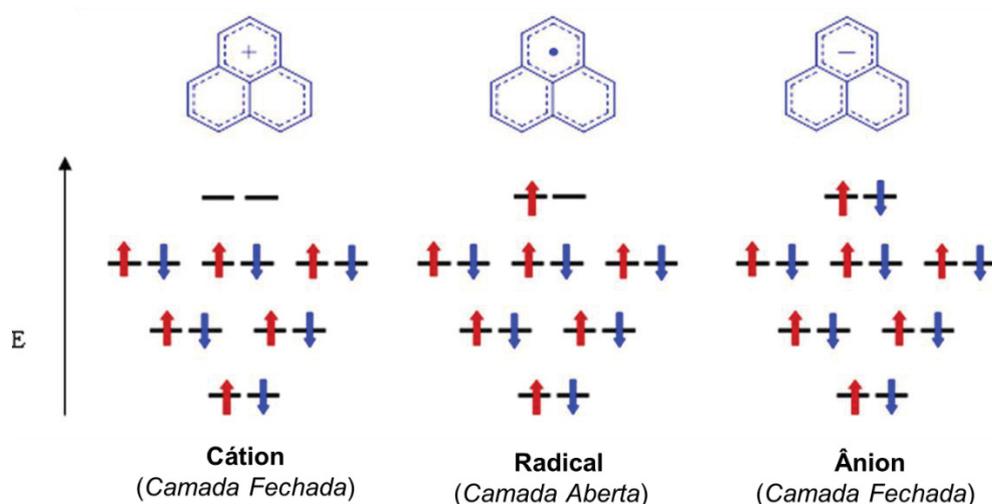


Figura 6 - Diagrama simplificado dos orbitais para as três espécies redox possíveis de PLY. Adaptado de: Mukherjee, Sal e Mandal.³⁷

Os ligantes baseados de PLY são geralmente encontrados na forma de ligantes quelato com átomos O,O-, N,O-, e N,N- doadores. Os complexos com estes ligantes são capazes de transitar entre configurações de camada fechada e camada aberta através, por exemplo, da transferência de elétrons em processos redox.^{37,39} Apesar da propriedade redox e caráter insaturado, os derivados do PLY foram considerados ligantes inocentes por muito tempo. Apenas recentemente o caráter

não inocente foi reconhecido para esses ligantes.^{38,40-44} Ligantes não inocentes são interessantes por participarem de reações redox e por frequentemente possuírem a capacidade de estabilizar metais em estados de oxidação não usuais.⁴¹

Nas últimas décadas muitos trabalhos têm sido voltados às propriedades dos derivados do PLY,⁴¹ porém o uso desses na química de metais de transição é pouco explorado.^{42,45} Os primeiros trabalhos desenvolvidos no sentido de explorar as propriedades do PLY foram feitos por Haddon ainda em 1975.⁴⁶ Mais tarde, Haddon e colaboradores foram os primeiros a combinar ligantes derivados do PLY com átomos de boro para criação de condutores moleculares.^{47,48} Desde então foram desenvolvidos estudos associando ligantes baseados em PLY com metais alcalinos terrosos^{45,49}, Zn^{II} ^{49,50}, Al^{III} , Li^I ⁴⁹, Cu^I , Pt^{II} , Rh^I ⁵¹, Ge^{IV} , Si^{IV} ⁵², Fe^{III} ³⁹ e Eu^{III} .⁵³

A 9-hidroxiifenalenona é uma molécula derivada do PLY onde a posição 1 é constituída por uma carbonila (C=O) e a posição 9 apresenta uma hidroxila (-OH), formando uma β -hidroxicetona⁵⁴ (Figura 7). Ligantes β -dicetonatos têm sido estudados por décadas e estão entre os mais usados na química de coordenação, sendo os derivados do ânion acetilacetato ($acac^-$) os mais encontrados na literatura.^{40,44}

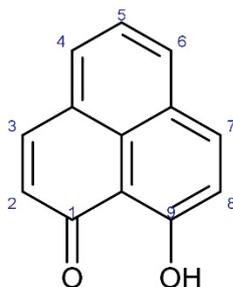


Figura 7 - Estrutura da 9-hidroxiifenalenona.

Os primeiros estudos na associação de complexos de rutênio com a 9-hidroxiifenalenona foram desenvolvidos recentemente por Das e colaboradores.^{40,42,55} Até o momento o grupo foi capaz de produzir os complexos $[Ru(O,O-PLY)(bpy)_2]^n$, $[Ru(O,O-PLY)_2(bpy)]^n$, $[Ru(O,O-PLY)_3]^n$,⁴⁰ $[(trpy)(Cl)Ru(O,O-PLY)]^n$,⁴² $[Ru([9]aneS3)(O,O-PLY)(dmsO)]ClO_4$,⁵⁵ onde bpy = bipyridina, $trpy$ = 2,2':6',2''-terpiridina, $[9]aneS3$ = 1,4,7-tritriacilonona, $dmsO$ = dimetilsulfóxido e $O,O-PLY$ = 9-oxidofenalenona. Esses complexos foram caracterizados por difração de

raios X e estudos computacionais de DFT foram realizados no sentido de entender as propriedades eletrônicas desses sistemas.

Mandal et al. exploraram a molécula de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O},\text{O-PLY})_3$ como catalisador em células a combustível de hidrogênio.³⁹ Mochida et al. exploraram complexos com metais do grupo da platina (Rh, Pd e Pt) associados com o ligante 9-hidroxiifenalenona e com derivados substituídos na posição 5 com grupos R (R= H, Me ou Pr). Nesse estudo ainda foi avaliada a atividade citotóxica em culturas de células de tumores modelo de leucemia que retornaram resultados comparáveis ao da cisplatina.⁵¹ Esses dois estudos demonstraram as potencialidades de aplicações para complexos derivados da 9-hidroxiifenalenona com metais de transição.

A 9-hidroxiifenalenona também foi explorada no desenvolvimento de dispositivos de memória baseada em spin. Raman et al. sintetizaram o complexo de zinco denominado ZMP (ZnMePLY) que consiste em um centro de zinco ligado a uma molécula de 9-oxifenalenona e um grupo metil.^{37,50} Um filme fino deste material foi então depositado sobre um substrato ferromagnético de cobalto e um dispositivo foi montado utilizando cobre como eletrodo de contato. Neste estudo, medidas magnéticas do dispositivo mostraram um grande sinal de magnetorresistência (MR), perto de 25%, quando a magnetização da camada de cobalto muda seu campo coercitivo.^{37,50} Foi também demonstrado que a capacidade do ligante 9-oxifenalenona de receber elétrons advindos da camada ferromagnética e atuar como um “filtro de spin” é fundamental para a resposta de MR observada. Uma grande resposta de MR, como a encontrada, é fundamental na construção de dispositivos de memória. Sendo assim, o estudo aponta para uma grande potencialidade no uso da 9-hidroxiifenalenona em dispositivos de memória de spin.

1.3. FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Filmes de Langmuir, ou monocamadas de Langmuir são filmes finos nanoestruturados com espessura monomolecular (quando formados por moléculas anfifílicas ideais) que se formam sobre uma superfície de uma subfase aquosa (interface ar-líquido). Eles recebem o nome do cientista americano Irving Langmuir responsável por estudar a extensivamente esses filmes no início do séc. XX, inclusive laureado com o Nobel de Química de 1932 por seus avanços nessa área.⁵⁶

Os filmes de Langmuir são gerados utilizando moléculas anfifílicas, haja visto que o caráter anfifílico confere capacidade de auto-organização na interface ar-líquido. A monocamada se forma quando, ao serem comprimidas, a parte hidrofílica (polar) da molécula direciona-se para a subfase aquosa e a parte hidrofóbica (apolar) para o ar (Figura 8).

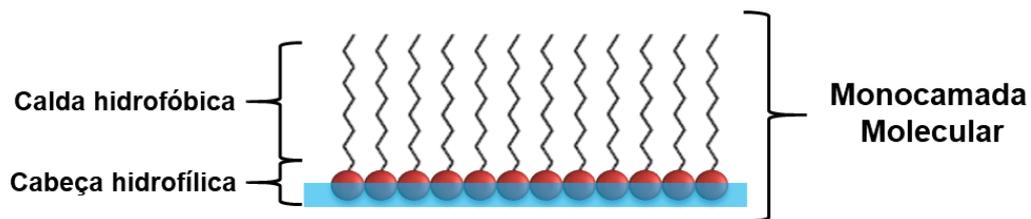


Figura 8 - Representação de uma monocamada molecular.

Apesar de apenas ganhar força a partir dos trabalhos de Langmuir, os primeiros relatos do fenômeno de dispersão de moléculas hidrofóbicas sobre uma subfase aquosa datam do século XVIII. Em 1774 Benjamin Franklin publicou um trabalho descrevendo o espalhamento de óleo sobre a água, formando um filme com efeito de “acalmar as ondas na água”. Franklin não sabia da existência de moléculas na época e sendo assim não sabia que havia descrito o primeiro relato da formação de uma monocamada molecular.⁵⁶ Mais de um século depois, o físico inglês Lord Rayleigh repetiu os experimentos de Franklin de forma controlada e sugeriu que o óleo se espalhava pela água até que fosse formado um filme com espessura de uma molécula. Na época, Rayleigh não tinha um método para medir diretamente a espessura desse filme, sendo assim ele estimou a espessura do filme medindo a área ocupada por um certo volume de óleo (entre 10 Å e 20 Å para o óleo de oliva).⁵⁶

Apenas a partir dos trabalhos da jovem Agnes Pockels, medidas mais precisas desses filmes foram desenvolvidas. Pockels foi uma cientista sem educação formal que desenvolveu estudos de filmes de óleo e tensão superficial da água em sua cozinha.⁵⁶ Ela foi a primeira a criar um dispositivo capaz de medir a tensão superficial de uma monocamada de lipídios. Esse dispositivo consistia em uma bacia retangular cheia de água, uma tira de estanho, com a qual podia variar a área, e uma balança com um pequeno disco em contato com a água para medir a tensão superficial. Em 1891, Pockels escreveu uma carta com os seus resultados para Rayleigh que a ajudou a conseguir sua primeira publicação. Neste trabalho, Pockels descreve a primeira isoterma de pressão por área que é até hoje usada nos estudos de filmes (Figura 9).

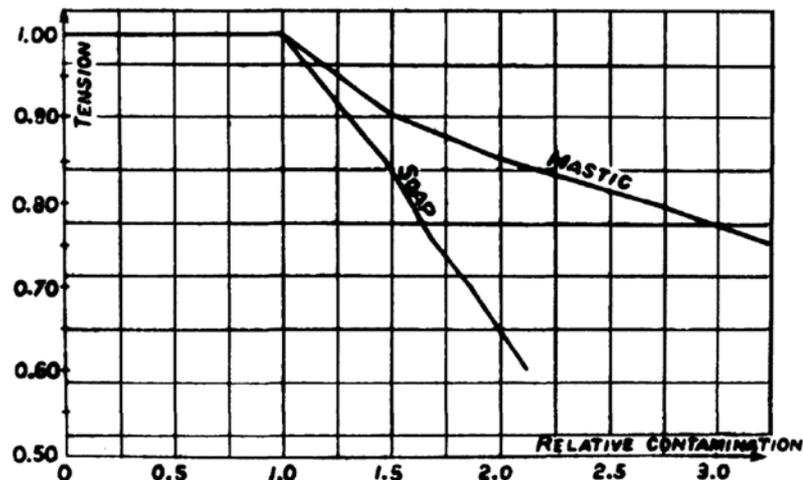


Figura 9 - Primeira isoterma de pressão-área publicada por Agnes Pockels. Reproduzido de Ref.⁵⁶

Mesmo com os avanços feitos por Pockels e Rayleigh, a área de filmes moleculares só começou a se desenvolver e crescer a partir dos estudos de Langmuir no início do século XX. Langmuir adaptou o aparato criado por Pockels e criou a chamada “Cuba de Langmuir” com a qual desenvolveu diversos estudos de monocamadas de moléculas anfifílicas, explicando a fundo os fenômenos de superfície. Um grande avanço em seus estudos se deu a partir de 1934 quando Katharine Blodgett, sua assistente de pesquisa, desenvolveu uma metodologia para transferência das monocamadas para substratos sólidos. Blodgett aperfeiçoou a técnica inclusive desenvolvendo a metodologia para deposição de múltiplas monocamadas. Com isso, quando os filmes de Langmuir (chamados assim apenas

quando estão sobre a subfase líquida) são depositados em um substrato sólido recebem o nome de filmes de Langmuir-Blodgett.

Para produzir filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett é necessário o uso da Cuba de Langmuir ou Cuba de Langmuir-Blodgett. Conforme mostra a Figura 10, este aparato consiste em: um recipiente com material hidrofóbico, como Teflon, onde é colocada a subfase, normalmente água deionizada ultrapura; um braço móvel chamado de 'barreira', responsável pela compressão das moléculas; uma balança responsável pela medida da pressão superficial; e um motor responsável pela imersão e retirada dos substratos para quando é feita uma deposição.

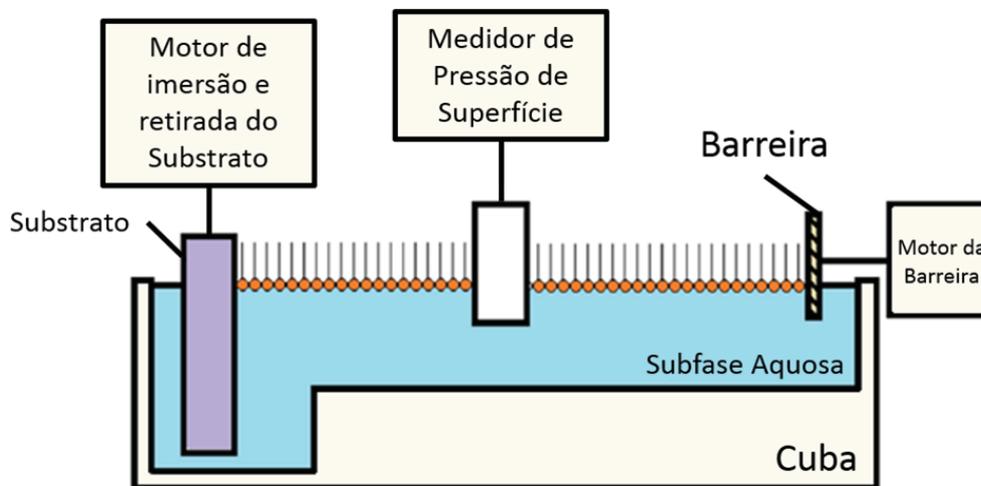


Figura 10 - Representação de uma cuba de Langmuir-Blodgett. Adaptado de ref.⁵⁷

Para gerar a monocamada de uma molécula de interesse, uma quantidade conhecida da amostra é dissolvida em um solvente volátil e não miscível na subfase. Em seguida, um volume conhecido dessa solução é espalhado cuidadosamente sobre a subfase, geralmente aquosa. Após a evaporação do solvente, uma barreira comprime as moléculas distribuídas sobre a subfase. Ao serem comprimidas as moléculas começam a interagir e adotar uma organização. O aumento na interação entre as moléculas gera um aumento na pressão de superfície que é definida pela equação⁵⁸:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Equação 1

Onde γ_0 é a tensão superficial da subfase pura e γ é a tensão superficial da subfase na presença da monocamada. O gráfico da variação na pressão superficial

em função da área, em uma temperatura constante (isoterma), pode ser usado para acompanhar a formação da monocamada.

A Figura 11 é um exemplo de isoterma de pressão de superfície em função da área molecular, para a formação de um filme de ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$). No primeiro momento, as moléculas estão distantes e por isso têm características de um gás (fase gasosa). Ao se aproximarem, as moléculas passam a interagir como em um líquido (fase líquida). Continuando-se a compressão da barreira, chega-se em um ponto, ou região, denominada fase de líquido condensado em que as moléculas estão muito próximas, mas ainda não passaram para o comportamento em sólido. Identificar o ponto de transição entre a fase líquido condensado e a fase sólida é de grande importância na confecção de filmes LB. Este ponto é usado para determinar qual é a pressão ideal para deposição do filme. Em geral, a deposição de um filme de Langmuir–Blodgett é feita em uma pressão ligeiramente superior que o ponto de líquido condensado. Além disso, ao traçar uma reta tangente a essa região, o valor obtido na intersecção com o eixo X é equivalente a área ocupada por uma molécula (área molecular).

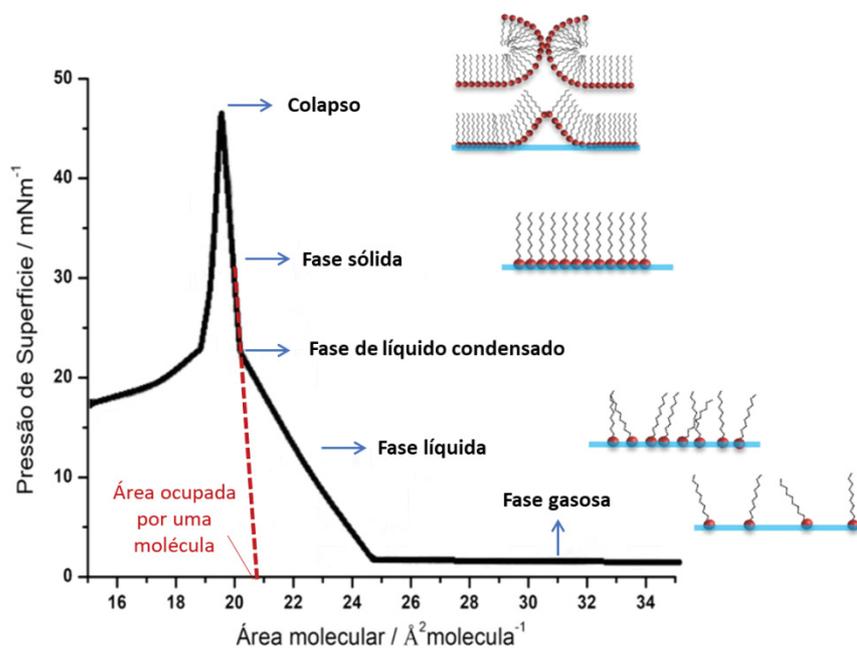


Figura 11 - Isoterma de pressão de superfície pela área molecular para o ácido esteárico e representação do arranjo das moléculas em diferentes fases.

A última fase é a sólida, na qual as moléculas estão imobilizadas lado a lado formando um filme com espessura de uma única molécula (monocamada). Se após atingir a fase sólida o filme continuar sofrendo compressão, chega-se ao colapso. No

colapso a monocamada é destruída e as moléculas formam agregados desorganizados.

Os filmes de Langmuir formados podem ser transferidos para diversos substratos sólidos com vidro, quartzo, ouro, pela imersão e retirada do substrato de dentro da subfase com monocamada na superfície. Essa transferência, ou deposição, é feita em uma pressão ligeiramente superior que o ponto de líquido condensado que é mantida constante durante todo o processo e resulta na a formação do filme de Langmuir–Blodgett.

A quantidade de vezes que o substrato é imergido e emergido determina a quantidade de monocamadas depositadas. Além disso, a interação com o substrato determina o arranjo o qual as moléculas se estabelecem quando depositadas. Em substratos hidrofóbicos, a transferência da primeira monocamada ocorre pela interação com a parte apolar da molécula. Enquanto que em substratos hidrofílicos, a transferência da primeira monocamada ocorre pela interação com a parte polar da molécula. Juntamente com a característica do filme, a sequência de imersão e emersão do filme gera três tipos gerais de arranjo de deposição: X , Y e Z (Figura 12). Em uma deposição do tipo X o substrato deve ser hidrofóbico e as camadas são formada apenas na emersão. Em uma deposição do tipo Y, o substrato é hidrofílico e as deposições são feitas pela sucessiva emersão/imersão. Para deposição do tipo Z também é necessário um substrato hidrofílico, porém neste caso a deposição só ocorre na emersão.

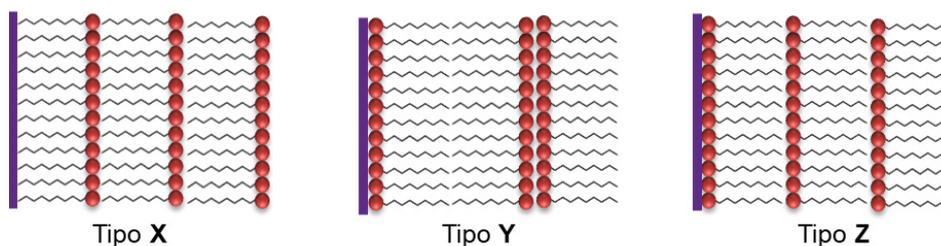


Figura 12 - Representação dos tipos de deposição de filmes LB.

1.4. PROPOSTA DE ESTUDO

Apesar da relevância dos derivados de rutênio no contexto da química de coordenação, até o momento poucos trabalhos foram desenvolvidos voltados para associação do rutênio e com ligantes derivados da 9-hidroxi-fenalenona. Tomando isso como principal motivação, este trabalho tem como objetivo proporcionar uma visão abrangente de diversos aspectos envolvidos na química de coordenação dos complexos de rutênio contendo um novo ligante derivado da 9-hidroxi-fenalenona.

A inserção de um grupo retirador de elétrons, como um éster, na posição 5 da 9-hidroxi-fenalenona representa uma modificação ainda não descrita na literatura. Sendo assim, o presente trabalho tem interesse em verificar as mudanças nas propriedades eletrônicas resultantes dessa adição. Além disso, a inserção do éster foi inicialmente proposta com o objetivo de servir como um grupo que pode ser funcionalizado, por exemplo trocando-se a metila do éster por uma cadeia carbônica longa, alifática, para gerar complexos anfifílicos. Além disso, imagina-se que seja possível utilizar o grupo éster para o ancoramento em substrato, por exemplo sílica ou zeolitas.

O trabalho de Raman et al. com o complexo ZMP mostra a potencialidade na construção de filmes finos de complexos contendo ligantes derivados de PLY. Apesar disso, até o momento nenhum trabalho foi reportado utilizando esses ligantes na construção de filmes finos altamente organizados como filmes de Langmuir-Blodgett (LB). Os filmes LB tem a vantagem de permitir a construção de filmes com alto grau de orientação, além de ser possível controlar precisamente sua espessura. Essas características são extremamente desejáveis na confecção de dispositivos eletrônicos por resultar em um melhor desempenho.⁵⁹

A construção de filmes LB já tem sido objeto de estudo do grupo.⁵⁹⁻⁶³ Um exemplo, é o trabalho onde foram produzidos filmes LB com complexos anfifílicos de rutênio bis(bipiridina) $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}(\text{L})]^+$ (onde L= 4-(4-dodecilo-xifenilazo)piridina).⁶⁰ Geralmente, filmes LB são gerados utilizando moléculas anfifílicas, haja visto que o caráter anfifílico confere capacidade de auto-organização na interface líquido-ar. Entretanto, moléculas não anfifílicas podem também serem empregadas na construção de filmes LB. Quando misturadas com moléculas de longas cadeias,

geralmente ácidos carboxílicos como o ácido esteárico, moléculas hidrofílicas podem ser misturadas para formar filmes mistos estáveis.⁶⁴

Diante do que foi apresentado, o presente trabalho propõe-se a geração de um derivado da 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L). Em seguida, propõe-se a síntese de complexos de 2,2'-bis(bipiridina) rutênio, [Ru(bpy)₂L]PF₆ e areno rutênio [(η⁶-C₆H₆)RuLCl] (Figura 13) com o novo ligante. Por fim, o presente trabalho propõem a construção e estudo de filmes mistos de Langmuir e Langmuir-Blodgett para o complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ com ácido esteárico.

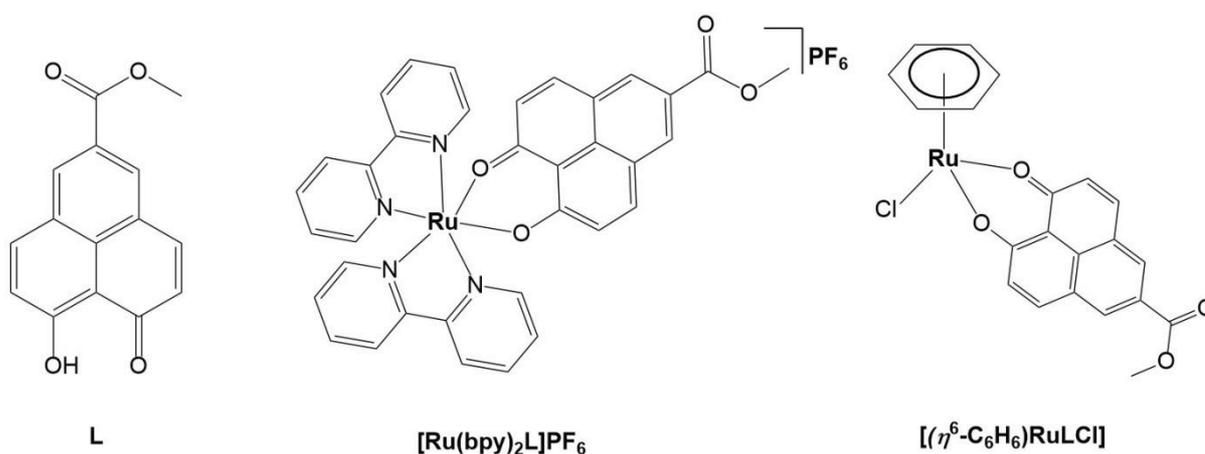


Figura 13 - Estrutura do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L) e dos complexos [Ru(bpy)₂L]PF₆ e [(η⁶-C₆H₆)RuLCl].

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo da síntese orgânica do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L), a síntese dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ e deposição de filmes de Langmuir-Blodgett (LB) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$. Também é objetivo deste trabalho a caracterização das propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos materiais formados.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila;
- Sintetizar o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$;
- Sintetizar o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$;
- Caracterizar o ligante e os complexos por espectrometria de massa, espectroscopia RMN de ^1H , ^{13}C e HMBC (Correlação Heteronuclear de Múltiplas Ligações), difração de raios X de monocristal, espectroscopia FTIR, espectroscopia UV-vis, voltametria cíclica e espectroeletrônica UV-vis;
- Estudar o ligante e os complexos através de cálculos teóricos DFT;
- Produzir e estudar as isotermas de pressão superficial por área molecular dos filmes mistos de Langmuir com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e ácido esteárico;
- Realizar ensaios de ciclos de compressão-descompressão e estabilidade dos filmes mistos de Langmuir com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e ácido esteárico;
- Produzir filmes mistos LB com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e ácido esteárico;
- Caracterizar os filmes LB produzidos por reflexão-absorção no infravermelho em (IRRAS), espectroscopia UV-vis e voltametria cíclica.

CAPITULO 2

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes e solventes empregados possuem grau analítico, adquiridos a partir de fontes comerciais (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka, e Acros) e utilizados sem tratamento prévio, exceto a acetonitrila utilizada na voltametria cíclica e na espectroeletroquímica UV-Vis e o 1,2-dicloroetano empregado nas etapas de síntese. A acetonitrila foi tratada com cloreto de cálcio (CaCl_2), destilada com hidreto de cálcio (CaH_2) e utilizada imediatamente, enquanto o 1,2-dicloroetano foi seco utilizando-se peneira molecular 3Å. A água deionizada empregada nos experimentos na cuba LB foi obtida em sistema Millipore®Milli-Q system ($R = 18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), transportada em balão de vidro e utilizada imediatamente.

Os complexos precursores utilizados $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}\}_2\text{Cl}_2]$ foram sintetizado pela aluna Jaqueline Pazinato, ex-membro do grupo de pesquisa.⁶²

2.2. ANÁLISE INSTRUMENTAL

2.2.1. Difração de Raios X de Monocristal (DRX)

A análise por difração de raios X de monocristal foi realizada em um difratômetro Bruker modelo D8 Venture equipado com detector de área Photon 100 CMOS, fonte de radiação Cu-K α e monocromador Gobbel. A coleta de dados e integração realizadas utilizando o software APEX3 da Bruker. A determinação da estrutura foi feita utilizando o software SHELXS e o refinamento parcialmente no SHELXL. A coleta de dados e refinamento das estruturas foi feito pela técnica Franciele Souza Santana do Laboratório de Difractometria de Raios X de Monocristal (LabDRXM) do Departamento de Química da UFPR.

2.2.2. Espectrometria de Massas

Os espectros de massa do foram obtidos em um espectrômetro de massa micrOTOF–Q II (Bruker Daltonics, Billerica, EUA) com ionização APPI (Atmospheric Pressure Photoionization).

2.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C e HMBS foram registrados em um espectrômetro Bruker DPX 200 MHz ou 400 MHz, utilizando como solvente CDCl_3 (clorofórmio-*d*) ou $\text{DMSO-}d_6$ contendo 0,1% de TMS (tetrametilsilano) como referência interna.

2.2.4. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

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

2.2.5. Espectroscopia de Reflexão-Absorção na Região do Infravermelho (IRRAS)

Os espectros de reflexão-absorção no infravermelho em 80° (IRRAS) dos filmes depositados sobre ouro foram obtidos em equipamento Bruker Vertex 70 com acessório PMA 50, e luz polarizada, utilizando um polarizador modelo F-350 MIR, contendo cristal óptico KRS-5 (TlBr-TlI) e um suporte giratório A-110. A resolução nominal das medidas foi de 4 cm^{-1} .

2.2.6. Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica em solução foram realizados num potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat. As medidas foram conduzidas utilizando uma célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho empregado foi de disco de platina com diâmetro de 3 mm. Uma agulha de inox foi utilizada como contra-eletrodo e como eletrodo de referência Ag/AgNO_3 0,01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CH_3CN . Foi utilizada como solução eletrolítica perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO_4) 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em CH_3CN . Os voltamogramas foram obtidos a partir de soluções aproximadamente 1×10^{-3} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em acetonitrila, em no mínimo cinco velocidades de varredura. Os valores de potencial obtidos foram transformados para

EPH a partir do padrão de ferroceno. O valor de $E_{1/2}$ para o par Fc^+/Fc vs $Ag/AgNO_3$ foi de 0,089 V em acetonitrila e 0,063 V em DMF.^{65,66} Esse valor foi subtraído do valor descrito na literatura para o par Fc^+/Fc vs EPH, sendo este valor 0,624 V em acetonitrila e 0,714 V em DMF. O resultado dessas subtrações, +0,535 V em acetonitrila e +0,651 V em DMF, foi somado aos valores de potencial obtidos (vs $Ag/AgNO_3$) para conversão dos valores para EPH.

Os voltamogramas cíclicos dos filmes LB depositados sobre FTO foram registrados no mesmo equipamento das voltametrias em solução citada, porém utilizando solução eletrolítica aquosa de nitrato de potássio (KNO_3) 0,1 mol L⁻¹ e eletrodo de referência de $Ag/AgCl | NaCl$ 3 mol L⁻¹. Os valores de potencial obtidos foram transformados para EPH a partir do padrão de $K_3[Fe(CN)_6]$. O valor de $E_{1/2}$ para o par Fe^{3+}/Fe^{2+} vs $Ag/AgCl$ foi de 0,245 V. Esse valor foi subtraído do valor descrito na literatura para o par Fe^{3+}/Fe^{2+} vs EPH, sendo este valor 0,361 V em solução aquosa. O resultado dessa subtração, +0,245 V, foi somado aos valores de potencial obtidos (vs $Ag/AgCl$) para conversão dos valores para EPH.

2.2.7. Espectroeletróquímica no UV-vis

Os experimentos de espectroeletróquímica UV-Vis foram realizados utilizando potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat acoplado ao espectrofotômetro HP Agilent 8453 e uma célula eletroquímica ALS SEC-C de camada delgada com grade de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e como eletrodo de referência $Ag/Ag^+ | AgNO_3$ 0,01 mol.L⁻¹, solução de $TBAClO_4$ 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte e concentração da amostra de $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Antes de cada medida, o potencial referente à medida foi aplicado por pelo menos 30 segundos para garantir a condição de equilíbrio eletroquímico.

2.2.8. Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados em um microscópio óptico equipado com luz polarizada marca Studar PZO e acoplado a um sistema de aquecimento/resfriamento controlado Mettler FP80 com forno Mettler FP82.

2.3. CALCULOS TEÓRICOS

Todos os cálculos presentes neste trabalho foram realizados utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) através do conjunto de programas Orca 4.1^{67,68}. Para o cálculo dos sistemas de camada fechada ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$, $[\text{Ru}(\text{areno})\text{CIL}]$ e ligante na forma neutra) foram considerados estados singletos, enquanto nos sistemas de camada aberta ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ e ligante reduzido), foram considerados estados dupletos. Sendo utilizados os métodos RKS (*Restricted Kohn-Sham*) e UKS (*Unrestricted Kohn-Sham*).

As geometrias dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{+2+}$ e $[\text{Ru}(\text{areno})\text{CIL}]$, assim como do ligante L na sua forma neutra e na sua forma reduzida, foram otimizadas utilizando o funcional BP86⁶⁹⁻⁷¹ e o conjunto de funções de base Def2-SVP⁷², com o conjunto de funções auxiliar Def2/J⁷³ para a aproximação RI-J⁷⁴, utilizando o *Effective Core Potential* Def2-ECP⁷⁵ para os elétrons mais internos do átomo de rutênio. Também foi incluída a correção D3BJ^{76,77} em todos os cálculos. Todas as geometrias foram confirmadas como mínimos na superfície de energia potencial através de cálculos de frequências com o mesmo funcional e mesmas funções de base. Estes cálculos de frequências também fornecerem os espectros teóricos de infravermelho para os sistemas estudados.

Os orbitais moleculares, assim como suas respectivas energias, foram calculados a partir das geometrias otimizadas utilizando o funcional híbrido PBE0^{78,79} e o conjunto de funções de base Def2-TZVPP⁷², utilizando a aproximação RIJCOSX⁷⁴ para menores tempos de cálculo. Este mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção de densidades eletrônicas para a elaboração dos mapas de potencial eletrostático dos sistemas estudados.

Também foram realizados cálculos TD-DFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) para auxiliar o estudo dos espectros de absorção na região do Uv-visível dos sistemas de interesse. Estes cálculos foram realizados utilizando o mesmo funcional e conjuntos de funções de base utilizados para o cálculo dos orbitais moleculares. Para auxiliar a interpretação dos resultados destes cálculos, foram utilizados Orbitais Naturais de Transição (NTOs)^{80,81}. Os NTOs são obtidos a partir de transformações da densidade de eletrônica de transição, que relaciona o estado eletrônico fundamental com os diferentes estados excitados. Estas

transformações resultam em pares de NTOs que podem ser utilizados para a visualização da transição eletrônica de interesse. A vantagem da utilização dos NTOs se dá pelo fato de uma transição, que pode envolver uma combinação de diversos orbitais moleculares, poder ser descrita por apenas um par de NTOs, facilitando a análise das transições eletrônicas.

Os cálculos teóricos presentes deste trabalho foram realizados pelo Mestre Tiago Leyser da Costa Gouveia, ex-aluno do Programa de Pós-graduação em Química da UFPR.

2.4. CONFECÇÃO DOS FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

O estudo dos filmes de Langmuir e a confecção dos filmes de Langmuir-Blodgett foram realizados em equipamento Nima Tech. Mod. 311D o qual possui uma área de 300 cm², uma barreira e tem capacidade de 150 mL.

Os filmes foram formados a partir de uma solução do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ em uma mistura 1:1 com ácido esteárico em diclorometano. Os filmes foram também estudados em dois estados de oxidação distintos: Ru(II) e Ru(III) cujos filmes foram nomeados [Ru^{II}(bpy)₂L]-SA e [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA respectivamente, sendo SA = ácido esteárico (*stearic acid*). A oxidação do complexo foi realizada com a adição de peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico em uma solução em diclorometano do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆.

Para o estudo e confecção do filme [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA foi preparada uma solução contendo 0,50 mg do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ e 0,17 mg de ácido esteárico dissolvida em 1 mL de diclorometano. Já para o filme de [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA, foi preparada uma solução contendo 0,50 mg do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ e 0,50 mg NH₄PF₆ dissolvida em 1 mL de diclorometano na qual foram adicionado 2 µL de peróxido de hidrogênio e 2 µL de ácido clorídrico. A solução foi então deixada para reagir por 1 hora, em recipiente fechado, até que foi observada a mudança de coloração de roxo para amarelo esverdeado, indicando a oxidação do complexo. Em seguida, foi adicionado 0,17 mg de ácido esteárico à solução oxidada. Em todos os casos, as soluções foram preparadas no momento da utilização e mantidas em recipiente fechado para evitar evaporação.

A concentração das soluções preparadas foi calculada levando em consideração a massa do agregado (complexo + ácido esteárico) supostamente formado (essa suposição é explicada em mais detalhes na seção 5.9 e 5.10). No caso do filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$, supõem-se uma massa molecular de $950,16 \text{ g.mol}^{-1}$ para o agregado formado por uma molécula do íon do complexo, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ (M.M. = $666,68 \text{ g.mol}^{-1}$), e uma molécula do íon estearato, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$ (M.M. = $283,48 \text{ g.mol}^{-1}$). No caso do filme $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$, supõem-se uma massa molecular de $1233,64 \text{ g.mol}^{-1}$ para o agregado equivalente a uma molécula do íon do complexo oxidado, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ e duas moléculas do íon estearato. Com isso, a concentração para a solução para o filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ é de $0,57 \text{ g.mL}^{-1}$ e para o filme $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ é de $0,74 \text{ g.mL}^{-1}$. Pequenas variações nessas concentrações podem ter ocorrido em função da pesagem do complexo e do ácido esteárico.

Os estudos das isotermas de pressão de superfície vs a área molecular dos filmes de Langmuir, tanto para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ quanto para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$, considerando a massa molecular no agregado conforme descrito no paragrafo acima, foram realizados nas condições descritas na Tabela 1 abaixo e:

Tabela 1 - Condições para os estudos das isotermas de pressão de superfície vs a área molecular dos filmes de Langmuir.

Condição	Volume de solução (μL)	Velocidade de compressão de barreira ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)
1	50	100
2	50	50
3	50	25
4	25	100
5	100	100

Para os estudos de ciclos de compressão e descompressão foi utilizada a condição 1, realizado com 5 ciclos, tanto para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ quanto para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$, com pressão máxima de 33 mN.m^{-1} e 28 mN.m^{-1} respectivamente. Para o estudo de estabilidade dos filmes também foi utilizada a condição 1 e os mesmos valores de pressão.

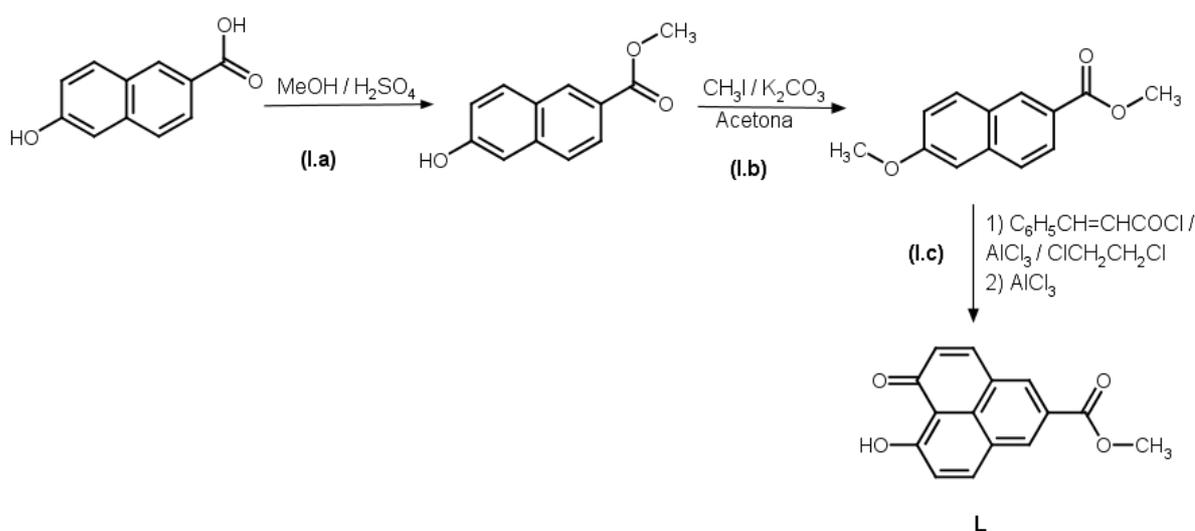
Para a deposição dos filmes novamente foi escolhida a condição 1, conforme a Tabela 1, e em todos os casos foram depositadas 20 monocamadas. Para o filme de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ foi escolhida a pressão de deposição 33 mN.m^{-1} e para o filme de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ foi escolhida a pressão de 28 mN.m^{-1} . Na deposição foram empregados substratos de FTO (Fluorinated Tin Oxide), ouro (depositado

sobre FTO) e quartzo, cedidos pelo Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen (Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos-UFPR). Independente do substrato utilizado, a superfície foi sempre limpa antes da deposição dos filmes através de lavagens sucessivas com isopropanol, clorofórmio e isopropanol novamente, para remoção de pó e gordura. Embora tenha sido utilizado substratos hidrofílicos, a deposição foi realizada iniciando-se com a imersão do substrato, e foi realizada uma deposição do tipo Y.

2.5. EXPERIMENTAL

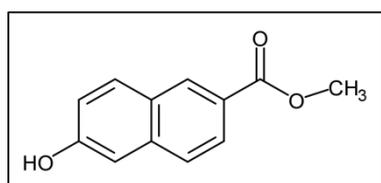
2.5.1. Síntese do 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L)

Para gerar o 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L), foi utilizada a rota sintética mostrada no Esquema 1. Todas as etapas descritas no esquema abaixo foram realizadas com sucesso e aprimoradas para melhoria dos rendimentos. A descrição experimental dessas etapas é apresentada a seguir.



Esquema 1 - Rota sintética do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L).

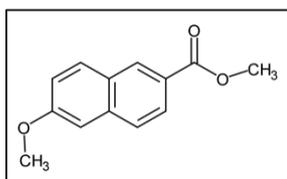
2.5.1.1. Síntese do 6-hidroxi-2-naftoato de metila



Para a síntese do 6-hidroxi-2-naftoato de metila foi realizada uma esterificação de Fischer do ácido 6-hidroxi-2-naftoico. Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,03 g (5,46 mmol) do ácido 6-hidroxi-2-naftoico, 0,2 mL de ácido sulfúrico concentrado e 25 mL de metanol. A solução foi deixada sob refluxo e agitação por 24 horas. Após esse período, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. Em seguida, 25 mL de acetato de etila foram adicionados ao balão, a solução foi transferida para um funil de separação e a fase orgânica foi lavada com quatro porções de 20 mL de água destilada. A fase orgânica foi coletada e seca com Na₂SO₄ anidro. O solvente foi removido, resultando em 1,06 g de um sólido branco (96% de rendimento). O produto foi

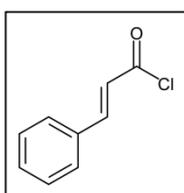
caracterizado pela sua temperatura de fusão (p.f. = 168-170°C) sendo coerente com dados da literatura para o 6-hidroxi-2-naftoato de metila.⁸²

2.5.1.2. Síntese do éster 6-metoxi-2-naftoato de metila



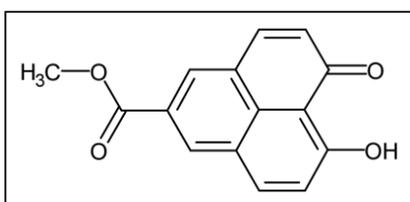
Para a síntese do éster 6-metoxi-2-naftoato de metila foi realizada a metilação do 6-hidroxi-2-naftoato de metila gerado anteriormente adaptando procedimento da literatura.⁸³ Foram misturados 1,06 g (5,27 mmol) do 6-hidroxi-2-naftoato de metila, 1,0 mL (16 mmol) de iodeto de metila e 1,71 g (12,3 mmol) de carbonato de potássio em 20 mL de acetona. A mistura foi deixada sob refluxo e agitação 24 horas. A solução foi filtrada para remoção do excesso carbonato de potássio e então rotaevaporada resultando em um sólido branco. O sólido foi dissolvido em diclorometano e sólidos insolúveis foram removidos por filtração. A solução obtida foi novamente rotaevaporada para resultar em 0,96 g de um sólido branco (85% de rendimento). O produto foi caracterizado por ponto de fusão (p.f. = 128-131 °C) sendo coerente com dados da literatura para o éster 6-metoxi-2-naftoato de metila.⁸⁴

2.5.1.3. Síntese do cloreto de cinamoíla



O cloreto de cinamoíla foi produzido pela reação de 0,67 g (4,5 mmol) de ácido cinâmico, 2,0 mL de cloreto de tionila e uma gota de DMF em 10 mL de diclorometano. A reação foi deixada sob refluxo e agitação por 4 horas e então rotaevaporada para remoção do solvente e excesso de cloreto de tionila. Obteve-se 0,76 g de sólido branco amarelado (94 % de rendimento), o qual foi empregado sem purificação.

2.5.1.4. Síntese do ligante L

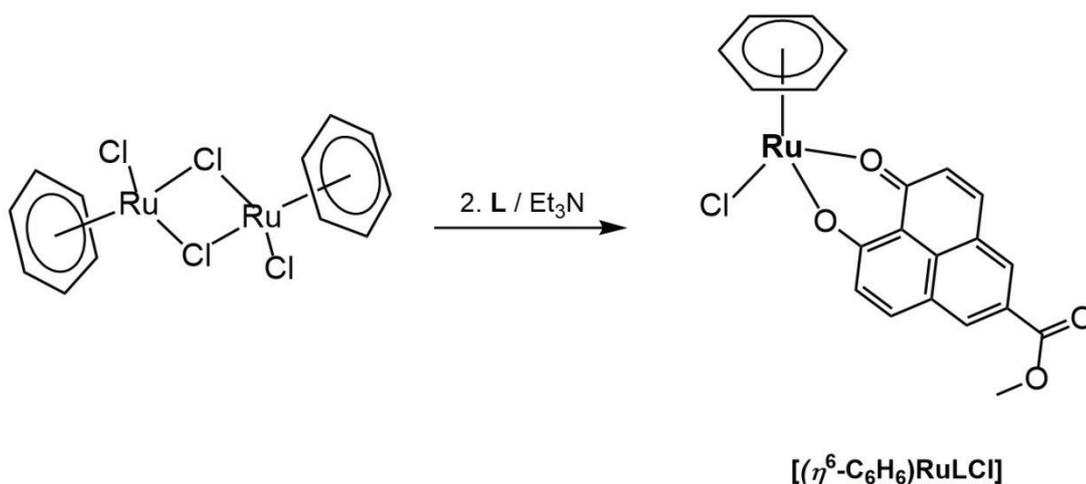


Para formação do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1H-fenalen-5-carboxilato de metila, foram misturados 0,45 g (2,1 mmol) de 6-metoxi-2-naftoato de metila e 0,35 g (2,1

mmol) de cloreto de cinamoíla em 15 mL de 1,2-dicloroetano seco sob atmosfera de argônio. Após a completa dissolução dos reagentes, a reação foi resfriada em banho de gelo e foi adicionado lentamente 0,28 g (2,10 mmol) de cloreto de alumínio. A reação foi deixada sob agitação em banho de gelo por 30 min e então retirada do banho e deixada sob agitação por mais 30 min. Foi então adicionado lentamente mais 0,84 g (6,30 mmol) de cloreto de alumínio e a reação foi submetida a refluxo intenso ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) e agitação por 14 horas. Após esse período, a reação foi deixada esfriar até temperatura ambiente e foram adicionados 20 mL de uma solução diluída de ácido clorídrico. A mistura formada foi filtrada para retirada de um material preto insolúvel, que foi lavado com água destilada e diclorometano. A solução resultante foi transferida para um funil de separação onde a fase aquosa foi lavada com três porções de diclorometano. A fase orgânica resultante foi rotaevaporada para gerar um sólido preto. A purificação deste sólido foi realizada em duas etapas: na primeira, foi realizada a filtração do sólido em sílica, utilizando diclorometano como eluente, resultando em um sólido alaranjado após a rotaevoração do solvente. Na segunda etapa, esse sólido foi lavado com uma pequena quantidade de acetonitrila, resultando em 0,37 g de um sólido amarelo (33% de rendimento).. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 4,04 (s, 3H), 7,23 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H), 8,17 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H), 8.69 (s, 2H), 16.09 (s, 1H). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ ppm: 52,55; 111,17; 124,68; 125,32; 126,02; 129,35; 133,50; 141,53; 166,66; 179,94. RMN- ^1H ($\text{DMSO-}d^6$) δ ppm: 3,98 (s, 3H), 7,33 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 8,61 (d, $J = 9,4$ Hz, 2H), 8.90 (s, 2H), 16.28 (s, 1H).

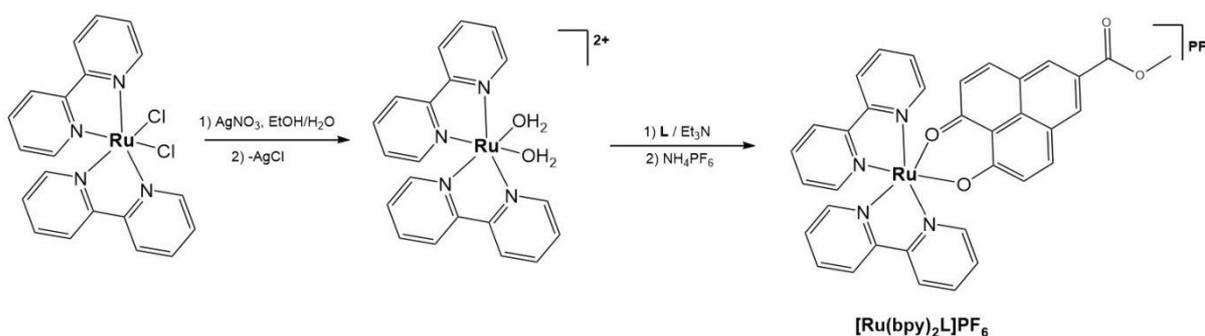
2.5.2. Síntese do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$

Para a síntese do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ foram adicionados 100 mg (0,20 mmol) do precursor $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2\}$ em um balão contendo 50 mL de etanol. Paralelamente, foi preparada uma solução contendo 98,5 mg (0,39 mmol) do ligante L e 56 μL (0,40 mmol) de trietilamina em 50 mL de etanol, a qual foi aquecida sob agitação por 10 minutos, até a dissolução completa do ligante. A solução do ligante foi então transferida lentamente ao balão contendo a solução do precursor. A mistura foi deixada sob agitação e refluxo por 18 horas. Em seguida a solução laranja avermelhada formada foi rotaevaporada para obtenção de um sólido castanho. Esse sólido foi recristalizado em etanol e lavado com excesso de etanol gelado e éter etílico. O rendimento foi de 10%. RMN- ^1H (CDCl_3) δ ppm: 3,98 (s, 3H), 5,75 (s, 6H), 7,21 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H), 7,85 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H), 8,46 (s, 2H).

Esquema 2 - Rota sintética do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$.

2.5.3. Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$

Para a síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ foram adicionados 100 mg (0,2 mmol) do precursor $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 68 mg (0,4 mmol) de AgNO_3 em um balão contendo 30 mL de uma solução etanol/água (2:1) sob atmosfera de argônio. A reação foi deixada em refluxo e agitação por 1 hora. Após este tempo, foi observada a precipitação de um sólido, o AgCl , que foi removido por filtração. Paralelamente, foi preparada uma solução contendo 51 mg (0,2 mmol) do ligante L e 28 μL (0,2 mmol) de trietilamina em 10 mL de etanol. Essa solução foi colocada em um balão e, sob atmosfera de argônio, foi aquecido sob agitação por 10 minutos, até a dissolução completa do ligante. Em seguida, a solução filtrada foi adicionada ao ligante. A reação foi deixada sob refluxo e agitação por 6 horas. A solução roxa resultante foi concentrada via rotaevaporação e então foram adicionados 2 equivalentes de NH_4PF_6 . A solução foi deixada 3 dias em temperatura ambiente e então filtrada. O sólido preto resultante foi dissolvido em acetonitrila gelada, o que resultou em uma solução intensamente roxa, com um precipitado amarelo. O sólido amarelo foi removido por filtração. A solução então rotaevaporada para resultar em um sólido preto levemente roxo. Esse sólido foi recristalizado em etanol com excesso de NH_4PF_6 . Foram obtidos 89 mg do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ (55% de rendimento). RMN- ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) δ ppm: 3,98 (s, 3H), 6,95 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 7,30 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 7,69 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H), 7,81 (d, $J = 5,3$ Hz, 2H), 7,94 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,11 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H), 8,20 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 8,65 (s, 2H), 8,74 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,86 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H).

Esquema 3 - Rota sintética do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$.

CAPITULO 3**3. O LIGANTE L**

Neste capítulo serão tratados aspectos sintéticos e mecanísticos, assim como as caracterizações espectroscópicas e eletroquímicas da molécula orgânica inédita 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila, chamada neste trabalho de ligante L. As caracterizações de L foram feitas por espectrometria de massa, espectroscopia RMN de ^1H , ^{13}C , HMBC, espectroscopia FTIR e espectroscopia UV-vis. Também são apresentados os estudos eletroquímicos da molécula por voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-vis. Para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais, cálculos de DFT também estão presentes neste capítulo a partir dos quais foi possível obter dados teóricos referentes ao espectro vibracional da molécula (seção 3.4), o mapa de densidade eletrônica (seção 3.3) e os orbitais moleculares do ligante (seção 3.5).

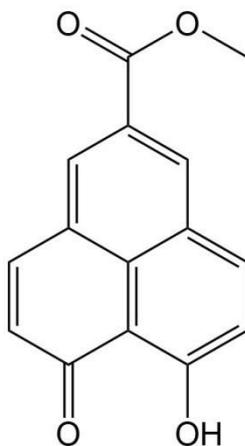
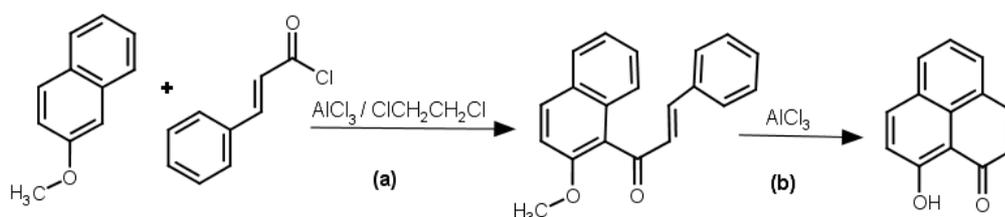


Figura 14 - Estrutura do ligante L.

3.1. MECANISMO DE REAÇÃO

A síntese do ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila foi planejada baseada na bem estabelecida rota sintética da 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalenona.^{85,86} Segundo a literatura, a primeira etapa de reação de produção da 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalenona é uma acilação de Friedel-Crafts (Esquema 4.a), o que leva a formação do 5-cinamoil-6-metoxi-2-naftoato de metila. No trabalho de 1980 de Franz e Haddon, os autores descrevem uma metodologia de síntese da 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalenona que envolve o isolamento deste intermediário.⁸⁷ Entretanto, as sínteses mais modernas, inclusive adotada por Haddon em trabalhos posteriores⁸⁵, mostra que a reação pode ser realizada de modo *one-pot*, ou seja, sem o isolamento do intermediário. Sendo assim, a adição de uma segunda porção de AlCl_3 , o qual reage com o intermediário (Esquema 4.b), leva a mais três etapas de reação: uma adição de Michael intramolecular catalisada por ácido, desmetilação do grupo hidroxila, e a eliminação de um grupo fenil catalisada por ácido.⁸⁶ Essa sequência foi proposta por Caes e Jensen⁸⁶, onde a adição de Michael ocorre antes da desmetilação, entretanto, iremos discutir a frente que no presente trabalho propõe-se que a desmetilação ocorre antes da adição de Michael.



Esquema 4 - Rota sintética da 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalenona composta por uma acilação de Friedel-Crafts (a), uma adição de Michael intramolecular catalisada por ácido, desmetilação do grupo hidroxila, e a eliminação de um grupo fenil catalisada por ácido (b).

Em uma primeira tentativa, a síntese do ligante L foi realizada seguindo-se os procedimentos experimentais descritos na literatura para a síntese da 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalenona. Nessa primeira tentativa o tempo de reação total foi de apenas 6 horas e foi adicionado apenas 1 equivalente de AlCl_3 na segunda etapa da reação descrita no Esquema 4b. Essa reação não resultou na produção do ligante L desejado, mas sim no isolamento de um intermediário o qual foi caracterizado por espectrometria de massa (Figura 15), sendo identificado como sendo o 5-cinamoil-6-hidroxi-2-naftoato de metila. Essa dificuldade na síntese do ligante L deve-se principalmente à presença do grupo éster que retira densidade eletrônica do anel

aromático dificultando a adição de Michael intramolecular. Sendo assim, condições mais drásticas foram necessárias para alcançar o ligante almejado L, como o aumento na quantidade do ácido de Lewis AlCl_3 e do tempo de reação.

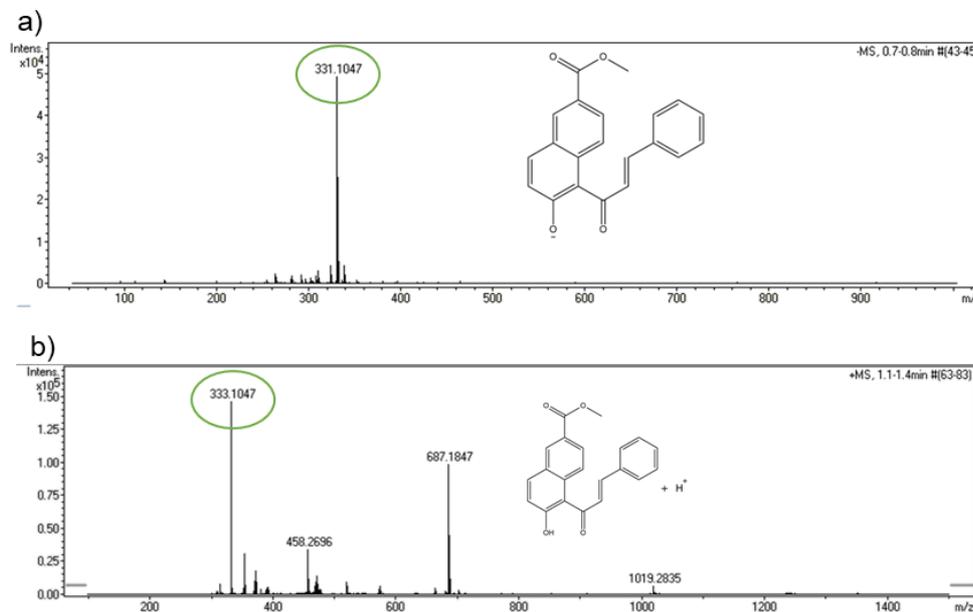
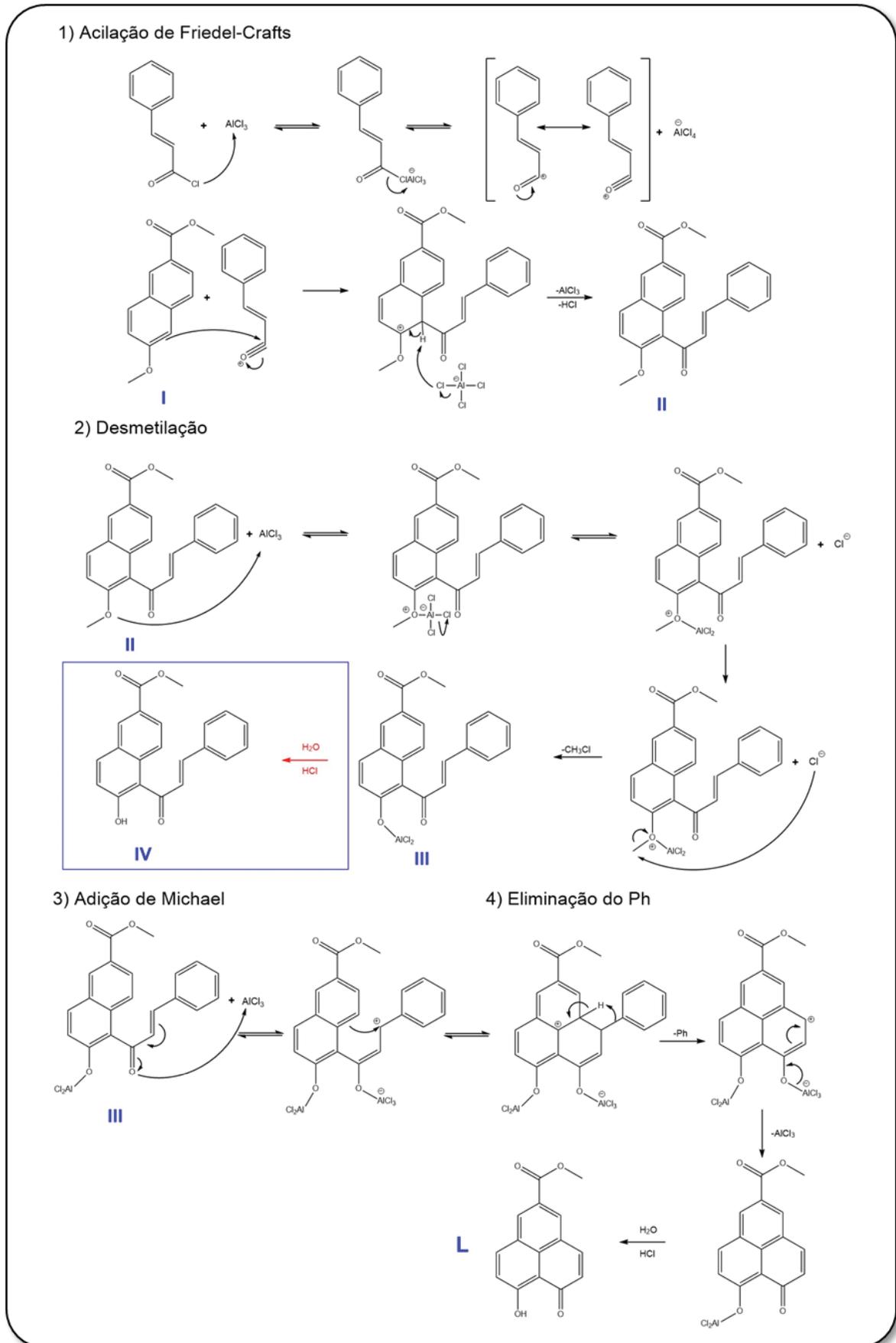


Figura 15 - Espectro de massa de alta resolução do intermediário 5-cinamoila-6-hidroxi-2-naftoato de metila operando em campo negativo (a) e em campo positivo (b).

O intermediário isolado na reação de síntese do ligante L encontra-se desmetilado. Desta forma, a etapa de desmetilação deve ocorrer antes da adição de Michael. Com isso em mente, foi proposto um mecanismo para a síntese do ligante L o qual está apresentado no Esquema 5.

A síntese do ligante L inicia-se com uma acilação de Friedel-Crafts. Nesta primeira etapa o cloreto de cinamoíla ataca o AlCl_3 , em uma reação ácido-base de Lewis, o que leva a formação do íon acilo e AlCl_4^- . O íon acilo, um eletrófilo bastante efetivo, reage com o éster 6-metoxi-2-naftoato de metila (I) através de um mecanismo de substituição eletrofílica aromática, formando uma espécie carregada da qual um hidrogênio é abstraído pelo AlCl_4^- , resultando no intermediário (II), AlCl_3 e HCl . Em seguida, a segunda etapa de reação é a desmetilação do intermediário (II) que ocorre pela reação com AlCl_3 , conforme mostrado no Esquema 5, gerando o intermediário III e uma molécula de CH_3Cl . Essa etapa de desmetilação é coerente com encontrado no trabalho de Du et al. para a desmetilação de aril metil éteres promovida por AlCl_3 onde os autores observam a formação dos produtos desmetilados e CH_3Cl por RMN de ^1H .⁸⁸ A terceira etapa de reação consiste na

adição intramolecular de Michael que é apenas alcançada caso as condições experimentais como tempo, temperatura e quantidade AlCl_3 sejam suficientes. Assim como descrito acima, se as condições experimentais não forem adequadas, a reação pode levar ao isolamento do intermediário IV conforme destacado (caixa azul) no Esquema 5 do mecanismo. A última etapa consiste na eliminação do fenil seguido da adição de uma solução aquosa ácida para promover a hidrólise da ligação do oxigênio-alumínio para resultar no ligante L.



Esquema 5 - Mecanismo de reação proposto para a síntese do ligante L. A caixa em azul destaca o intermediário IV.

3.2. ESPECTROMETRIA DE MASSA

O ligante L foi caracterizado com sucesso por espectrometria de massa por APPI. O espectro de massa do ligante apresentou pico do íon molecular em m/z 255,0654 que é compatível com a massa do ligante protonado ($C_{15}H_{10}O_4$, $254,0579 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

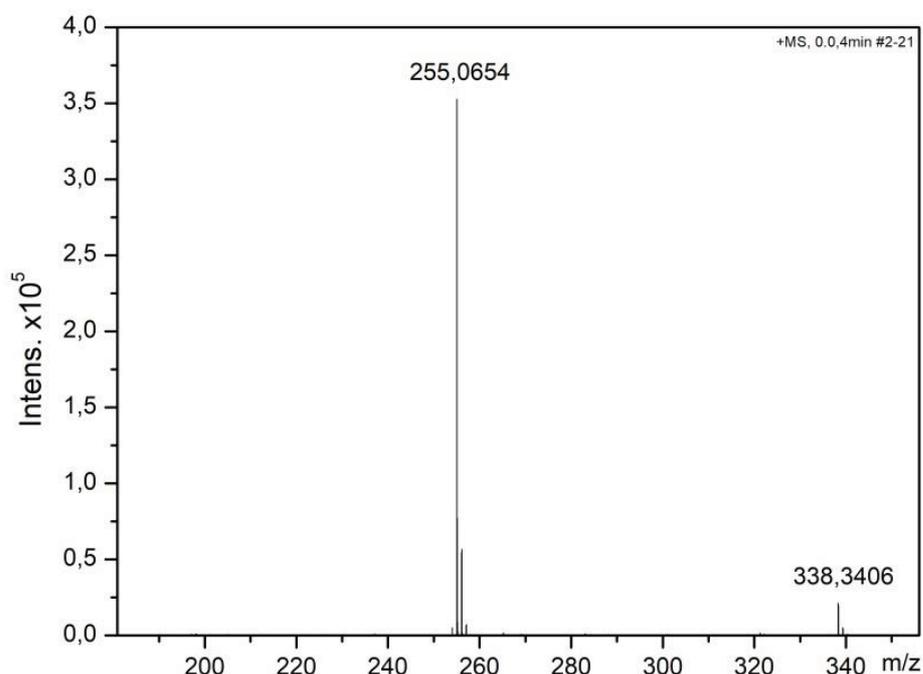


Figura 16 - Espectro de massa de alta resolução do ligante L operando em campo positivo (+MS).

3.3. ESPECTROSCOPIA DE RMN de ^1H , ^{13}C e RMN 2D HMBC

O ligante L foi caracterizado via espectroscopia de RMN de ^1H em solução de $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 17) e RMN de ^{13}C (Figura 19) e em solução de CDCl_3 . Também foi realizada o experimento de RMN de Correlação Heteronuclear de Múltiplas Ligações, HMBC (Heteronuclear MultipleBond Coherence) em solução de CDCl_3 (Figura 20). Apesar da melhor solubilidade do ligante L em CDCl_3 , o espectro em $\text{DMSO-}d_6$ foi escolhido para a presente discussão por não apresentar sinais sobreponíveis com os sinais de interesse. Os valores dos sinais do espectro de RMN de ^1H do ligante em CDCl_3 podem ser encontrados na parte experimental deste trabalho (seção 2.5.1.4).

O espectro de RMN de ^1H apresentou sinais relacionados com os hidrogênios aromáticos entre 7,3 e 8,9 ppm, na forma de dois dubletos e um singlete, conforme indicado na Figura 17. O sinal do hidrogênio do fenol pode ser observado como um singlete em 16,2 ppm. O deslocamento deste sinal para frequências mais altas pode ser explicado pela formação de ligação de hidrogênio intramolecular com a carbonila, que causa uma diminuição na densidade eletrônica ao redor do hidrogênio, ou seja, esse hidrogênio torna-se mais desblindado. O singlete em 3,97 ppm indica a presença da metila do grupamento éster.

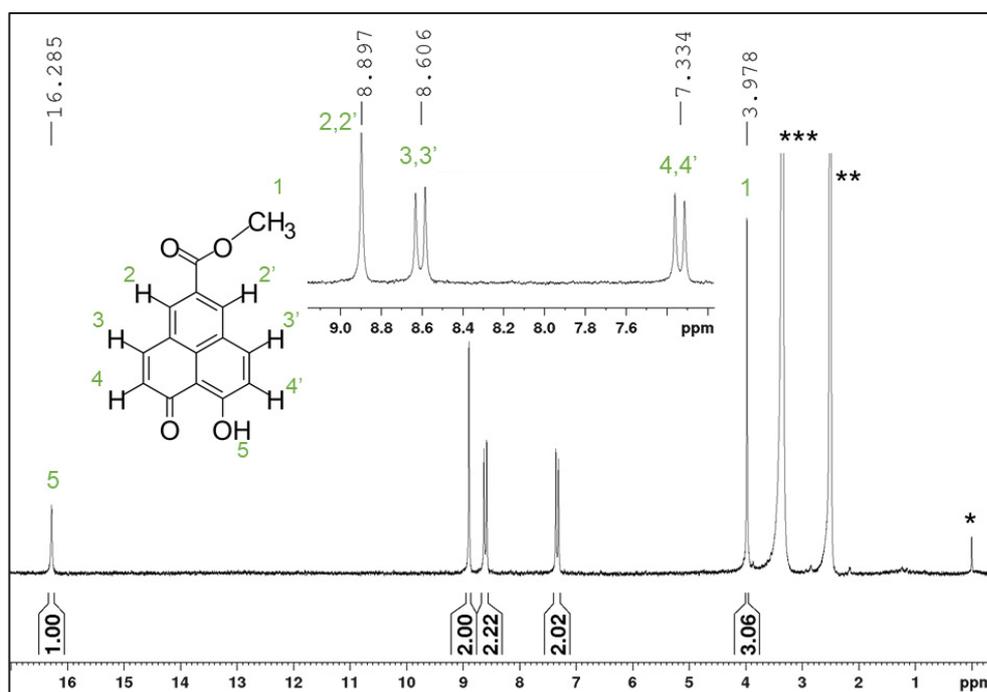


Figura 17 - Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do ligante L em $\text{DMSO}-d_6$. *TMS, ** $\text{DMSO}-d_6$ e ***água.

Os hidrogênios identificados na estrutura como 4,4' foram atribuídos ao dubleto em 7,33 ppm, enquanto que os hidrogênios 3,3' foram atribuídos ao dubleto em 8,61 ppm. Apesar de estarem mais afastados dos átomos de oxigênio, os hidrogênios 3,3' estão em uma posição β em relação à carbonila, sendo assim, o efeito de ressonância faz com que o esses hidrogênios estejam mais desblindados. A desblindagem desses hidrogênios 3,3' pode ser confirmada através na análise do mapa de potencial eletrostático gerado através de cálculos de DFT (Figura 18). Por este mapa é possível notar que os hidrogênios 3,3' possuem uma densidade eletrônica menor (mais vermelho, mais positivo) que os hidrogênios 4,4', e portanto, estão mais desblindados.

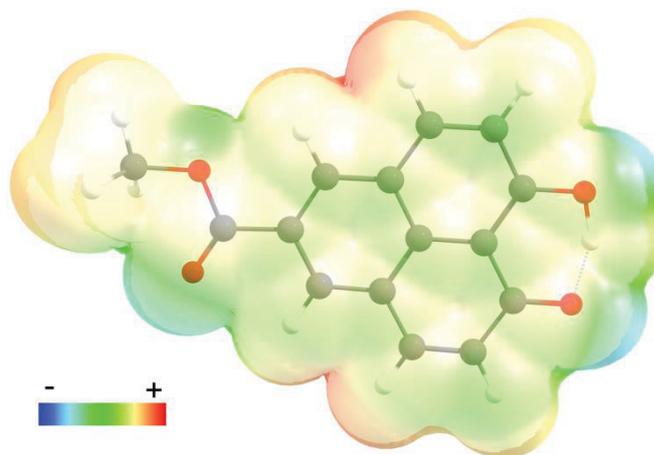


Figura 18 - Mapa de potencial eletrostático do ligante L.

O espectro de RMN de ^{13}C (Figura 19) mostra três sinais intensos em 124,7 ppm, 133,5 ppm e 141,6 ppm atribuídos aos carbonos ligados aos hidrogênios do sistema aromático. O sinal em 52,6 ppm foi atribuído ao carbono da metila do grupo éster enquanto o sinal de média intensidade em 179,9 ppm foi atribuído aos carbonos ligados aos oxigênios do fenol e do grupo cetona.⁸⁶ A deslocalização do hidrogênio fenólico promove a equivalência destes carbonos, como já observado para os H no espectro de RMN de ^1H .

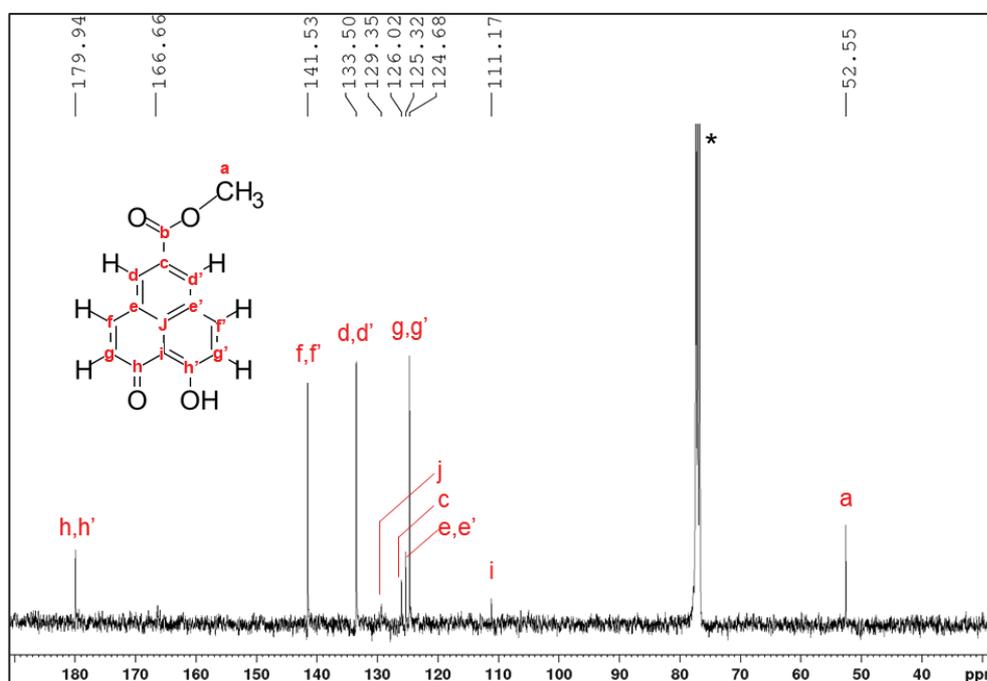


Figura 19 - RMN de ^{13}C do ligante L em CDCl_3 . * CDCl_3 .

Para a atribuição precisa dos sinais encontrados no espectro de RMN de ^{13}C e para a confirmação das atribuições feitas para o espectro de RMN de ^1H , foi

realizado o experimento de HMBC. Esse experimento mostra correlações ^1H - ^{13}C de longa distancia, normalmente, de até 3 ligações. Essa técnica é especialmente útil para atribuição de carbonos quaternários como os encontrados no ligante L. Por exemplo, é possível atribuir o sinal em 129 ppm no RMN de ^{13}C ao carbono (J), pois este sinal apresenta correlação com os hidrogênios (2,2') e (3,3') do RMN de ^1H . A Figura 20 mostra o HMBC realizado e as correlações feitas (linhas pontilhadas), com as respectivas atribuições nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C .

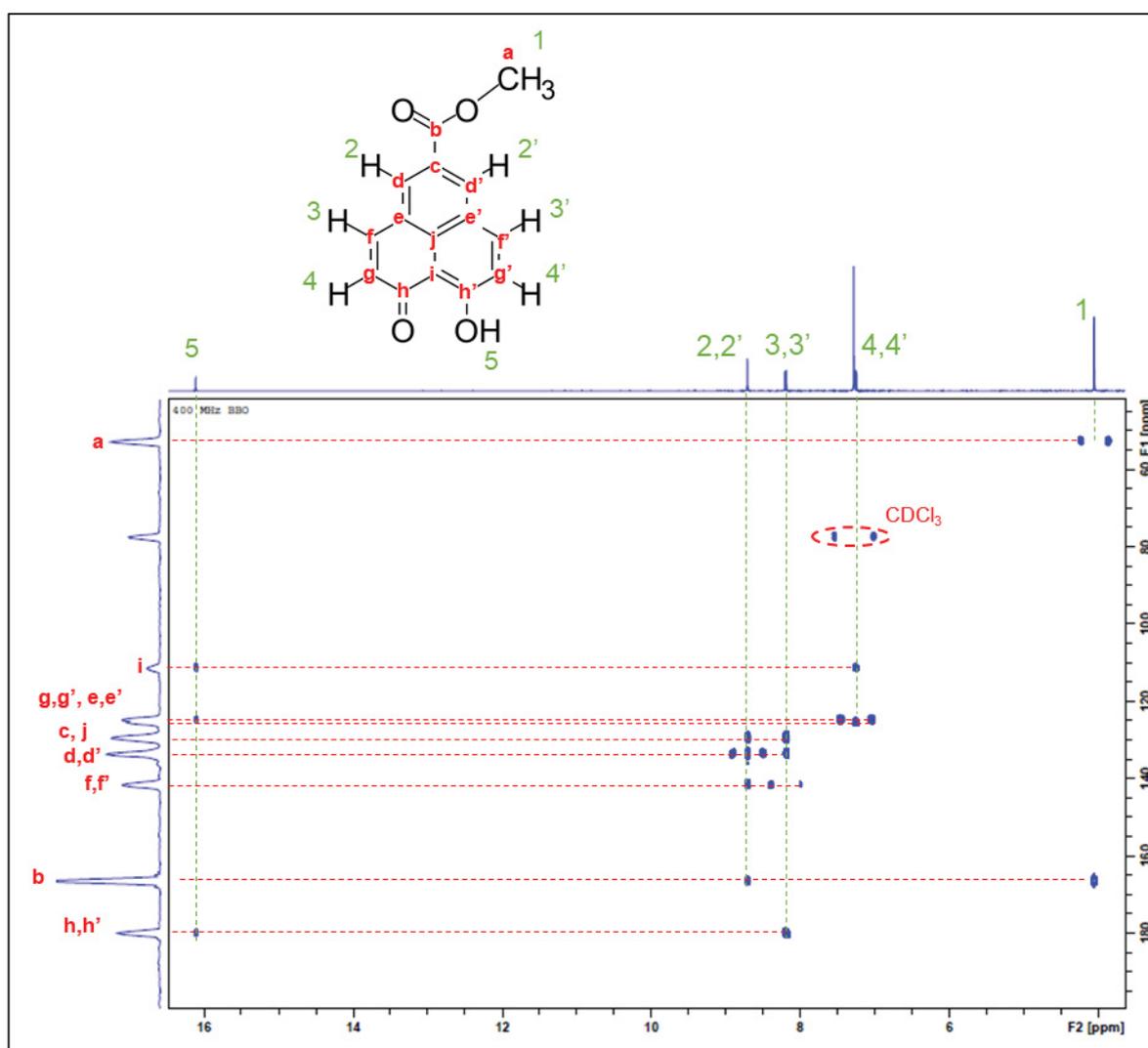


Figura 20 - Espectro de RMN de 2D do tipo HMBC (400 MHz) em CDCl_3 .

3.4. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL FTIR

A Figura 21 mostra o espectro vibracional experimental e teórico para o ligante L. O espectro experimental foi obtido em partilha de KBr, quanto que os dados teóricos foram obtidos a partir da otimização de geometria por cálculos de DFT. A atribuição das bandas experimentais foi realizada com quase nos cálculos teóricos e com dados da literatura.

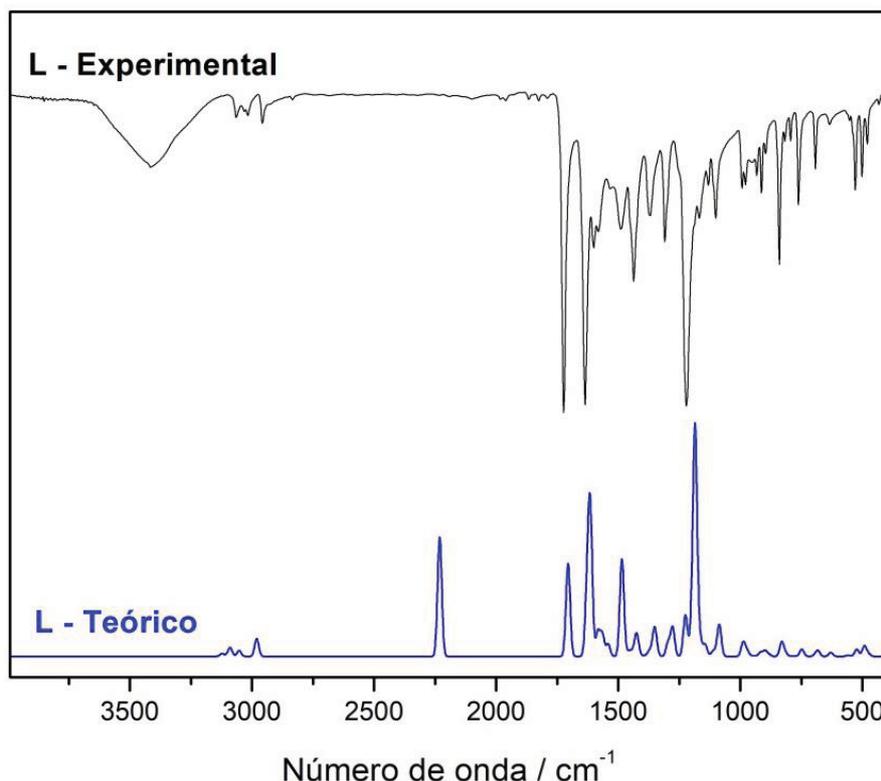


Figura 21 - Espectro de FTIR experimental (preto) e calculado (azul) do ligante L.

O espectro de infravermelho do ligante L apresentou bandas entre 3064 cm^{-1} e 2958 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos C-H aromático e aos estiramentos C-H da metila. A banda intensa em 1722 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O do grupamento éster. Em seguida, a banda ligeiramente alargada em 1635 cm^{-1} foi atribuída a um conjunto de três modos vibracionais acoplados: o estiramento C=O da cetona, os estiramentos (C-C) do sistema aromático e o dobramento (C-O-H) no plano. Segundo a previsão obtida por cálculos teóricos, o dobramento (C-O-H) no plano deve ser o modo dominante desta banda. Outra observação importante é que o estiramento C=O da cetona é deslocada para uma frequência mais baixa que a usualmente encontrada para este modo em cetonas (1715 cm^{-1}) devido a ligação de

hidrogênio intramolecular. Esse fenômeno é comumente observado na forma enólica de β -dicetonas.⁸⁹

Em 1436 cm^{-1} são encontrados novamente três modos vibracionais acoplados: o estiramento C-O do fenol, estiramentos C-C aromáticos e dobramentos C-H aromático no plano. Os dobramentos C-H aromáticos no plano aparecem novamente acoplados com a o estiramento C-O do éster na banda intensa em 1220 cm^{-1} . Por último, a banda intensa em 840 cm^{-1} foi atribuída a dobramentos C-H fora do plano. A intensidade destes dobramentos é subestimada nos cálculos teóricos.

O calculo teórico ainda prevê uma banda intensa em 2230 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, entretanto essa banda não aparece no espectro experimental. Isso ocorre porque o calculo teórico considera uma molécula isolada do vácuo, e sendo assim desconsidera as interações da hidroxila dentro da rede do sólido e com a água presente na pastilha de KBr.

3.5. ORBITAIS MOLECULARES

Cálculos teóricos podem ser usados como ferramentas muito uteis do entendimento de sistemas químicos. No presente trabalho, cálculos de DFT foram realizados para obter os orbitais moleculares (OM) do ligante L em sua forma neutra, L, (Figura 22), e reduzida, L[•], (Figura 23).

A análise dos OM de L revela que o orbital HOMO do ligante está deslocalizado sobre a molécula, tendo principalmente contribuição de orbitais π dos carbonos dos anéis e dos oxigênios do grupo oxo e da hidroxila. Apenas uma pequena contribuição é relativa ao grupo éster (orbitais π dos oxigênios). O mesmo ocorre com o orbital LUMO que é formado pelos orbitais π^* dos carbonos dos anéis e dos oxigênios do grupo oxo e da hidroxila, entretanto sem contribuição dos orbitais do grupo éster. Esse mesmo perfil de distribuição de orbitais se mantém nos OM do ligante reduzido.

As energias dos OM do ligante reduzido são mais altas se comparado a forma neutra, o que significa que a redução de L causa uma desestabilização dos orbitais. Além disso, a redução leva a formação de um orbital ocupado por um único elétron (SOMO), ou seja, um radical. O orbital HOMO de L tem energia calculada de

-6,80 eV, enquanto que o orbital SOMO de L^\bullet tem energia de -0,42 eV, ou seja, um aumento de 6,38 eV com a redução. Já para o orbital LUMO, esse aumento é menor, de 4,45 eV, já que o orbital LUMO de L tem energia de -2,95 eV e o orbital LUMO de L^\bullet tem energia de 1,50 eV. Essa diferença de desestabilização se traduz em uma diminuição no gap de energia SOMO-LUMO para a espécie reduzida, ou seja, o gap HOMO-LUMO de L é de 3,85 eV, enquanto que o gap SOMO-LUMO de L^\bullet é de 1,92 eV. Essa diminuição também se mantém para os demais orbitais virtuais de L^\bullet .

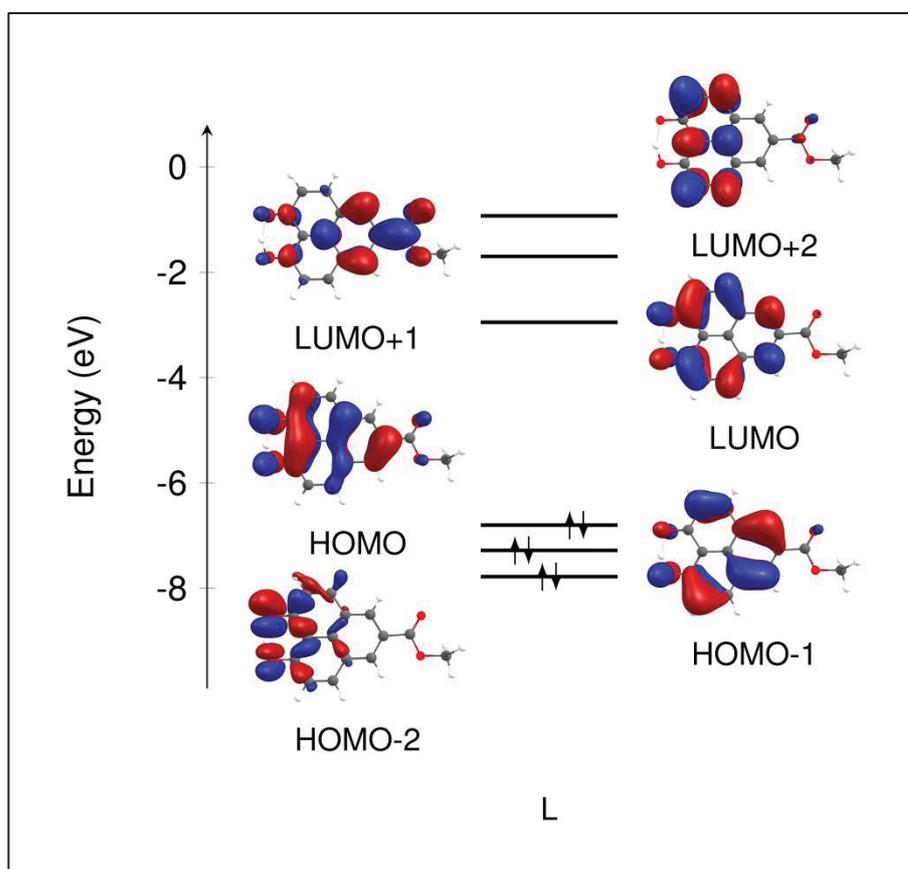


Figura 22 – Diagrama de orbitais moleculares do ligante L.

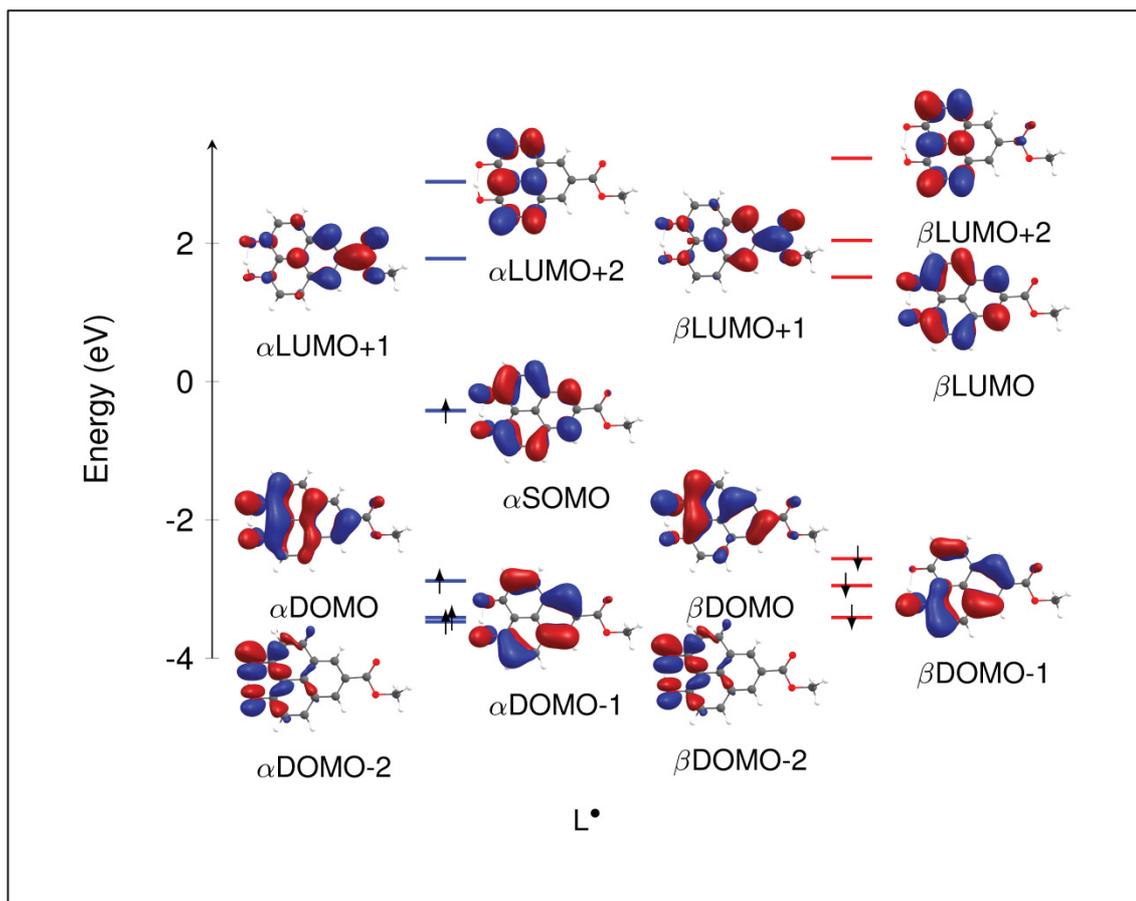


Figura 23 - Diagrama de orbitais moleculares do ligante L reduzido (L^\bullet).

3.6. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

O espectro UV-vis do ligante L (Figura 24) exibe duas bandas de média intensidade em 434 nm ($9209 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 410 nm ($8146 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) com ombro em 388 ($4486 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Outras duas bandas mais intensas são encontradas em 352 nm ($14982 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 336 nm ($7066 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Por último uma bastante intensa em 272 nm ($41176 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

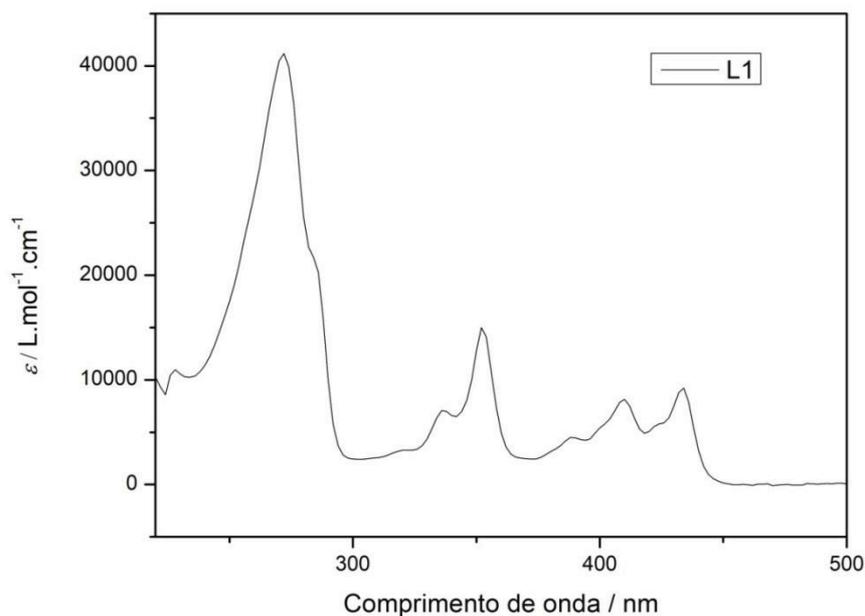


Figura 24 - Espectro de absorção do ligante L em diclorometano, 2×10^{-5} mol.L⁻¹.

O perfil de absorções encontrado para L é bastante similar com o encontrado para a 9-hidroxi-fenalenona e seus derivados com bandas intensas e bem definidas e bandas acima de 400 nm.⁸⁵ Esse padrão e as intensidades das bandas encontradas são compatíveis com sistemas aromáticos altamente conjugados.⁸⁹ Apesar dos diversos trabalhos envolvendo ligantes baseados em PHY como a 9-hidroxi-fenalenona, nenhuma explicação é fornecida quanto a natureza dessas transições. Em uma tentativa de melhor entender o espectro obtido, foram realizados cálculos de TD-DFT para L (não mostrados no presente trabalho), no entanto esses cálculos resultaram em um espectro teórico muito diferente do obtido experimentalmente. A falha na previsão do espectro da 9-hidroxi-fenalenona por cálculos de TD-DFT também é encontrado no trabalho de Das et al.⁴⁰ Isso nos leva a crer que o padrão de bandas encontrado no espectro do ligante L tem influência de interações que não são contabilizadas no cálculo teórico como interações intermoleculares em solução. Com isso, só foi possível afirmar que as transições observadas são transições $\pi \rightarrow \pi^*$, uma vez que, como visto na seção anterior, os OM de fronteira do ligante L são todos tem caráter π .

3.7. VOLTAMETRIA CÍCLICA

O estudo eletroquímico do ligante L foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica. A análise foi feita em solução de DMF (conforme descrito na seção 2.2.6). Os voltamogramas de L foram realizados nas velocidades de varredura de 100, 50, 40, 30, 20 e 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 25). Os parâmetros eletroquímicos extraídos deste voltamograma são mostrados na Tabela 2, onde E_{pc} = potencial de pico catódico, E_{pa} = potencial de pico anódico, I_{pc} = corrente de pico catódico e I_{pa} = corrente de pico anódico.

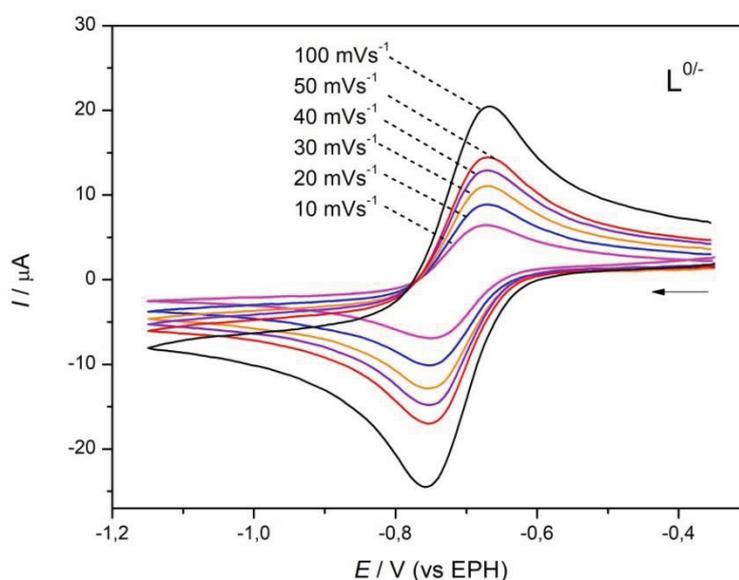


Figura 25 - Voltamograma cíclico do ligante L em DMF.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $L^{0/-}$ do ligante L, vs EPH

v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	$ I_{pa} / I_{pc} $
100	-0,670	-0,760	24,5	-24,2	-0,715	90	1,01
50	-0,670	-0,755	17,0	-17,4	-0,713	85	0,98
40	-0,670	-0,750	15,3	-15,4	-0,710	80	0,99
30	-0,670	-0,755	13,3	-13,6	-0,713	85	0,98
20	-0,670	-0,755	10,2	-10,5	-0,713	85	0,97
10	-0,674	-0,749	7,56	-7,48	-0,713	75	1,01
Média					-0,713	83,3	0,99
Ferroceno^a					0,063	88,3	1,08

^aValores médios para o processo de Ferroceno (vs Ag/Ag^+).

A voltametria cíclica do ligante L apresentou apenas um processo eletroquímico na janela de potencial analisada de 1,35 V à -1,65 V (vs EPH). Esse processo foi considerado reversível, com $E_{1/2} = -0,713$ V e $\Delta E_p = 83,3$ mV, e foi atribuído a redução de L. Os valores de $|I_{pa} / I_{pc}|$ são próximos de 1 para todas as velocidades, o que é um indicativo da reversibilidade do sistema.

A redução de uma espécie envolve a inserção de um elétron no orbital LUMO, que no caso do ligante L está centrado nos orbitais π^* dos carbonos dos anéis (Figura 22), sendo assim, a redução de L provoca uma desestabilização dos OM.

Para processos de transferência eletrônica eletroquimicamente reversíveis envolvendo espécies redox de difusão livre, a equação de Randles-Sevcik (eq 3) descreve como a corrente de pico I_p (em A) aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura v (em $V.s^{-1}$), onde n é o número de elétrons transferidos no processo redox, A (em cm^2) é a área de superfície do eletrodo, D_o ($cm^2.s^{-1}$) é o coeficiente de difusão do analito oxidado e C_o (em $mol.cm^{-3}$) é a concentração do analito.

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

A Figura 26 mostra gráfico do módulo da corrente anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) vs a raiz da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). É possível notar que a relação de $|I_p|$ e $v^{1/2}$ é linear, sendo assim caracteriza um processo redox onde as espécies limitadas por apenas difusão.

A Tabela 3 abaixo compara o valor da redução do ligante L com outras espécies orgânicas policíclicas e aromáticas. É possível ver que o valor do potencial de redução do ligante L é o mais alto e não possui um segundo

processo de redução na janela de potencial utilizada. Cálculos teóricos de DFT mostraram que existe uma grande desestabilização dos orbitais do ligante L quando ocorre a redução (seção 3.5 Figura 22). O orbital LUMO do ligante possui uma energia de -2,93 eV (no vácuo), enquanto que o ligante reduzido (L^\bullet) possui um SOMO com energia de -0,41 eV. Isso significa que a segunda redução de L estaria em um potencial mais negativos (fora da janela de trabalho de potencial da solução eletrolítica).

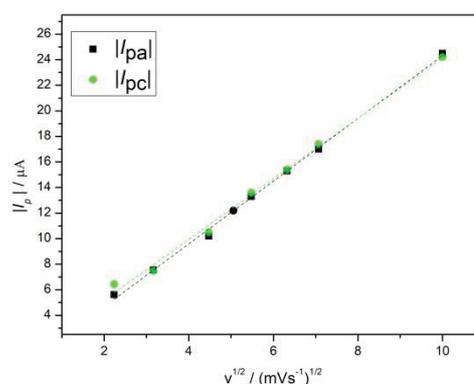
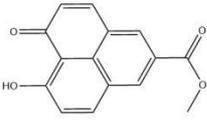
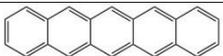
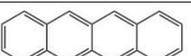
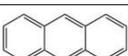
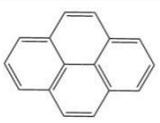


Figura 26 - Gráfico de $|I_p|$ vs $v^{1/2}$ para o processo de redução do ligante L.

Tabela 3 - Processos redox em ligantes policíclicos.

Composto	$E_{1/2}^{\text{red}2}$	$E_{1/2}^{\text{red}1}$	$E_{1/2}^{\text{oxi}1}$
 L	-	-0,71	-
 Pentaceno*	-1,67	-1,09	-
 Tetraceno*	-2,01	-1,36	1,22
 Antraceno*	-2,50	-1,75	1,56
 Pireno*	-2,55	-1,85	1,52

*Os valores coletados da ref.⁹⁰ foram convertidos de SCE para EPH pela adição de +0,244 V.⁶⁵

3.8. ESPECTROELETROQUÍMICA NO UV-VIS

O processo eletroquímico obtido na voltametria cíclica do ligante L, foi estudado por espectroeletroquímica UV-vis em DMF. Os espectros foram registrados com intervalos de 30 s e com degraus de potencial de 0,02 V em uma janela de trabalho -0,35 V à -1,20 V (Figura 27).

A redução do ligante L leva ao deslocamento batocrômico (para o vermelho) de todas as bandas e a intensificação de duas bandas em 289 nm e 300 nm. Esse deslocamento para menores energias pode ser explicado analisando o diagrama de orbitais moleculares do ligante (Figura 22) e do ligante reduzido (Figura 23). Ao sofrer a redução o gap de energia SOMO-LUMO diminui, além disso, os demais orbitais virtuais (LUMO+1 α e β , LUMO+2 α e β) também ficam mais próximos de energia do orbital SOMO. Essa aproximação na energia dos orbitais preenchidos com os orbitais virtuais faz com que as transições sejam menos energéticas, ou seja, deslocadas para comprimentos de onda maiores.

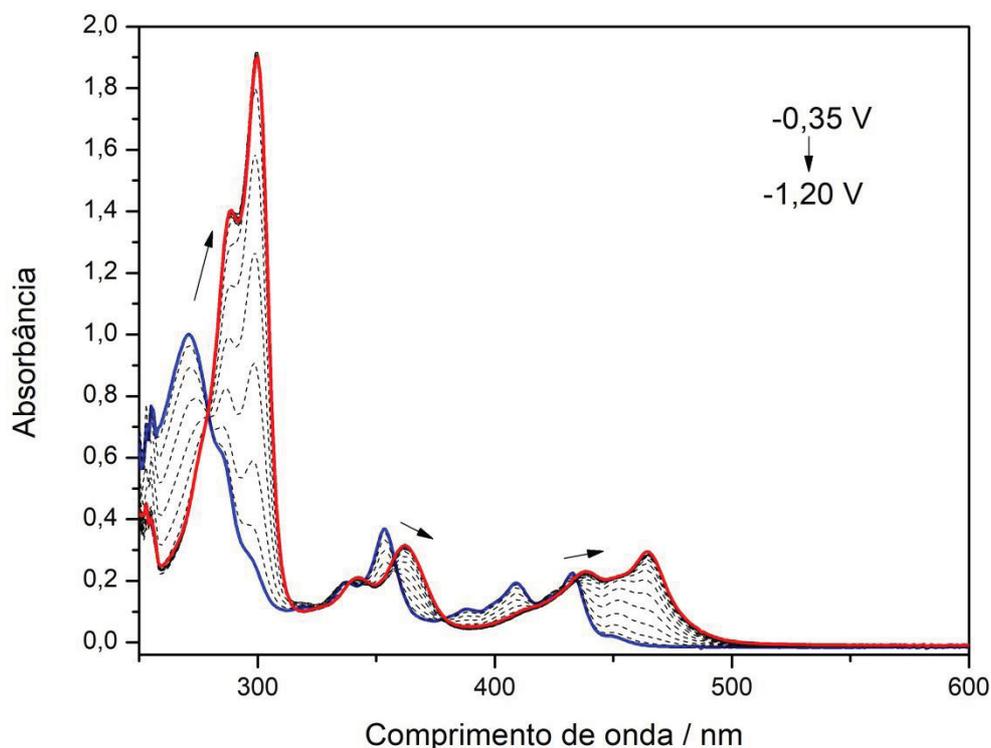


Figura 27 - Espectroeletroquímica UV-vis do ligante L em DMF. Espectro inicial em azul e final em vermelho.

CAPITULO 4

4. O COMPLEXO $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(L)Cl}]$

Neste capítulo será apresentada a caracterização do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(L)Cl}]$ por difração de raios X de monocristal (DRX), espectroscopia RMN de ^1H e espectroscopia FTIR e espectroscopia UV-vis. Também será apresentada o estudo por voltametria cíclica do complexo. Para auxiliar na interpretação dos resultados experimentais, cálculos de DTF também estão presentes neste capítulo a partir dos quais foi possível obter dados teóricos referentes às distâncias de ligação a partir da estrutura otimizada (seção 4.1), ao espectro vibracional da molécula (seção 4.3) e os orbitais moleculares do complexo (seção 4.4). Cálculos de TD-DFT também foram realizados com o intuito de auxiliar a atribuição do espectro eletrônico de absorção do complexo (seção 4.5).

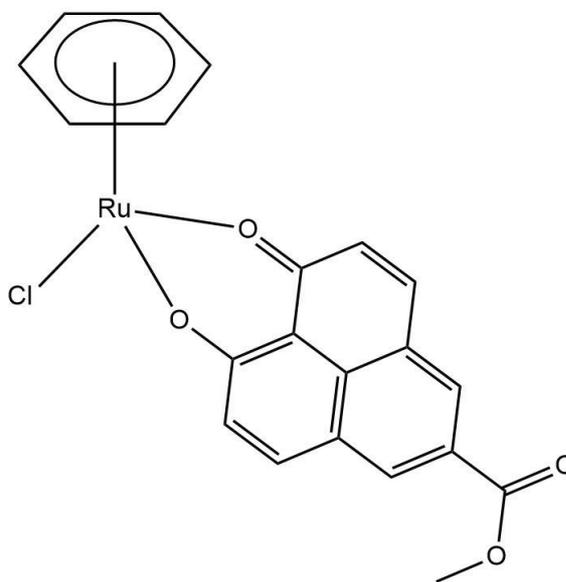


Figura 28 - Estrutura do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$.

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

Foram obtidos cristais do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ a partir da recristalização do material em etanol. Os cristais foram considerados adequados para realizar a medida DRX de monocristal. A estrutura ORTEP para o complexo é mostrada na Figura 29 com probabilidade de elipsoide de 50%. Os dados completos coletados pela medida de DRX encontram-se no Anexo 2.

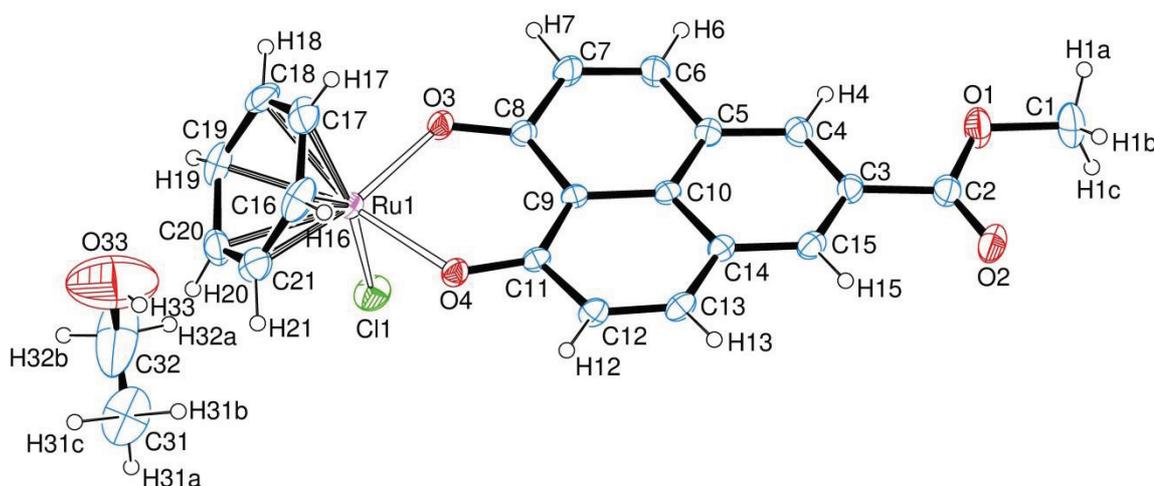


Figura 29 - Estrutura ORTEP do monocristal do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ com 50% de probabilidade de elipsoide.

Vemos na representação ORTEP do cristal que o complexo cristalizou juntamente com uma molécula de solvente (etanol). Os dados de distância de ligação obtidos experimentalmente estão de acordo com os dados obtidos por cálculo de DFT para a geometria otimizada da molécula. Alguns dados selecionados encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Comprimentos e ângulos de ligação selecionados experimentais e teóricos para o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$.

Ligação	Experimental (Å)	Dados teóricos (Å)
Ru-O(3)	2,0534	2,058
Ru-O(4)	2,0540	2,058
Ru-Cl	2,4116	2,396
Ru-C(centroide)	1,6531	1,660
O(4)-C(11)	1,277	1,289
O(3)-C(8)	1,278	1,289
Ângulos (°)		
O(4)-Ru(1)-O(3)	87,09	87,81
O(4)-Ru(1)-Cl(1)	85,58	84,75
O(3)-Ru(1)-Cl(1)	84,12	84,71
C(centroide)- Ru-O(4)	126,56	128,13
C(centroide)- Ru-O(3)	129,48	128,17
C(centroide)- Ru-Cl	128,92	128,30

O complexo apresentou geometria pseudo-octaédrica, na qual o ligante areno ocupa o equivalente a 3 sítios de coordenação facial, coerente com o esperado para complexos do tipo “piano stool”. O ligante L se liga ao átomo de rutênio com um ângulo de mordida de 87.09° , formando um anel de 6 membros. O complexo também apresentou interações intermoleculares do tipo π -stacking entre os anéis do ligante L, com uma distância entre anéis de $3,680 \text{ \AA}$ (Figura 30).

O complexo apresentou distâncias de ligação Ru-Cl ($2,4116 \text{ \AA}$) e Ru-C(centroide) ($1,6531 \text{ \AA}$) comparável com complexos de Ru(II)-areno encontrados na literatura.⁹¹ Por outro lado, os valores encontrados para as ligações Ru-O de $2,0534 \text{ \AA}$ e $2,0540 \text{ \AA}$ que são ligeiramente menores do que o encontrado tipicamente para complexos de Ru(II)-areno contendo ligantes β -dicetonados, como por exemplo, em derivados do acetilacetonado ($\sim 2.07 \text{ \AA}$).^{92,93}

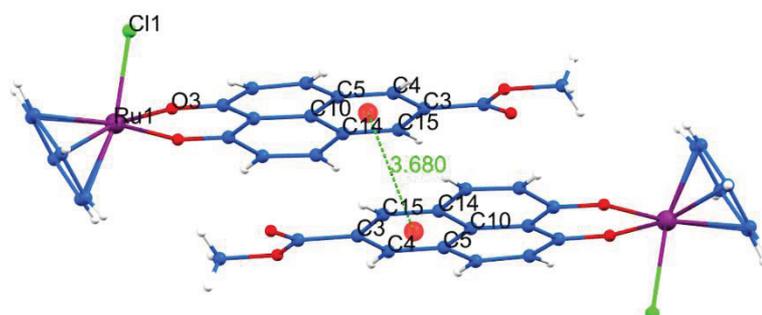


Figura 30 - Representação da interação intermoleculares do tipo π -stacking entre os anéis do ligante L no complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$.

4.2. ESPECTROSCOPIA RMN DE ^1H

O complexo foi caracterizado via espectroscopia de RMN de ^1H em solução em CDCl_3 (Figura 31). No espectro de RMN é possível observar o deslocamento dos sinais de L e o desaparecimento do sinal do fenol o que indica a coordenação do ligante L. Todo os sinais referentes aos hidrogênios do ligante L são deslocados para menores frequências (região de campo mais alto) com relação ao ligante livre. Isso indica um aumento na densidade eletrônica sobre estes hidrogênios, e assim uma maior blindagem. Esse aumento na densidade eletrônica sobre o ligante L indica um fraco caráter π -aceitador. O singlete em 5,74 ppm é referente aos hidrogênios do ligante areno e também encontra-se deslocado para frequência mais baixa quando comparado com o precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2$.

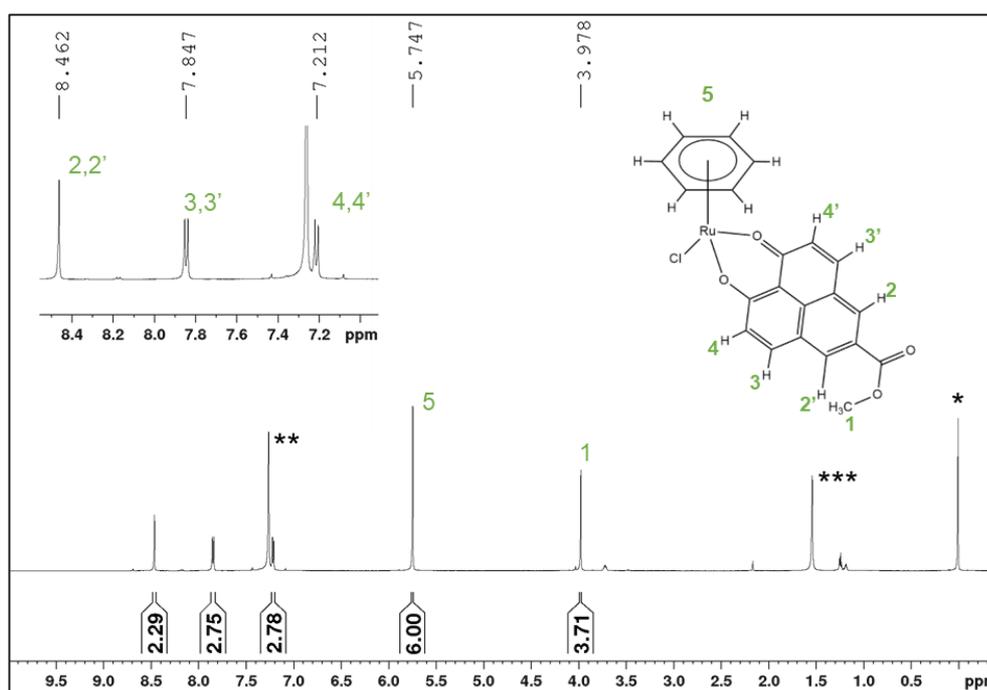


Figura 31 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$ em CDCl_3 . *TMS, ** CDCl_3 e ***água.

4.3. ESPECTROSCOPIA FTIR

Na Figura 32 abaixo são mostrados os espectros de infravermelho do ligante L, do precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2$ e do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ obtidos experimentalmente e o espectro obtido por cálculos teórico (Figura 32).

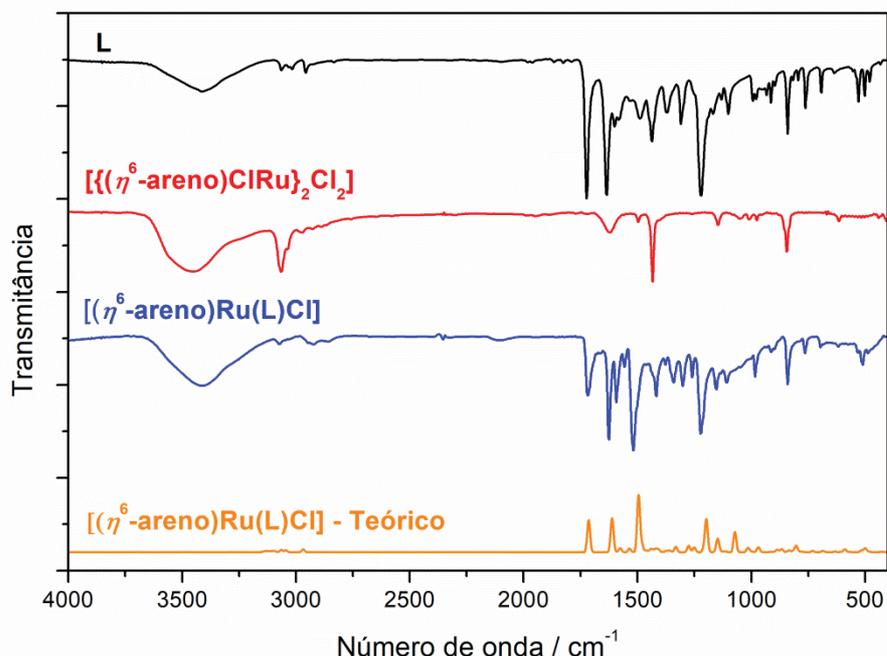


Figura 32 - Espectro de FTIR do ligante L (preto), do precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2$ (vermelho) e do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ (azul) obtidos experimentalmente em pastilha de KBr e espectro teórico do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ calculado por DFT (laranja).

O espectro vibracional do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ exibe bandas em entre 3072 cm^{-1} e 2921 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos C-H simétricos e assimétricos do ligante L e do anel benzênico (areno). É possível notar que essas bandas estão presentes tanto no complexo precursor quanto no ligante livre, entretanto a intensidade é maior no complexo precursor. Vemos também que a intensidade relativa dessas bandas no complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ é mais baixa que no precursor.

A banda intensa em 1718 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O do éter no ligante L. Essa banda se encontra ligeiramente deslocada em relação à banda do ligante livre (1722 cm^{-1}) e é idêntica ao encontrado para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ (seção 5.4). Isso indica que a influencia da coordenação do ligante L ao centro de rutênio nos modos vibracionais do grupo éster é igual em ambos os complexos. A banda 1625 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos C=C dos anéis do ligante L. A banda intensa em 1517 cm^{-1} foi atribuída principalmente ao estiramento C=O do ligante L,

relativo aos oxigênios coordenados. Já a banda referente ao estiramento C-O do éster em L, aparece novamente em 1222 cm^{-1} . As bandas de média a baixa intensidade em 1153 cm^{-1} e 1109 cm^{-1} foram atribuídas a dobramentos C-H no plano e em 983 cm^{-1} aos estiramentos C-C simétricos do anel benzênico. A banda em 849 cm^{-1} foi atribuída principalmente aos dobramentos C-H fora do plano. Assim como visto no espectro do ligante livre, o cálculo teórico subestima a intensidade desta banda.

4.4. ORBITAIS MOLECULARES

Cálculos utilizando DFT foram realizados para obter os orbitais moleculares do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ (Figura 33) e a contribuição dos ligantes e do metal para cada uma desses orbitais (Tabela 5).

A análise dos OM do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ revela que o orbital HOMO está deslocalizado sobre a molécula, tendo contribuição dos ligantes e do centro metálico, porém a contribuição majoritária é do ligante L (52,6 %). É interessante notar que essa deslocalização dos orbitais também é encontrada nos orbitais ocupados HOMO-1 e HOMO-2 e nos orbitais virtuais LUMO+1 e LUMO+2. O orbital LUMO, por outro lado, não apresenta deslocalização, estando centrado no ligante L (96,2%).

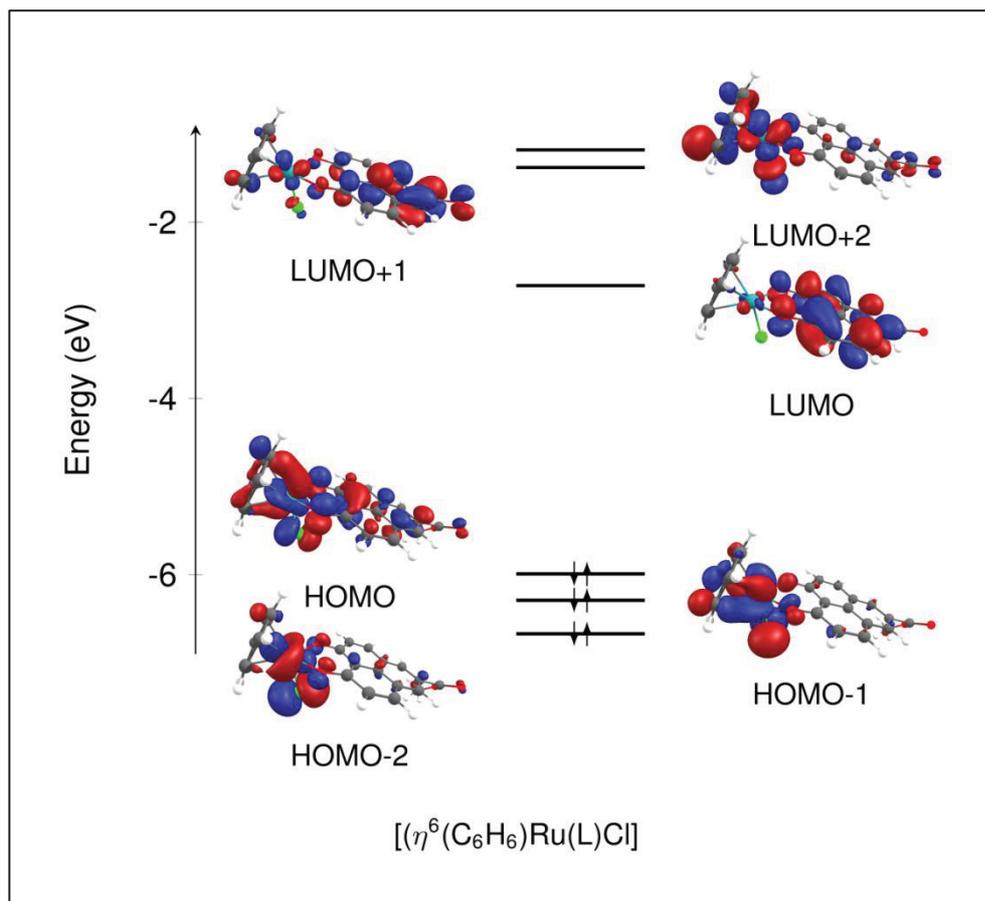


Figura 33 - Diagrama de orbitais moleculares do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$.

Tabela 5 - Contribuição para os orbitais do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$.

Orbital	Areno (%)	Cl (%)	Ru (%)	L (%)	Energia (eV)
LUMO+2	25,5	11,8	45,2	17,5	-1,18
LUMO+1	5,6	1,9	54	87,1	-1,38
LUMO	2,0	0,0	1,7	96,2	-2,72
HOMO	9,6	14,1	23,7	52,6	-5,99
HOMO-1	16,3	39,2	31,9	12,6	-6,29
HOMO-2	7,0	45,5	31,2	16,2	-6,68

4.5. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A Figura 34 mostra o espectro de absorção eletrônica do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ e do precursor $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2\}$ em solução de DMSO e do ligante L em diclorometano. O DMSO foi utilizado para a medida dos complexos devido a solubilidade do precursor. O espectro de absorção do complexo exibe bandas alargadas e pouco definidas entre 550 nm e 330 nm, similar ao encontrado no complexo precursor, porém com a intensidade elevada. A banda bastante intensa em 300 nm ($40623 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) tem intensidade próxima à banda em 272 nm no espectro do ligante L. Essa banda foi atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ internas do ligante

Para melhor visualizar a região entre 550 nm e 330 nm, foi registrado um o espectro de uma solução concentrada do complexo. O solvente escolhido para a nova medida foi acetonitrila, pois resultou em uma melhor definição nas bandas (Figura 34). Entretanto, apenas 4 máximos de bandas puderam ser identificados: 500, 434, 408 e 356 nm.

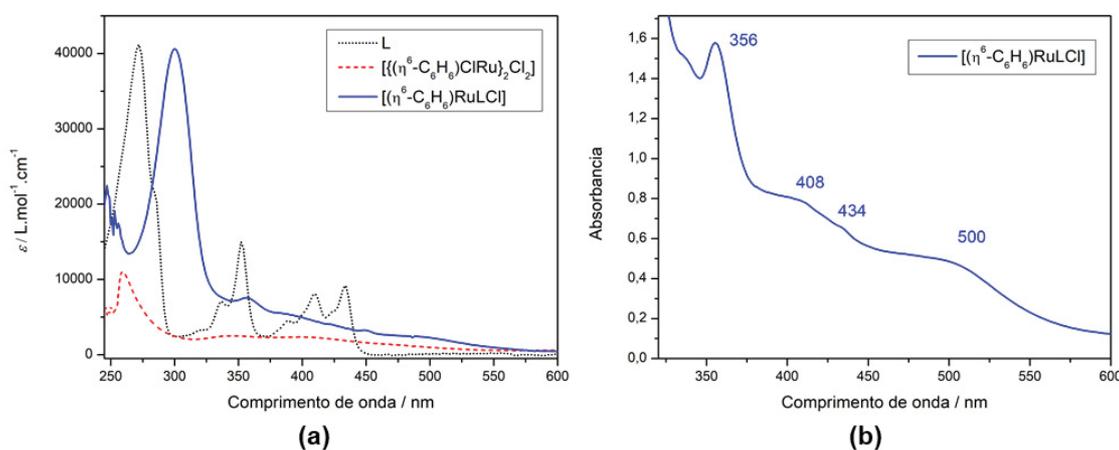


Figura 34 - Espectro de absorção do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ e $\{[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2\text{Cl}_2\}$ em DMSO e ligante L em diclorometano (a). Espectro de absorção do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ em Acetonitrila (b).

A atribuição das transições do complexo estudado foi realizada com base nos cálculos de TD-DFT, pela análise dos NTOs. A Tabela 6 mostra os valores calculados e a natureza das bandas do espectro do complexo. A banda com máximo em 356 nm foi atribuída a uma combinação de transições MLCT ($\text{Ru} \rightarrow \text{L}$) com contribuição de transições MC ($d \rightarrow d$). Transições desta mesma natureza foram atribuídas à banda com máximo em 500 nm. As bandas em 434 e 408 nm foram

atribuídas também a transições MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$) e ainda a transições internas do ligante $\pi\text{-}\pi^*$ ($\text{L}\rightarrow\text{L}$).

Tabela 6 - Transições do espectro de absorção de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ calculadas por TD-DFT.

Experimental (nm)*	Calculado (nm)	F	Transição
500	552,3	0,046	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)
	524,5	0,013	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)
	438,2	0,012	MC ($\text{Ru}(\text{d}\rightarrow\text{d})$)
	410,9	0,025	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)
434 408	402,7	0,064	$\pi\text{-}\pi^*$ ($\text{L}\rightarrow\text{L}$)
	390,7	0,014	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)
	389,2	0,356	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$) $\pi\text{-}\pi^*$ ($\text{L}\rightarrow\text{L}$)
	380,5	0,014	$\pi\text{-}\pi^*$ ($\text{L}\rightarrow\text{L}$)
356	373,9	0,020	MC ($\text{Ru}(\text{d}\rightarrow\text{d})$)
	366,7	0,202	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)
	349,2	0,096	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)
	320,2	0,022	MLCT ($\text{Ru}\rightarrow\text{L}$)

4.6. VOLTAMETRIA CÍCLICA

O estudo eletroquímico do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica em acetonitrila. A Figura 35 mostra o voltamograma cíclico do complexo na velocidade de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em dois ciclos (varreduras). É possível notar quatro processos eletroquímicos irreversíveis, sendo dois de oxidação ($E_{pa}^{oxi1} = 1,50\text{ V}$ e $E_{pa}^{oxi2} = 1,88\text{ V}$) e dois de redução ($E_{pc}^{red1} = -0,815\text{ V}$ e com $E_{pc}^{red2} = -0,915\text{ V}$). A baixa definição dos processos pode ser devido a baixa solubilidade do complexo em acetonitrila.

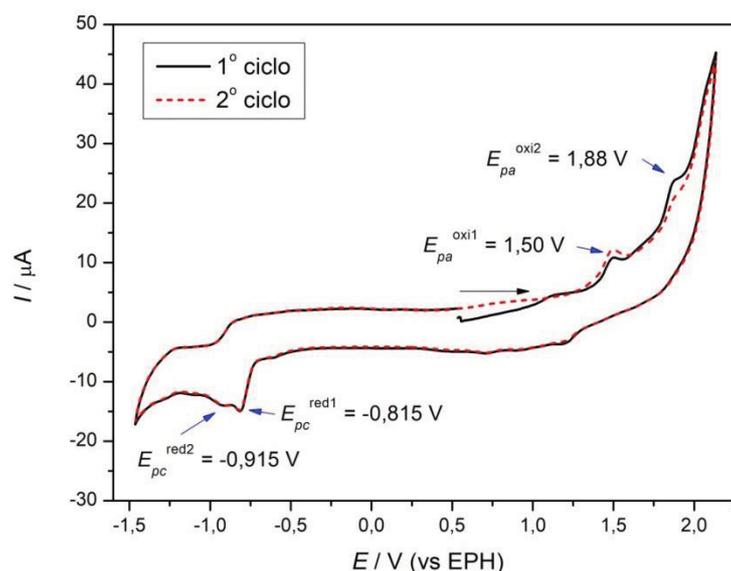


Figura 35 - Voltamograma cíclico do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ em acetonitrila na velocidade de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com 1º ciclo (preto) e 2º ciclo (vermelho).

A análise dos orbitais moleculares do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ (Figura 33 e Tabela 5) podem ser utilizados para auxiliar na atribuição dos processos encontrados, uma vez que a oxidação de uma espécie é equivalente a retirada de um elétron do orbital HOMO e a redução trata-se da inserção de um elétron no orbital LUMO.

Segundo os dados da Tabela 5, o orbital HOMO do complexo possui uma maior contribuição dos orbitais do ligante L (52,6%), com isso, pode-se assumir que o primeiro processo de oxidação (Oxi1) observado, com $E_{pa}^{oxi1} = 1,50 \text{ V}$, é um processo de oxidação do ligante L. Esse processo de oxidação não foi observado na janela de trabalho analisada para o ligante L livre*. Mais uma vez a análise dos OM das espécies pode auxiliar no entendimento do fenômeno observado: a energia do orbital HOMO do ligante livre (-6,80 eV) é menor que a energia do orbital HOMO do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ (-5,99 eV), ou seja, é mais estável, sendo assim é mais difícil oxidar o ligante livre, o que se traduz em um aumento no potencial necessário para realizar a oxidação (saindo da janela de trabalho analisada). Em suma, a oxidação do ligante L ocorre em um potencial mais baixo no complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ que provavelmente ocorreria no ligante livre devido a menor estabilidade do orbital HOMO.

Outra interessante observação que pode ser feita a respeito do caráter do orbital HOMO do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ é que, por não ter caráter predominantemente do metal, não é possível ver o a oxidação do centro metálico. O processo redox $\text{Ru}^{III/II}$ é encontrado em grande parte dos complexos de rutênio, como por exemplo em complexos de 2,2'-bisbipiridinarutênio como o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ que iremos discutir no próximo capítulo.

O orbital LUMO do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ está centrado no ligante L (96,2 %), com isso, pode-se atribuir que o primeiro processo de redução observado (Red1), com $E_{pc}^{red1} = -0,815 \text{ V}$, é um processo de redução do ligante L. Esse processo aparece em um potencial mais negativo que a redução do ligante livre ($E_{1/2} = -0,713 \text{ V}$). Essa diferença pode ser explicada pelo fato que o orbital LUMO do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ tem energia mais alta (-2,72 eV) que orbital LUMO do

* É importante lembrar que o ligante livre foi analisado em DMF devido a sua baixa solubilidade em acetonitrila e que a janela de trabalho do DMF (de -1,649 V à 1,651 V vs EPH) é menor em potenciais positivos que a janela de trabalho da acetonitrila (de -1,46 V à 2,53 V vs EPH).

ligante livre (-2,95 eV), sendo assim, é mais difícil inserir um elétron no orbital LUMO do complexo e conseqüentemente a redução ocorre em um potencial mais negativo. Entretanto, uma diferença crucial entre esses processos é que, diferente do visto para o ligante L livre, o processo de redução de L no complexo se mostrou irreversível.

CAPITULO 5

5. O COMPLEXO [Ru(bpy)₂L]PF₆

Neste capítulo serão abordadas as seguintes caracterizações do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆: difração de raios X de monocristal (DRX), espectrometria de massa, espectroscopia RMN de ¹H, espectroscopia FTIR e espectroscopia UV-vis. Também são apresentados os estudos eletroquímicos da molécula por voltametria cíclica e espectroeletróquímica UV-vis. Os dados experimentais obtidos serão confrontados com os resultados obtidos por cálculos teóricos de DFT e TD-DFT. Por último, o capítulo traz os estudos realizados com o complexo, e o complexo oxidado, na forma de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Nesta parte serão apresentadas as isotermas de pressão por área molecular, ensaio de ciclos de compressão-descompressão e ensaio de estabilidade dos filmes de Langmuir. Além disso, também serão apresentadas as caracterizações dos filmes LB por espectroscopia de IRRAS, espectroscopia UV-vis e voltametria cíclica.

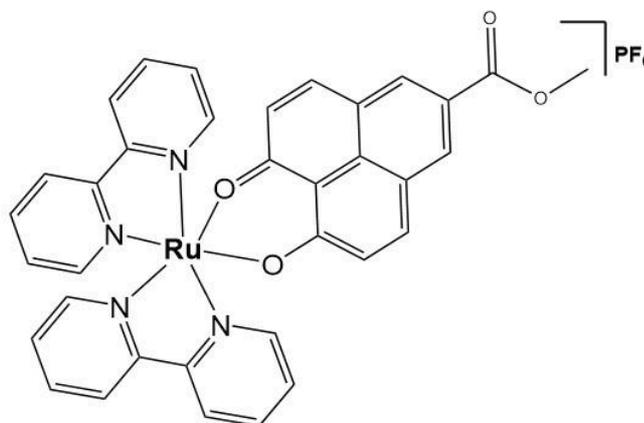


Figura 36 - Estrutura do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆.

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

Foram obtidos cristais do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ a partir de uma lenta cristalização do material em etanol com excesso de NH_4PF_6 . Os cristais foram considerados adequados para realizar a medida DRX de monocristal. Entretanto, após a análise foi verificado uma grande desordem do cristal, principalmente em relação ao contra íon PF_6^- . Foi então verificado que os cristais obtidos tratavam-se de cristais geminados (*twins*). Cristais geminados ocorrem quando há o crescimento de dois cristais separados que compartilham alguns dos mesmos pontos de rede cristalina de uma maneira simétrica. A presença desses dois cristais dificulta a coleta de dados uma vez que esses cristais não produzem um padrão de difração simples. Apesar disso, foi possível gerar uma estrutura ORTEP para o complexo (Figura 37). Os dados completos coletados pela medida de DRX encontram-se no Anexo 2.

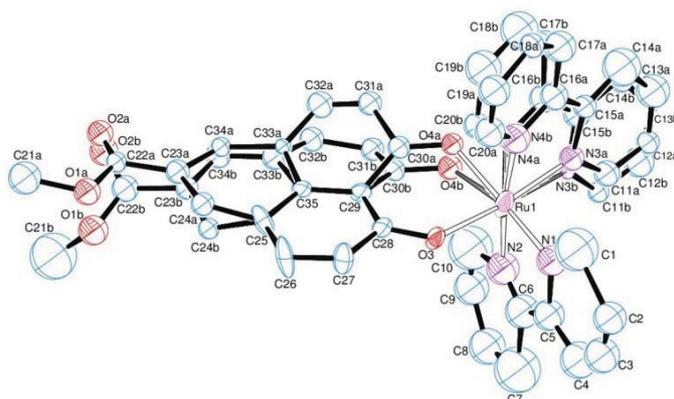


Figura 37 - Estrutura ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ com probabilidade elipsoide de 30%.

A estrutura ORTEP encontrada para o complexo mostra um dos ligantes bipyridínicos e o ligante L com átomos duplicados. Esse efeito é resultado da baixa qualidade da coleta de dados dos cristais devido a mistura entre duas estruturas distintas. Tendo em vista isso, as distâncias e ângulos de ligação podem apresentar erros em relação aos valores reais e por isso devem ser analisados com cautela. Entretanto, mesmo levando em consideração possíveis erros, pode confirmar a estrutura proposta para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, sendo esta uma estrutura inédita.

Utilizando cálculos por DFT foi feita otimização de geometria do complexo. Dados selecionados de comprimento de ligação dessas estruturas são mostrados na Tabela 7 juntamente com os dados experimentais.

Tabela 7 - Valores selecionados de comprimento de ligação do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆.

Ligação	Experimental (Å)	Dados teóricos (Å)
Ru-O(3)	2,032	2,034
Ru-O(4a)	1,971	2,035
Ru-O(4b)	2,195	
Ru-N(1)	2,017	2,029
Ru-N(2)	1,957	2,045
Ru-N(3a)	2,003	2,029
Ru-N(3b)	2,090	
Ru-N(4a)	2,270	2,045
Ru-N(4b)	1,730	

O comprimento de ligação Ru-O(3) (2,032 Å) obtido experimentalmente para o complexo é próximo do calculado teoricamente (2,034 Å). Esse valor também é coerente com o valor encontrado na literatura para o complexo análogo [Ru(bpy)₂(O,O-PLY)]ClO₄, que possui valores de Ru-O de 2,034 Å e 2,037 Å.⁴⁰ Já a ligação do rutênio com o oxigênio (4) se desdobra em duas, Ru-O(4a) e Ru-O(4b). A ligação Ru-O(4b) tem um valor muito mais alto do que o previsto pelo cálculo teórico. Calculando a média entre os valores de Ru-O(4a) e Ru-O(4b), chega-se ao valor de 2,083 Å, que é 0,048 Å maior do que o calculado. Esse valor também é maior do que o encontrado para o complexo análogo acima citado.

A análise das distâncias de ligação Ru-N é dificultada pela grande variação no comprimento desta ligação no cristal do complexo, de 1,730 Å à 2,270 Å, que leva a uma média de 2,013 Å. A ligação Ru-N(1), com comprimento de 2,017 Å, é a que mais se aproxima do valor calculado (2,029 Å). Os valores de Ru-N encontrados no cristal também estão distantes da média encontrada no complexo análogo (2,030 Å) e para o complexo precursor [Ru(bpy)Cl₂] (2,033 Å).⁹⁴ Outro desvio do esperado é o fato de a média do comprimento das ligações Ru-N onde o átomo de nitrogênio está posicionado *trans* a outro nitrogênio é maior que Ru-N quando N está *trans* a um átomo de oxigênio. Essa relação deveria ser contrária assim como visto nos dados teóricos e no complexo análogo. Isso porque o caráter σ doador do oxigênio fortalece a ligação Ru-N na posição *trans*, por outro lado o caráter π aceitador do nitrogênio compete pela densidade eletrônica do mesmo orbital dπ do metal, enfraquecendo a ligação. Esse efeito é visto também no complexo precursor [Ru(bpy)₂Cl₂], nas ligações *trans* ao ligante clorido.

5.2. ESPECTROMETRIA DE MASSA

O $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ foi caracterizado com sucesso por espectrometria de massa por APPI. O espectro de massa do ligante apresentou o íon molecular em m/z 667,0924 que é compatível com a massa esperada do complexo sem o contra íon PF_6^- ($\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ru}^+$, $667,0914 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Também se observa a distribuição isotópica característica de complexos de rutênio.

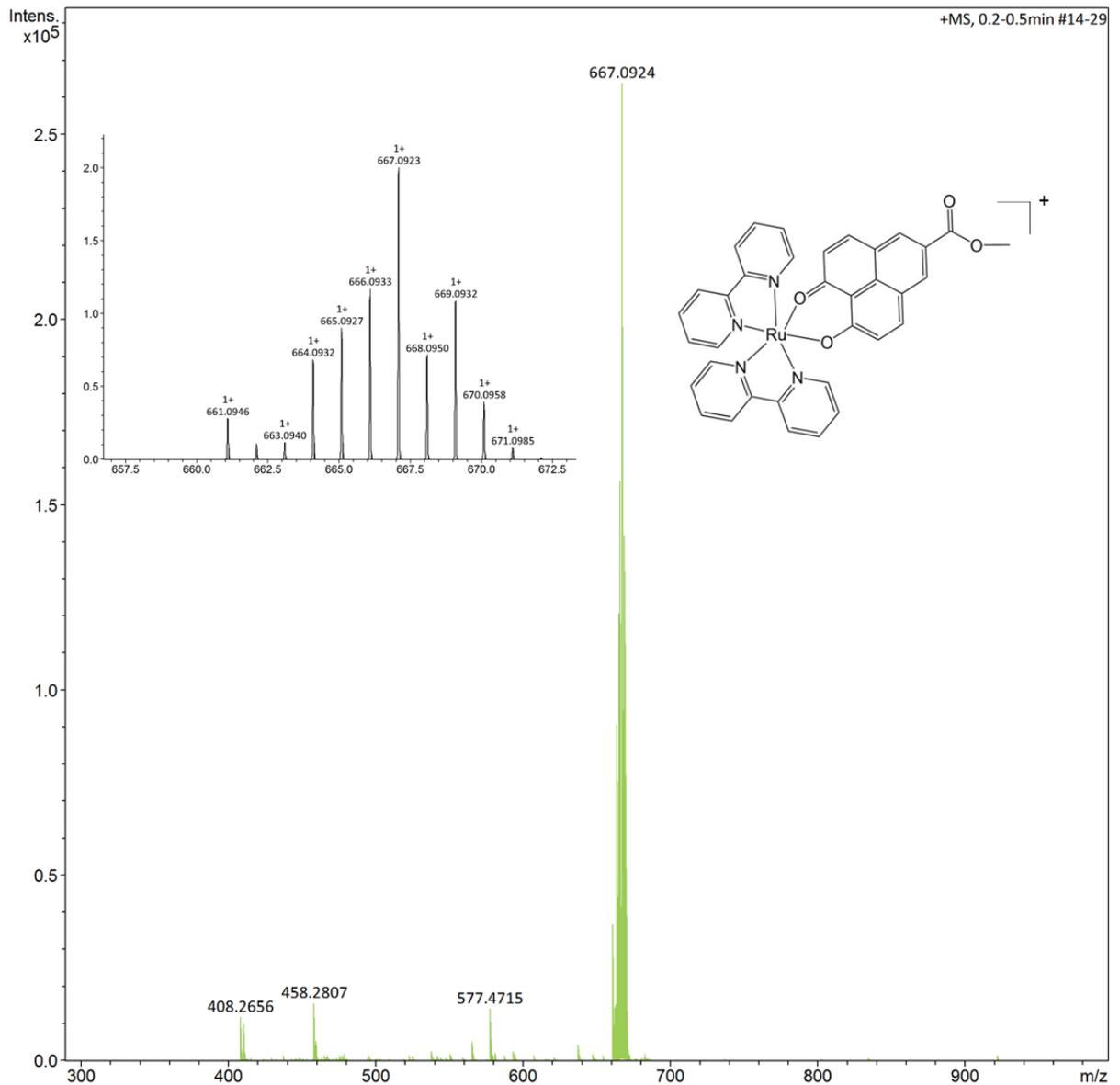


Figura 38 - Espectro de massa de alta resolução do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ operando em campo positivo (+MS).

5.3. ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^1H

O complexo foi caracterizado via espectroscopia de RMN de ^1H (Figura 39) em solução em $\text{DMSO-}d_6$. No espectro de RMN é possível observar o deslocamento dos sinais de L e o desaparecimento do sinal do fenol o que indica a coordenação do ligante L. Assim como visto no capítulo anterior para o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$, o deslocamento dos sinais de L para menores frequências, com relação ao ligante livre, indica um aumento na densidade eletrônica sobre estes hidrogênios, o que evidencia o caráter π -aceitador de L.

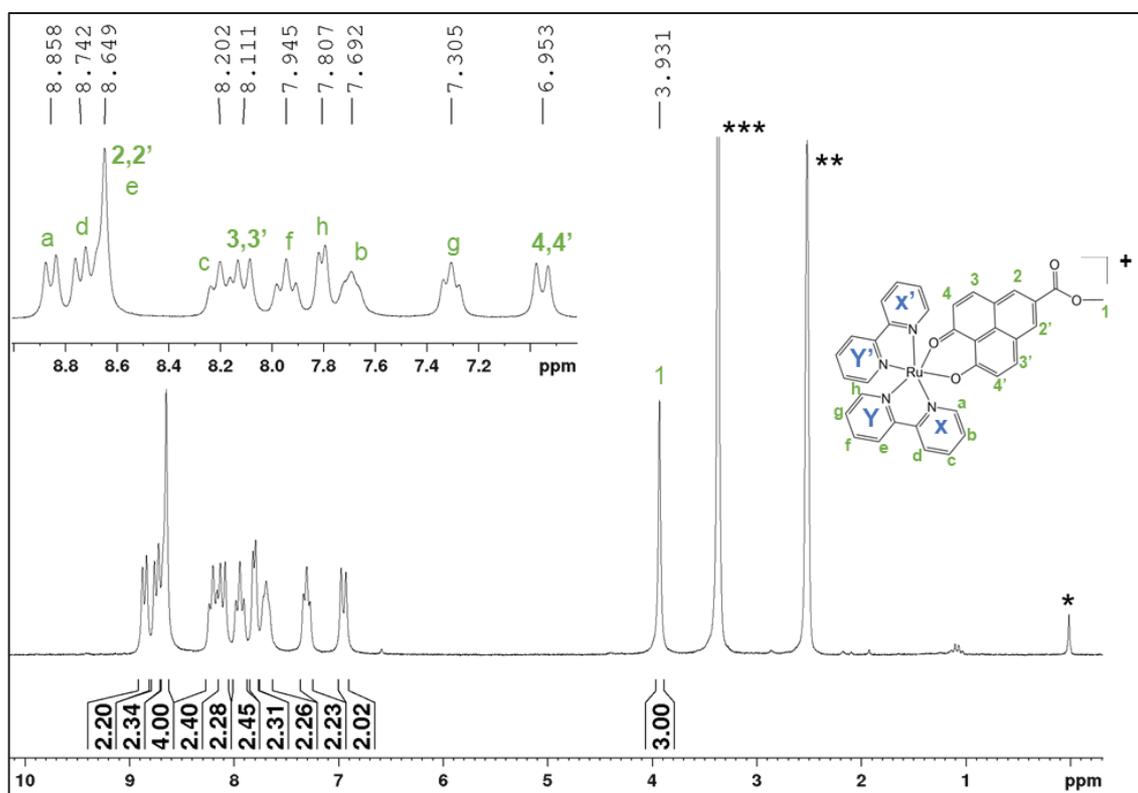


Figura 39 - Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em $\text{DMSO-}d_6$. *TMS, ** CDCl_3 e ***água.

Além dos sinais de L, na região de 9 à 7 ppm, encontram-se também os sinais relativos às bipyridinas. A atribuição dos sinais dos ligante bipyridinicos foi feita por meio da comparação com complexos similares encontrados na literatura.^{62,95} Os dois anéis que compõem cada ligante bipyridina são distintos magneticamente entre si resultante do efeito de corrente de anel dos ligantes bipyridinas. O efeito de corrente de anel ocorre quando um anel aromático é submetido a um campo magnético externo e seus elétrons π passam a circular de modo a gerar um campo magnético local. A região imediatamente acima do anel sofre então um efeito de

blindagem, enquanto que a região lateral ao anel sofre um efeito de desblindagem.⁹⁵ Devido a simetria do complexo, os anéis identificados como Y e Y' sofrem efeito de blindagem, enquanto que os anéis X e X' sofrem efeito de desblindagem.^{62,95}

5.4. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL FTIR

Na Figura 40 abaixo são mostrados os espectros de infravermelho do ligante L, do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ obtidos experimentalmente (Figura 40a). Além disso o espectro experimental do complexo foi confrontado com o espectro obtido por cálculos teóricos (Figura 40b).

O espectro vibracional do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ exibe bandas em 1718 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento C=O do éster e C-C aromático, respectivamente, ambas do ligante L. A aparição destas bandas e o seu deslocamento em relação ao ligante evidencia a coordenação de L. A banda intensa em 1506 cm^{-1} foi atribuída principalmente ao estiramento C-O do ligante L, relativo aos oxigênios coordenados. Já as bandas referentes os estiramentos C-H dos anéis aromático das bipyridinas são encontradas entre 1481 cm^{-1} à 1414 cm^{-1} , sendo essas menos intensas em relação às bandas atribuídas ao L. A banda referente ao estiramento C-O do éster em L, aparece novamente em 1220 cm^{-1} . Dois sinais intensos em 759 cm^{-1} e 729 cm^{-1} , presentes também no precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, aparecem no complexo e foram atribuídas às deformações no plano e fora do plano dos anéis aromáticos da bpy. Por fim, em 838 cm^{-1} e 557 cm^{-1} aparecem as bandas referentes ao contra íon PF_6^- .

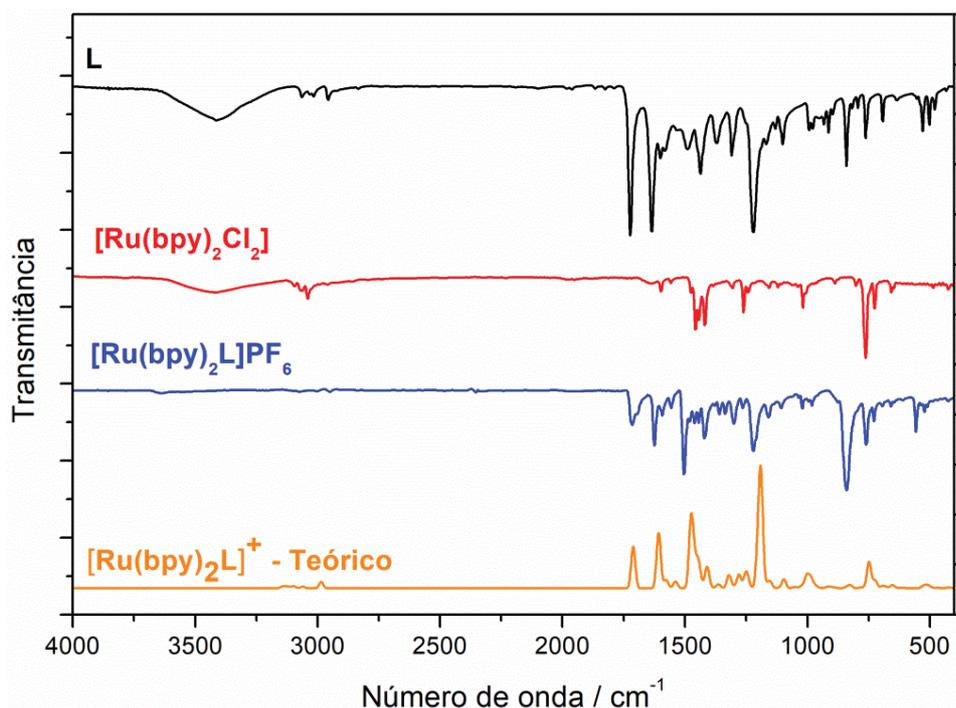


Figura 40 - Espectro vibracional de FTIR do ligante L (preto), do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ (vermelho) e do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ (azul) obtidos experimentalmente em pastilha de KBr e espectro teórico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ calculado por DFT (laranja).

5.5. ORBITAIS MOLECULARES

Assim como visto no capítulo anterior, cálculos teóricos podem ser usados como ferramentas muito úteis do entendimento de sistemas químicos. Cálculos utilizando DFT foram realizados para obter os orbitais moleculares do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ com o centro metálico em dois estados de oxidação, Ru(II) e Ru(III) (Figura 41) e a contribuição dos ligantes e do metal para cada uma desses orbitais (Tabela 8 e Tabela 9).

O orbital HOMO do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ está deslocalizado sobre o ligante L e o centro metálico, com uma maior contribuição do rutênio (44,5%). Já o orbital LUMO está localizado nas bipyridinas. É interessante notar que os dois primeiros orbitais virtuais (LUMO e LUMO+1) estão localizados nas bipyridinas, enquanto a contribuição do ligante L só aparece no LUMO+2. Essa composição é bastante diferente da observada anteriormente para os OM do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$ onde os orbitais HOMO e LUMO têm caráter do ligante. Além disso, os orbitais de fronteira HOMO (-7,99 eV) e LUMO (-4,86 eV) do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ são mais estáveis se comparado aos orbitais HOMO (-5,99 eV) e LUMO (-2,72 eV)

do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$. Isso pode ser atribuído a presença dos ligantes bipyridínicos que estabilizam o complexo através da retroligação π .

A oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ leva a estabilização dos orbitais como pode ser observado pelo diagrama de OM de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ (Figura 42). Essa estabilização de é de 3,37 eV para o orbital o SOMO e 4,17 eV para o LUMO. A deficiência de um elétron gera um radical localizado do orbital SOMO, uma vez que este OM está localizado no ligante L, é possível dizer que o ligante L estabiliza o radical formado pela oxidação. É interessante notar que existe uma mudança no caráter do orbital ocupado de mais alta energia do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$, uma vez que para o complexo não oxidado o HOMO está localizado no rutênio e no complexo oxidado SOMO esta localizado no ligante L. Por fim pode ser notado que a diferença de energia SOMO-LUMO (2,33 eV) no complexo oxidado é menor que no complexo não oxidado (3,13 eV).

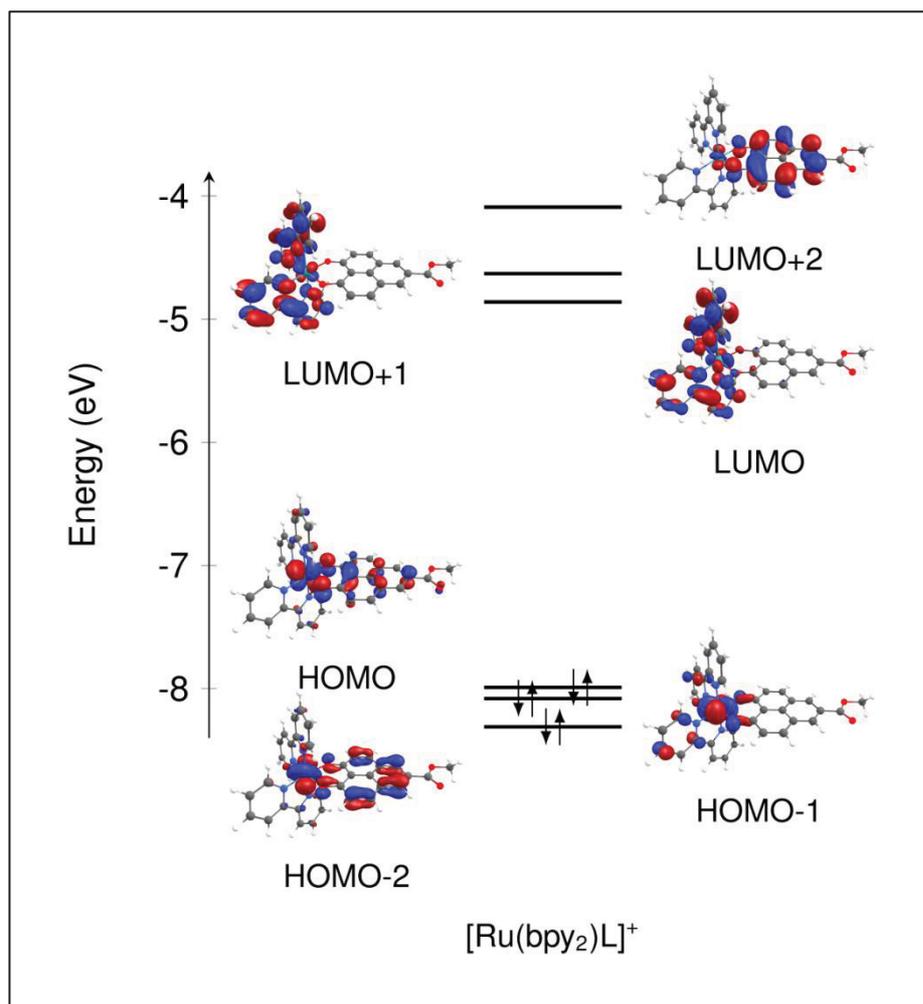


Figura 41 - Diagrama de orbitais moleculares para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$.

Tabela 8 - Contribuições orbitais do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$.

Orbital	Bpy 1(%)	Bpy 2(%)	Ru(%)	L(%)	Energia (eV)
LUMO+2	2,8	3,0	3,7	90,6	-4,63
LUMO+1	44,2	49,1	6,0	0,6	-4,84
LUMO	46,0	40,9	6,6	6,6	-4,86
HOMO	6,1	5,6	44,5	43,8	-7,99
HOMO-1	10,0	10,3	67,8	11,9	-8,08
HOMO-2	5,7	5,9	55,3	33,1	-8,31

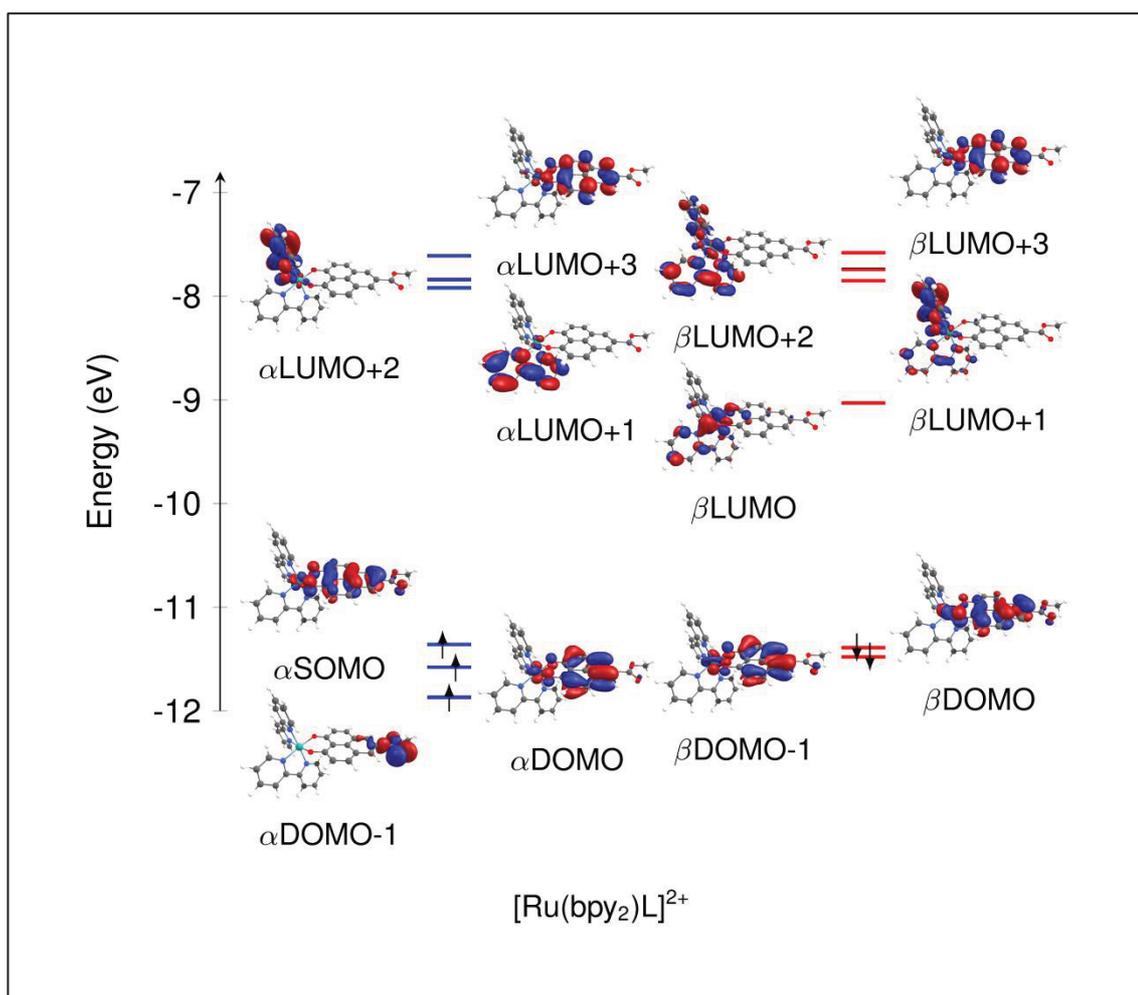
Figura 42 - Diagrama de orbitais moleculares para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$.

Tabela 9 - Contribuições orbitais para o complexo oxidado $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$.

Orbital α	Bpy 1(%)	Bpy 2(%)	Ru(%)	L(%)	Energia (eV)
LUMO+3	3,7	0,8	2,6	92,9	-7.61
LUMO+2	3,0	0,6	3,0	92,2	-7.84
LUMO+1	0,6	96,1	2,7	0,6	-7.92
SOMO	0,9	1,3	6,8	90,9	-11.36
DOMO	0,8	0,6	8,5	90,0	-11.58
DOMO-1	0,0	0,0	0,0	100,0	-11.87
Orbital β					
LUMO+3	3,4	2,1	3,5	91,1	-7.58
LUMO+2	23,1	62,6	11,8	2,5	-7.74
LUMO+1	70,9	21,3	3,2	4,6	-7.85
LUMO	7,2	21,0	53,1	18,6	-9.03
DOMO	2,2	1,7	15,6	80,4	-11.39
DOMO-1	2,6	1,8	15,2	80,5	-11.48

5.6. ESPECTROSCOPIA UV-vis

A Figura 43 mostra o espectro de absorção eletrônica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ em solução de acetonitrila e do ligante L em diclorometano. O espectro de absorção do complexo, exibe uma banda alargada com máximo em 517 nm ($13785 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), bandas pouco definidas em 390 nm ($8632 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 370 nm ($11339 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 318 nm ($16030 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), uma banda intensa em 295 nm ($46638 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), e bandas pouco definidas em 271 nm ($27821 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 258 ($28305 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

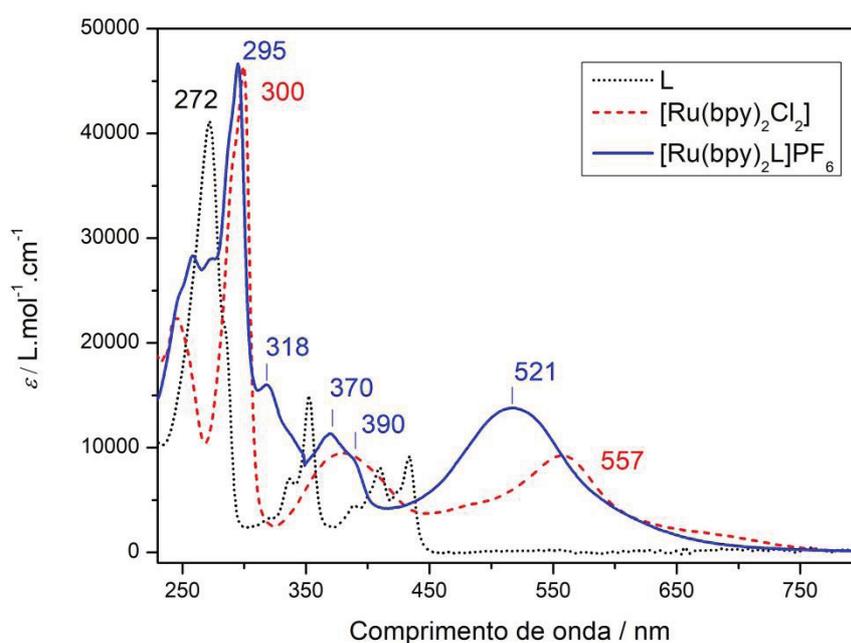


Figura 43 - Espectro de absorção no UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ em solução de acetonitrila e do ligante L em diclorometano.

Para atribuição das transições presentes no espectro do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ foram realizados cálculos de TD-DFT que geraram os Orbitais Naturais de Transição (NTO – Natural Transition Orbitals) do complexo (Anexo 1). Pela análise dos NTOs do complexo foi possível montar a Tabela 10. Os valores calculados apresentaram um desvio de até +53 nm em relação aos dados experimentais o que está dentro do erro considerado normal para este método de cálculo.

É possível dizer que o espectro do complexo é dominado por transição de transferência de carga (MLCT) para orbitais $\pi^*(bpy)$ e $\pi^*(L)$. A transição com maior força de oscilador segundo o cálculo teórico é em 563 nm e corresponde MLCT do rutênio para o ligante L. Essa transição foi relacionada com a banda alargada em 521 nm do espectro experimental. O alargamento dessa banda, que abrange em torno de 650 nm até 420 nm, pode ser explicada pelo grande número de transições calculadas para essa região (de 570 a 487 nm nos dados teóricos). Essa banda tem um deslocamento hipsocrômico em comparação a banda do complexo precursor (557 nm) o que pode indicar um aumento na diferença de energia HOMO-LUMO.

As bandas em 390 e 370 nm também foram atribuídas a MLCTs envolvendo os ligantes bpy. Já a banda em 318 foi atribuída a uma transição d-d.

Também se verifica que a transição mais energética encontrada pelo cálculo teórico é mais baixa (361 nm) do que se esperaria, entretanto isso deve-se ao número de estados (25) utilizados para o cálculo de TD-DFT. Isso significa que para obter o valor teórico correspondente às transições com máximos em 295, 271 e 258 nm seria necessário refazer os cálculos com um número maior de estados.

A banda intensa em 272 nm, presente em L, diminui drasticamente de intensidade com a coordenação ao centro metálico e provavelmente corresponde à banda em 258 nm presente no complexo. A banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ interna dos ligantes bipyridínicos, presente no complexo precursor em 300 nm, sofre um deslocamento pequeno para 295 nm.

Tabela 10 - Transições do espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ calculadas por TD-DFT.

Experimental (nm)	Calculado (nm)	<i>F</i>	Transição
517	570,0	0,020	MLCT (Ru→bpy)
	568,8	0,053	MLCT (Ru→bpy)
	564,6	0,229	MLCT (Ru→L)
	563,0	0,075	MLCT (Ru→bpy)
	537,1	0,010	MLCT (Ru→bpy)
	529,9	0,018	MLCT (Ru→L)
	494,8	0,084	MLCT (Ru→L)
	487,5	0,019	MLCT (Ru→bpy) π - π^* (L→L)
390	443,1	0,070	MLCT (Ru→bpy)
370	387,5	0,018	MLCT (Ru→bpy)
318	361,1	0,016	MC (Ru(d)→Ru(d))

5.7. VOLTAMETRIA DO COMPLEXO

O estudo eletroquímico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica em dois diferentes solvente: acetonitrila e *N,N*-dimetilformamida (DMF). Esses solventes foram escolhidos por abrangerem diferentes janelas de potencial. A Figura 44 mostra o primeiro ciclo dos voltamogramas do complexo nos dois solventes testados na velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

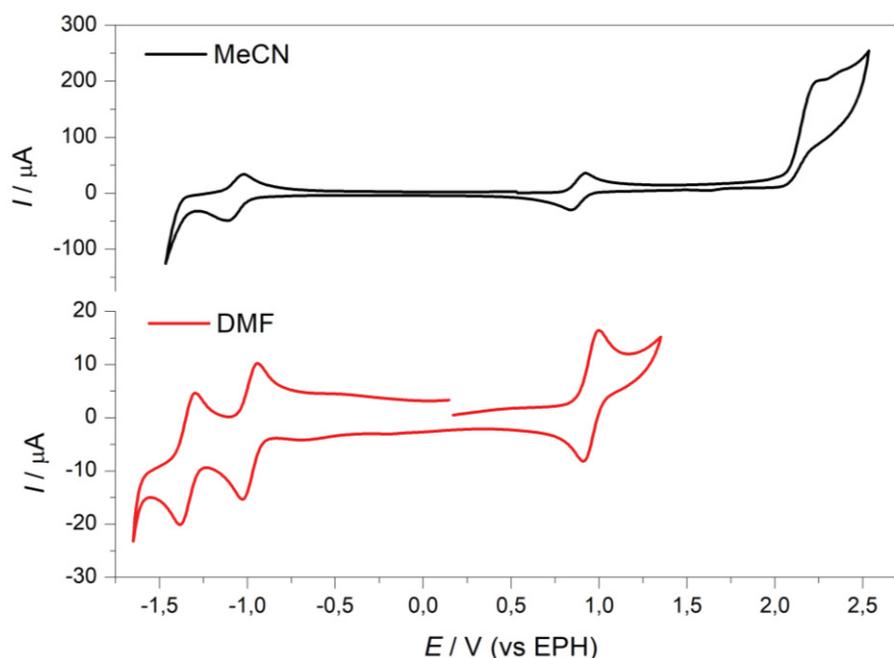


Figura 44 - Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ obtida a partir da solução em acetonitrila (acima) e em DMF (a baixo) na velocidade de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, primeiro ciclo.

A voltametria cíclica do complexo em acetonitrila foi realizada com uma janela de potencial de $2,5 \text{ V}$ à $-1,46 \text{ V}$ (vs EPH), na qual foram identificados três

processos eletroquímico, sendo dois reversíveis, $E_{1/2}^{red1} = -1,06$ V e $E_{1/2}^{oxi1} = 0,88$ V, e um irreversível, $E_a^{oxi2} = 2,24$ V. Já a voltametria cíclica do complexo em DMF foi realizada com uma janela de potencial de 1,35 V à -1,65 V (vs EPH), na qual foram identificados três processos eletroquímicos reversíveis, $E_{1/2}^{red1} = -1,34$ V, $E_{1/2}^{red2} = 0,98$ V e $E_{1/2}^{oxi1} = 0,954$ V. Os valores de $E_{1/2}$ para os processos eletroquímicos reversíveis foram calculados a partir da análise de cada um dos processos separadamente e serão discutidos a seguir.

5.7.1. Atribuição dos processos eletroquímicos

Os orbitais moleculares dos complexos [Ru^{II}(bpy)₂L]⁺ e [Ru^{III}(bpy)₂L]²⁺ foram apresentados na seção 5.5 e serão utilizados para auxiliar na atribuição dos processos encontrados.

O orbital HOMO do complexo [Ru^{II}(bpy)₂L]⁺ tem uma contribuição maior do rutênio (52,9% de contribuição), com isso, o primeiro processo de oxidação (E^{oxi1}) observado em ambas as voltametrias foi atribuído ao par redox Ru^{III/II}. Das et al. fazem a mesma atribuição para o complexo análogo [Ru(bpy)₂(O,O-PLY)]ClO₄⁴⁰ com $E_{1/2}^{oxi1} = 0,74$ V vs EPH (valor original convertido de SCE pela soma de 0,244 V).^{40,65} Entretanto é importante notar que este orbital encontra-se deslocalizado sobre o ligante L (33,9% de contribuição), sendo assim, este processo de oxidação tem também considerável contribuição de L.

O orbital LUMO do complexo [Ru^{II}(bpy)₂L]⁺ está centrado nos ligantes bipyridínicos, portanto, o primeiro processo de redução (E^{red1}) foi atribuído a redução de uma bipyridina. O segundo processo de redução (E^{red2}) só é visível na voltametria cíclica em solução de DMF, devido a sua janela de potencial mais negativa em comparação com a acetonitrila. Apesar de não terem sido obtidos dados teóricos com respeito ao complexo reduzido, o segundo processo de redução foi atribuído a redução da segunda bipyridina. Essa atribuição foi feita com base em outros complexos de rutênio bipyridínicos como, por exemplo, o [Ru(bpy)₃]⁺ que apresenta três processos de redução bastante próximos (Tabela 12), atribuídos a redução de cada uma das bipyridinas. Além disso, novamente o complexo análogo estudado por Das et al. pode dar base para essa atribuição uma vez que deste trabalho os autores

obtiveram os orbitais moleculares do complexo [Ru(bpy)₂(O,O-PLY)]ClO₄ reduzido, que mostrou que o orbital SOMO está centrado nos ligantes bipyridínicos.⁴⁰

A o processo redução do ligante L não é visto na voltametria cíclica do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ uma vez que apenas o orbital LUMO+2, possui caráter no ligante L, e sendo assim, a redução das bipyridinas deve acontecer antes.

O segundo processo de oxidação (E^{oxi2}) trata-se de um processo irreversível só visível na janela de potencial da acetonitrila. O orbital SOMO do complexo oxidado é centrado no ligante L (91,5 % de contribuição). Desta forma, a oxidação do complexo [Ru^{III}(bpy)₂L]²⁺ retira um elétron de um orbital com caráter de L, logo, o segundo processo de oxidação foi atribuído a oxidação do ligante L. Essa atribuição é diferente da fornecida por Das et al. que sugerem que esse processo tenha também contribuição da oxidação Ru^{III}→Ru^{IV}.⁴⁰

5.7.2. O par redox Ru^{III/II}

O processo eletroquímico atribuído ao par redox Ru^{III/II} pode ser observado tanto em acetonitrila quanto em DMF. Entretanto, o experimento realizado em acetonitrila foi selecionado para a presente discussão por estar longe dos limites de potencial do solvente. A Figura 45 mostra o voltamograma do complexo em solução eletrolítica de DMF nas velocidades de varredura de 200, 100, 50, 20 e 10 mV.s⁻¹. Os parâmetros eletroquímicos extraídos deste voltamograma são mostrados Tabela 11 abaixo, onde E_{pc} = potencial de pico catódico, E_{pa} = potencial de pico anódico, I_{pc} = corrente de pico catódico e I_{pa} = corrente de pico anódico. A tabela com os parâmetros extraídos da voltametria cíclica do complexo em DMF para o par Ru^{III/II} podem ser encontrados no Apêndice 1.

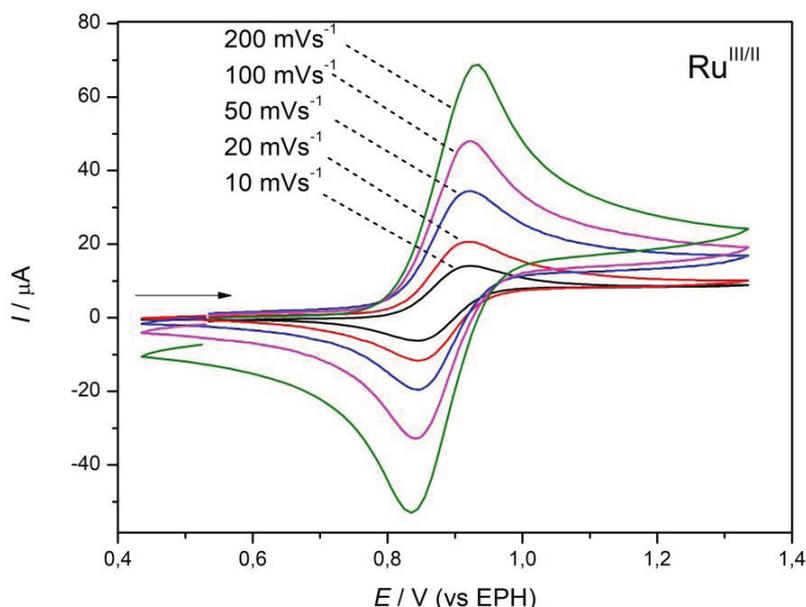


Figura 45 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, na janela de potencial de 0,40 V à 1,30 V, obtida a partir da solução a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila, nas velocidades de 200, 100, 50, 20 e 10 mV.s^{-1} .

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos para o processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ vs EPH em acetonitrila.

$v \text{ (mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$E_{pa} \text{ (V)}$	$E_{pc} \text{ (V)}$	$I_{pa} \text{ (}\mu\text{A)}$	$I_{pc} \text{ (}\mu\text{A)}$	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$\Delta E_p \text{ (mV)}$	$ I_{pa} / I_{pc} $
100	0,935	0,835	67,0	-63,9	0,885	100	1,05
50	0,920	0,845	46,5	-42,8	0,883	75	1,09
20	0,920	0,845	32,5	-29,7	0,883	75	1,09
10	0,920	0,845	20,0	-18,7	0,883	75	1,07
5	0,920	0,845	13,6	-14,1	0,883	75	0,96
Média					0,883	80	1,05
Ferroceno^a					0,089	84	0,97

^aValores médios para o processo de Ferroceno (vs Ag/Ag^+).

A partir dos dados da Tabela 11, chega-se no valor de $E_{1/2} = 0,88 \text{ V}$ para o par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. A reversibilidade do sistema foi avaliada pela diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) e $|I_{pa} / I_{pc}|$. Os valores encontrados de $|I_{pa} / I_{pc}|$ são próximos de 1 para todas as velocidades, o que é um indicativo da reversibilidade do sistema. O valor médio de $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ é bastante próximo ao encontrado para o padrão de ferroceno ($\Delta E_p = 84 \text{ mV}$) que exibe um conhecido comportamento reversível.

Assim como discutido anteriormente (vide seção 3.7), para processos de eletroquimicamente reversíveis envolvendo espécies redox de difusão livre, a equação de Randles-Sevcik descreve como a corrente de pico I_p aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura v . A Figura 46 mostra

gráfico do módulo da corrente anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) vs a raiz da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para o processo referente ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$. É possível notar que a relação de $|I_p|$ e $v^{1/2}$ é linear, portanto trata-se de um processo redox controlado por difusão.

Uma importante análise que pode ser feita a partir dos dados obtido pela voltametria cíclica do complexo é a natureza do ligante enquanto doador ou receptor. Um dos métodos mais amplamente utilizado na química de coordenação para este fim é a parametrização eletroquímica de introduzido pela Lever⁹⁶ que é descrita pela Equação 3:

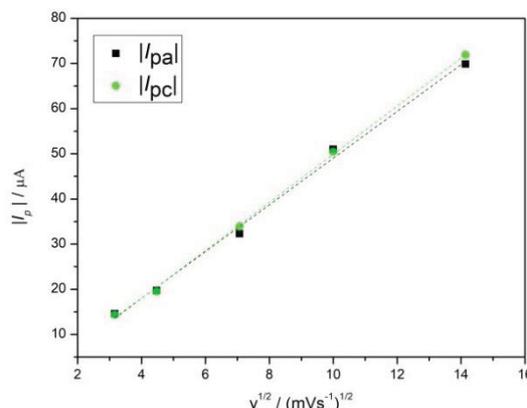


Figura 46 - Gráfico de $|I_p|$ vs $v^{1/2}$ para o processo de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$.

$$E_{\text{calc}} = xE_L(\text{X}) + yE_L(\text{Y}) + zE_L(\text{Z}) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde E_L é um valor tabelado de contribuição de potencial para um dado ligante e E_{calc} é o potencial redox do complexo. Uma vez que não temos o E_L do ligante L, podemos encontra-lo usando o valor tabelado $E_L(\text{bpy}) = 0,259$ e o $E_{1/2} = 0,88$ V do processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}$.⁹⁶ Sendo assim:

$$\begin{aligned} E_{\text{calc}} &= xE_L(\text{X}) + yE_L(\text{Y}) + zE_L(\text{Z}) \\ E_{\text{calc}} &= 4 \cdot E_L(\text{bpy}) + 2 \cdot E_L(\text{L}) \\ 0,88 &= 4 \cdot (0,259 \text{ V}) + 2 \cdot E_L(\text{L}) \\ E_L(\text{L}) &= -0,078 \text{ V} \end{aligned}$$

O valor encontrado para o parâmetro eletroquímico para o ligante L (-0,078 V) está próximo do valor tabelado para outros ligantes O-doadores como acetilacetato (-0,08) e o-acetilfenolato (-0,07), o que confirma seu caráter doador.⁹⁶ Ligantes doadores, segundo o método de Lever, têm valor negativo e assim possuem efeito de diminuição no potencial redox do complexo. Esse caráter fica evidente ao compara o potencial do par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ no complexo com outros complexos similares na literatura (Tabela 12).

Tabela 12 - Processos redox em complexos de rutênio bipyridínicos.

Composto	$E_{1/2}^{\text{red3}}$	$E_{1/2}^{\text{red2}}$	$E_{1/2}^{\text{red1}}$	$E_{1/2}^{\text{oxi1}}$	E_{pa}^{oxi2}	Referencia
[Ru(bpy) ₂ L]PF ₆		-1,336	-0,984	0,883	2,24	Este trabalho
[Ru(bpy) ₂ (O,O-PLY)]ClO ₄		-1,236	-0,746	0,744	2,024	Ref. ⁴⁰
[Ru(bpy) ₂ Cl ₂]				0,544		Ref. ⁹⁷
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	-1,531	-1,284	-1,094	1,507		Ref. ⁹⁸
[Ru(bpy) ₂ (acac)] ⁺		-1,579	-1,319	0,847		Ref. ⁹⁸

* Os valores coletados das ref.^{97,98} foram convertidos de SCE para EPH pela adição de +0,244 V.⁶⁵

O $E_{1/2}^{\text{oxi1}}$ do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ (0,883 V) bem menor do que o encontrado no complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ (1,507 V), o que é resultado da presença do ligante L que doa elétrons para o centro metálico, estabilizando o centro metálico no estado de oxidação mais alto Ru^{III}. Do ponto de vista dos orbitais moleculares, uma maior densidade eletrônica sobre o metal desestabiliza o orbital HOMO levando a diminuições do potencial redox do par Ru^{III/II}. Quando comparamos o complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ com o precursor [Ru(bpy)₂Cl₂], vemos que o precursor apresenta um $E_{1/2}^{\text{oxi1}}$ mais negativo, isso ocorre devido ao caráter mais fortemente doador dos ligante clorido. Ao se comparar com o [Ru(bpy)₂(acac)]⁺, vemos valores muito similares de $E_{1/2}^{\text{oxi1}}$ para o complexo, o que corrobora o dado obtido acima com a parametrização de Lever.

Por último, a comparação de [Ru(bpy)₂L]PF₆ com o complexo análogo [Ru(bpy)₂(O,O-PLY)]ClO₄, mostra que o análogo⁴⁰ tem um valor ligeiramente menor que o do complexo sintetizado no presente trabalho. Essa diferença é devido a presença do grupo éster (retirador) no ligante L que ao retirar densidade eletrônica dos anéis, torna o ligante L um doador mais fraco do que a 9-oxifenalenona (O,O-PLY).

5.7.3. O par redox (bpy)^{0/-}

Os processos de redução identificados na voltametria cíclica do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ foram estudados em solução eletrolítica de DMF. Como discutido anteriormente, esses processos foram atribuídos a redução dos ligantes bipyridínicos, ou seja, ao par redox (bpy)^{0/-}. O primeiro processo de redução foi chamado 1(bpy)^{0/-} e o segundo processo de redução 2(bpy)^{0/-}. A Figura 47 mostra o voltamograma do complexo em solução eletrolítica de DMF nas velocidades de varredura de 100, 50, 40, 30, 20 e 10 mV.s⁻¹. Os parâmetros eletroquímicos

extraídos deste voltamograma são mostrados na Tabela 13 abaixo. A tabela com os parâmetros extraídos do primeiro processo de redução em acetonitrila podem ser encontrados no Apêndice 1.

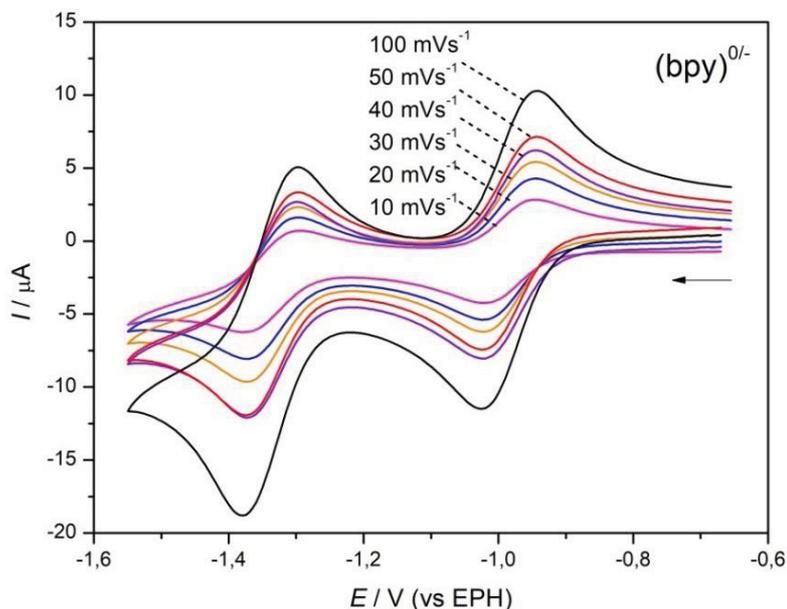


Figura 47 - Voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, na janela de potencial de -0,75 V à -1,55, obtida a partir da solução a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila, nas velocidades de 200, 100, 50, 20 e 10 mV.s^{-1} .

Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos para o processo 1($\text{bpy})^{0/-}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ vs EPH.

v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	$ I_{pa}/I_{pc} $
100	-0,940	-1,030	10,6	-10,8	-0,985	90	0,98
50	-0,940	-1,025	6,94	-7,52	-0,983	85	0,92
40	-0,945	-1,025	6,57	-7,04	-0,985	80	0,93
30	-0,945	-1,020	5,63	-6,07	-0,983	75	0,92
20	-0,945	-1,020	4,68	-4,93	-0,983	75	0,95
10	-0,945	-1,020	3,30	-3,48	-0,983	75	0,95
Média					-0,984	80	0,94
Ferroceno^a					0,063	88,3	1,08

^a Valores médios para o processo de Ferroceno (vs Ag/Ag^+).

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos para o processo 2($\text{bpy})^{0/-}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ vs EPH.

v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	$ I_{pa}/I_{pc} $
100	-1,295	-1,385	9,24	-10,3	-1,340	90	0,90
50	-1,295	-1,380	6,62	-6,02	-1,338	85	1,10
40	-1,295	-1,375	6,01	-5,96	-1,335	80	1,01
30	-1,295	-1,375	5,05	-4,65	-1,335	80	1,09
20	-1,295	-1,375	4,04	-3,73	-1,335	80	1,08
10	-1,295	-1,375	2,48	-2,33	-1,335	80	1,06
Média					-1,336	82,5	1,04
Ferroceno^a					0,063	88,3	1,08

^a Valores médios para o processo de Ferroceno (vs Ag/Ag^+).

Assim como discutido para o processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, a análise do ΔE_p e de $|I_{pa}/I_{pc}|$ foi usada para avaliar a reversibilidade do sistema. Os valores de $|I_{pa}/I_{pc}|$ foram próximos de 1 em todas as velocidades e os valores médios de ΔE_p foram próximos do padrão ferroceno para ambos os processos de redução. Com isso, ambos os processos foram considerados reversíveis.

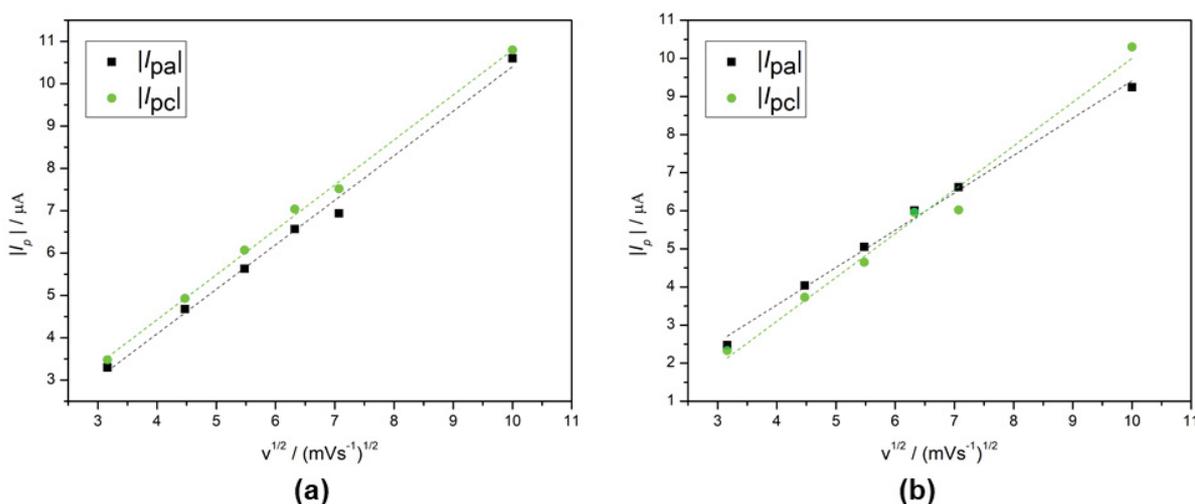


Figura 48 - Gráfico de $|I_p|$ vs $v^{1/2}$ para o processo de redução dos ligante $1(\text{bpy})^{0/-}$ (a) $2(\text{bpy})^{0/-}$ (b) do complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$.

5.8. ESPECTROELETROQUÍMICA UV-vis

Os processos eletroquímicos obtidos na voltametria cíclica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, foram estudados por espectroeletroquímica UV-vis. Novamente o experimento foi realizado em dois diferentes solventes: acetonitrila e DMF. Neste experimento as janelas de potenciais foram escolhidas de acordo com os processos eletroquímicos observados anteriormente na voltametria cíclica. Em cada uma destas janelas os espectros foram registrados com intervalos de 30 s e degraus de potencial de 0,02 V.

A Figura 49 mostra o espectro obtido no intervalo de 0,54V à 1,24V (vs EPH) correspondente ao intervalo em que está contido o processo de oxidação $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$. No espectro verifica-se a diminuição e desaparecimento da banda em 517 nm, anteriormente atribuída a transições de transferência de carga (MLCT) do metal para orbitais $\pi^*(\text{bpy})$ e $\pi^*(\text{L})$ (vide seção 5.6). Com o desaparecimento da banda em 517 nm, é possível notar o surgimento de uma banda em 757 nm, foi atribuída a transições d-d centradas no metal (MT) e LMCT $d\pi(\text{Ru}^{\text{III}}) \leftarrow \pi(\text{L}^-)$.⁴⁰ A

banda em 296 nm, referente à $\text{bpy} (\pi^* \leftarrow \pi)$, diminuiu de intensidade e se desdobra em duas bandas em 280 nm e 313 nm.

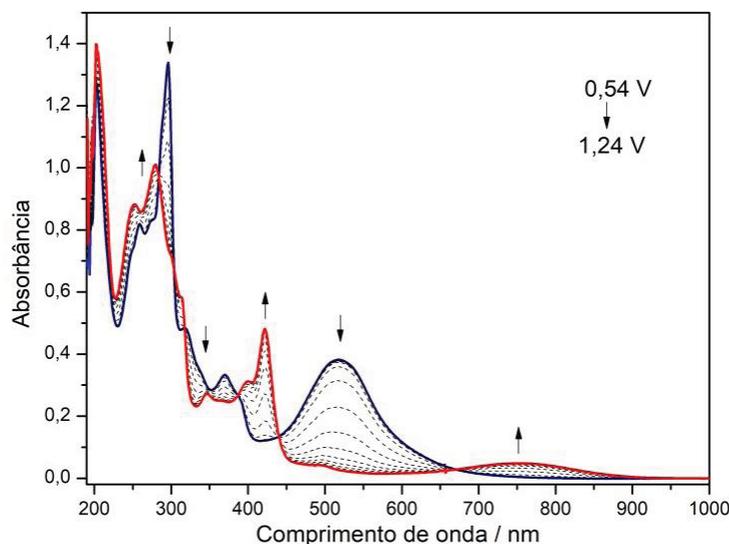


Figura 49 - Espectroeletróquímica UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em acetonitrila na janela de 0,54V à 1,24 V vs EPH.

A Figura 50 abaixo mostra o espectro obtido no intervalo de 1,94 V à 2,40 V (vs EPH) correspondente ao intervalo em que está contido o processo de oxidação ligante L. Como discutido anteriormente, esse processo se mostrou irreversível. No espectro vemos que há a diminuição de todas as bandas do complexo. O mesmo fenômeno é observado no complexo análogo estudado por Das et al.⁴⁰

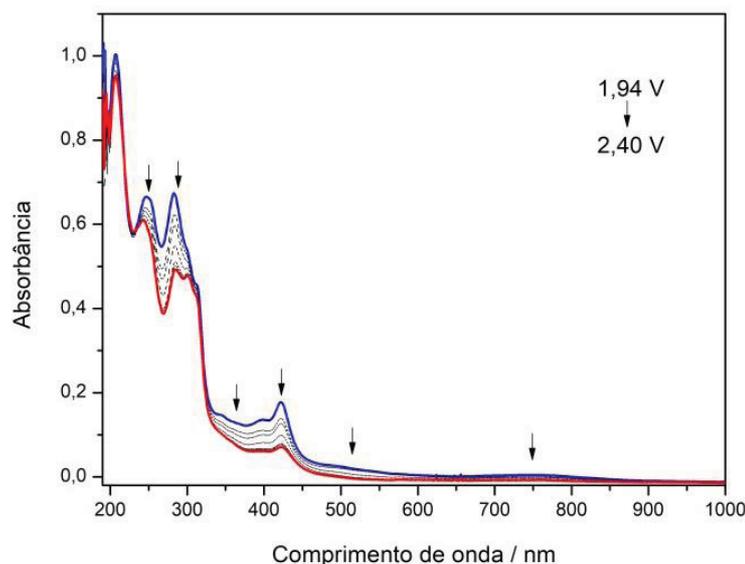


Figura 50 - Espectroeletróquímica UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em acetonitrila na janela de 01,94 V à 2,40 V vs EPH.

Por último, na Figura 51 é mostrado o espectro obtido no intervalo de -0,75 V à -1,51 V (vs EPH) correspondente ao intervalo em que está contido os processos de redução dos ligantes bipyridínicos. Na redução da primeira bipyridina vemos a diminuição da banda em 295 nm, reforçando assim a atribuição de que se trata de uma banda de transição interna da bpy ($\pi^* \leftarrow \pi$). A diminuição da MLCT em 517 nm indica que esta tem contribuições de bandas de transferência de carga do rutênio para o ligante bpy, como discutido anteriormente.

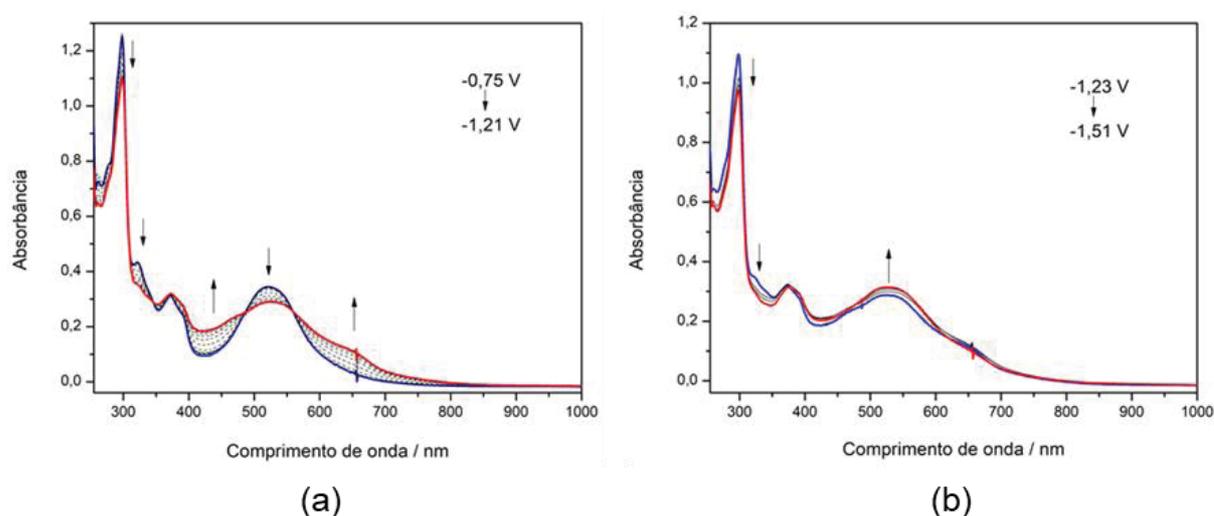


Figura 51 - Espectroeletróquímica UV-vis do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ em DMF na janela de -0,75 V à -1,51 V vs EPH.

O espectro referente a redução da segunda bipyridina não sofreu grande alteração, isso pode ter sido resultado de uma competição com a redução do solvente uma vez que o processo encontra-se próximo ao limite da janela de trabalho.

5.9. FILMES MISTOS DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Nesta seção do presente trabalho será descrita a confecção e os estudos realizados de filmes mistos de Langmuir e Langmuir-Blodgett utilizando o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$). O uso do ácido esteárico foi necessária para a confecção dos filmes devido a solubilidade do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ na subfase aquosa, que faz com que não seja possível formar uma monocamada na interface. Sendo assim, a estratégia adotada foi fazer uma mistura (1:1) com ácido esteárico. O uso de um ácido de cadeia longa na estabilização de moléculas hidrossolúveis para confecção de filmes de Langmuir não é um conceito

novo e vem sendo utilizados em diversos trabalhos encontrados na literatura.^{58,64,99,100}

O complexo foi estudado em dois estados de oxidação distintos Ru(II) e Ru(III) cujos filmes foram nomeados $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ respectivamente, sendo SA = ácido esteárico (*stearic acid*). A oxidação do complexo foi realizada com a adição de peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico em uma solução em diclorometano do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$.

A Figura 52 mostra o mapa de potencial eletrostático para o complexo de Ru(II), de Ru(III) e para íon estearato. Devido a natureza catiônica do complexo, no presente trabalho foi proposto que o ácido esteárico, na forma desprotonada (estearato), estabiliza o complexo através de interações eletrostáticas (dipolo-dipolo). Essa hipótese foi assumida após a análise dos filmes por IRRAS mostrar a ausência do contra íon PF_6^- , como será discutido mais a frente na seção 5.10.

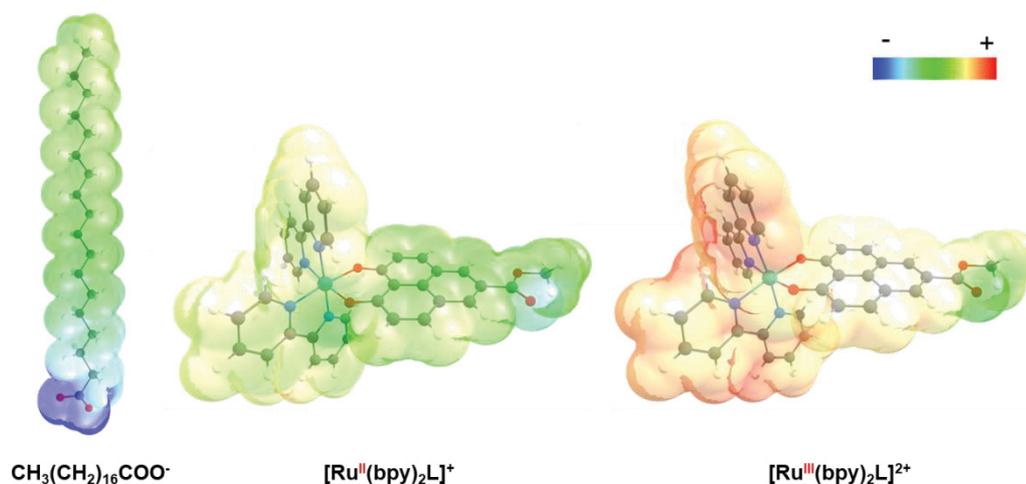


Figura 52 - Mapa de potencial eletrostático para o íon estearato e para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$.

5.9.1. Isoterma de pressão superficial pela área molecular

Na Figura 53 são mostradas as isotermas de pressão superficial pela área molecular para os filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$. Os filmes foram estudados com a adição de diferentes volumes de solução (Figura 53a e c) em diferentes velocidade de compressão de barreira (Figura 53b e d). Todas as

isotermas obtidas são diferentes da isoterma esperada para o ácido esteárico sozinho, o que indica a presença do complexo nos filmes formados.

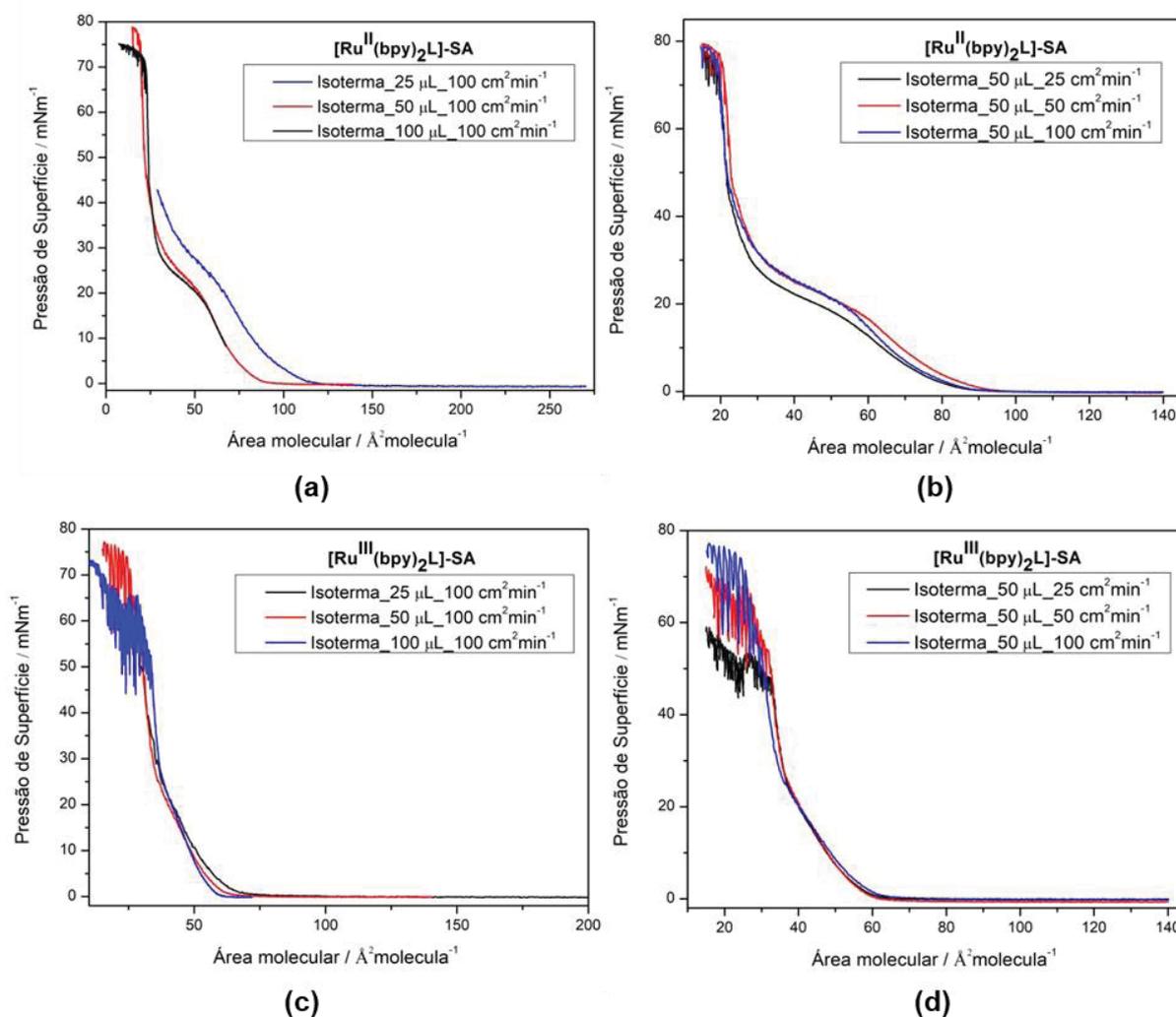


Figura 53 - Isotermas de pressão superficial pela área molecular para os filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ com variação dos volumes de solução (a e c) e velocidade de compressão de barreira (b e d).

Para ambos os filmes a velocidade com que a barreira se move em direção à compressão das moléculas tem pouca influência no perfil da isoterma. Por outro lado, o volume de solução adicionada é um fator de grande influência nas isotermas formadas para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$. Vemos na Figura 53(a) que a adição de um volume de 25 μL de solução faz com que o filme não chegue em seu colapso e apresente áreas moleculares muito maiores. Já a adição de 100 μL faz com que isoterma inicie-se em uma pressão de 10 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, o que significa que as moléculas já estão interagindo, sendo assim não é possível visualizar a primeira transição de fase do filme. Para o filme oxidado $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ volume de solução do adicionado parece ter pouca influência na isoterma do complexo oxidado.

Conforme explicado anteriormente (seção 1.3), a isoterma de pressão superficial pela área molecular mostra a mudança nas interações das moléculas dispersas sobre a subfase aquosa (mudanças de fase). A análise da isoterma de um filme pode fornecer informações a respeito do arranjo do filme e da área ocupada por cada molécula. Entretanto, quando tratamos de filmes mistos formados por moléculas agregadas, a análise pode não ser tão simples.

Para a análise das isotermas, foram escolhidas as isotermas dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ realizada depositando-se um volume de $50 \mu\text{L}$ da mistura e comprimindo o filme com uma velocidade de $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ (Figura 54).

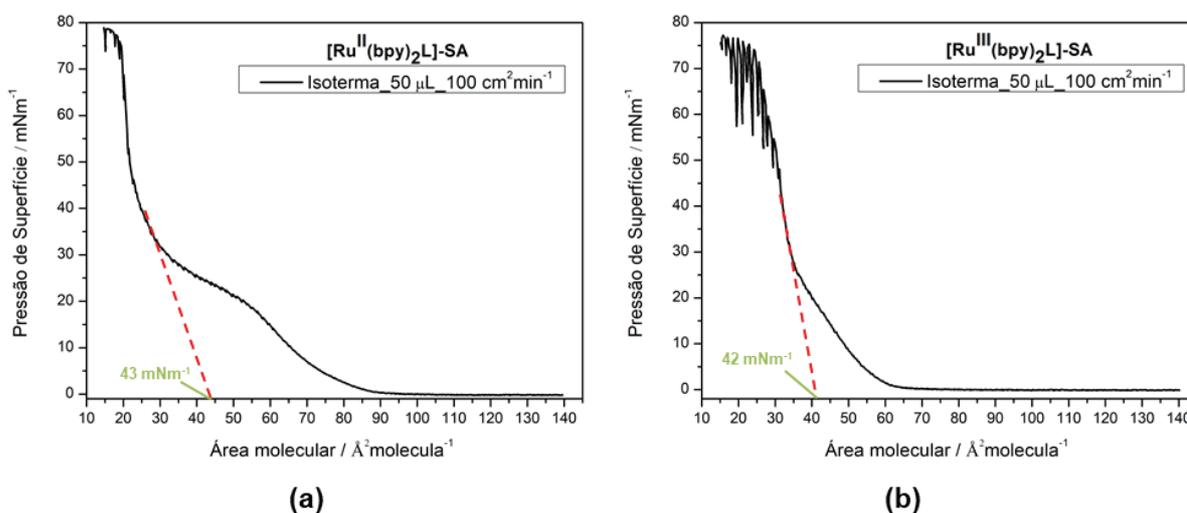


Figura 54 - Isotermas dos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ com adição de $50 \mu\text{L}$ de solução e comprimindo o filme com uma velocidade de $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

Em ambos os filmes, podem ser observadas mudanças de inflexão nas curvas atribuídas transições de fase, que refletem a mudança nas interações entre as moléculas. No primeiro momento, as moléculas estão dispersas e com pressão próxima de zero, ou seja, estão na fase gasosa. A compressão da barreira leva à aproximação das moléculas e conseqüentemente ao aumento das interações intermoleculares. Isso resulta em um aumento na pressão superficial que marca a transição para o estado líquido. Essa transição ocorre em torno de 85 \AA^2 no filme para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e de 60 \AA^2 para o filme $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$. O estado líquido estende-se até em torno de 31 \AA^2 no filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e de 35 \AA^2 para o filme $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$. É importante notar que para o filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ vemos uma transição adicional dentro da região da fase líquida em torno de 55 \AA^2 . Isso se deve

provavelmente a uma mudança no arranjo na posição ou direcionamento das moléculas.

Após a fase líquida, a mudança de angulação da curva marca a transição para o estado sólido. Para encontrar a área ocupada por uma molécula em um filme de Langmuir, passa-se uma reta tangente a região de estado sólido e observa-se onde ela intercepta o eixo X. A Figura 54 mostra como esse procedimento foi realizado para os filmes mistos estudados. A área molecular encontrada em ambos os filmes foi bastante próxima, 43 Å² e 42 Å², para [Ru^{II}(bpy)₂L]-SA e [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA, respectivamente. Essa área é maior que a encontrada normalmente para o ácido esteárico puro (20 Å²), indicando a presença do complexo nos filmes. Por outro lado, a área molecular encontrada é baixa se comparado com a área estimada da projeção de uma molécula do complexo em torno de 100 Å², obtido pela otimização da geometria pelo cálculo de DFT. Isso significa que as moléculas do complexo não ficam dispostas lado a lado no filme, e é provável que haja uma compactação eficiente das moléculas. É possível que devido a presença do íon estearato faz com que a repulsão eletrostática entre as moléculas do complexo fique menor, facilitando assim a aproximação.

Em pressões acima de 45 mN.m⁻¹ identifica-se o colapso do filme. Neste momento, a monocamada deixa de existir dando lugar a agregados e a superposição de moléculas. Para o filme de ácido esteárico puro, o colapso ocorre em torno da pressão de 65 mN.m⁻¹.

5.9.2. Ensaio de Estabilidade

Para deposição do filme em um substrato, é necessário que o filme seja estável sobre a subfase aquosa por vários minutos (dependendo do número de camada desejadas). Tendo isso em vista, é possível verificar a estabilidade do filme através de um ensaio que consiste em comprimir monocamada até a pressão de superfície escolhida para a deposição e monitorar a diminuição da área molecular por um determinado tempo.

A região de transição entre a fase líquida e sólida é chamada de região de líquido condensado. Este ponto é usado para determinar a pressão ideal para deposição do filme. Em geral, a deposição de um filme de Langmuir–Blodgett é feita em uma pressão ligeiramente superior que o ponto de líquido condensado.

A Figura 55 abaixo mostra o gráfico resultante do ensaio de estabilidade para o filme para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 55a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 55b). Os filmes foram monitorados por 3300 s e apresentaram uma perda de massa de 12,3% e 6,60% respectivamente. Essa perda de massa nos filmes, provavelmente, reflete a capacidade das moléculas do complexo de se difundirem na fase aquosa, ou seja, ainda há solubilização das espécies durante todo o experimento. Apesar da alta perda de massa observada, o filme foi considerado estável o suficiente para deposição nos substratos sólidos.

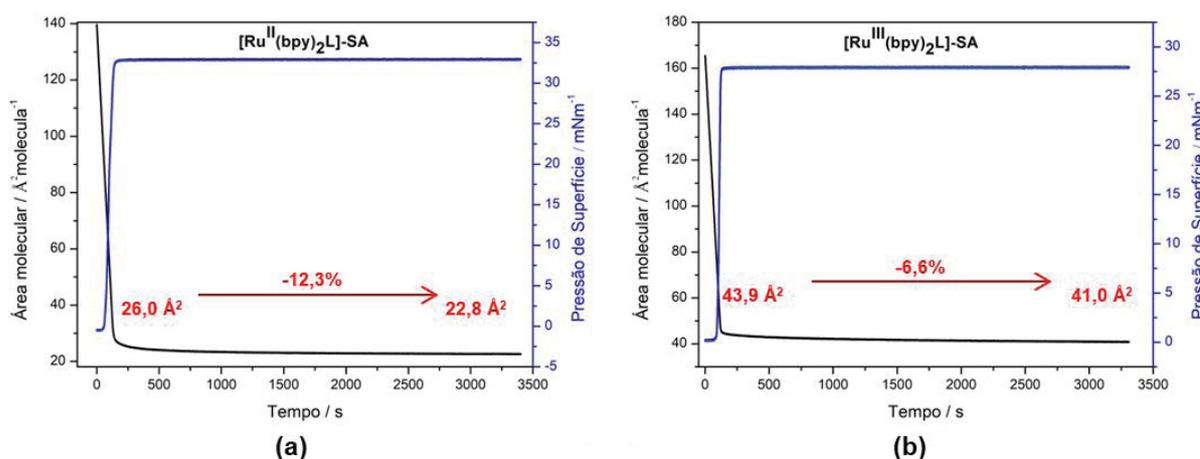


Figura 55 - Ensaio de estabilidade para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).

5.9.3. Ensaio de Ciclos de Compressão-Descompressão

Também foi realizado o experimento de ciclos de compressão e descompressão (Figura 56). Para cada filme foram realizados 5 ciclos. Neste experimento, as moléculas depositadas na subfase aquosa são comprimidas até a pressão correspondente ao ponto de líquido condensado e em seguida descomprimidas. Esse processo permite que as moléculas se aproximem o suficiente para que haja interações intermoleculares e então são afastadas. Quando essas interações são irreversíveis, observa-se o um afastamento entre as curvas de compressão e descompressão devido ao efeito de histerese.

O efeito de histerese é bastante pronunciado no filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$, ou seja, quando as moléculas são comprimidas formam agregados fortemente unidos que não se desfazem com a descompressão do filme. Em contrapartida, o $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ apresenta baixa histerese. Também vemos que para o filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ a distância entre a curva de compressão e descompressão diminui com o passar dos ciclos, o que não ocorre para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$. Essa diferença pode ter relação com o arranjo diferente das moléculas nos dois filmes devido a diferença de carga. Um fator que interfere na comparação das curvas é diferença nas condições em que foram realizados os experimentos. No caso do filme contendo o complexo de Ru(II) a temperatura da subfase aquosa de aproximadamente 21 °C, enquanto para o complexo de Ru(III) era de 17 °C. Mesmo assim, essa diferença de temperatura não deve ser a causa principal na diferença entre os resultados obtidos para os dois filmes.

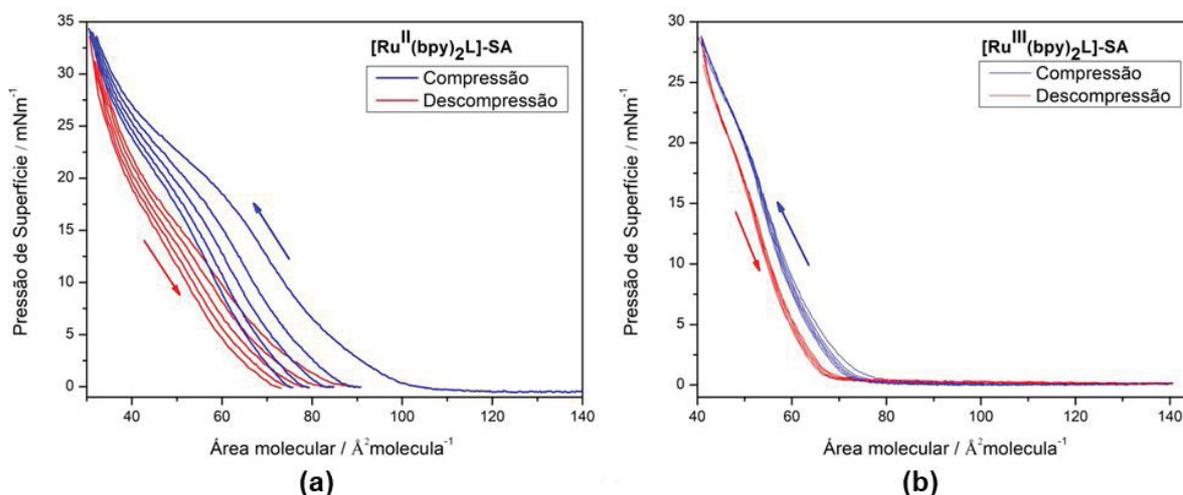


Figura 56 - Ensaio de compressão-descompressão para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).

5.10. ESPECTROSCOPIA DE IRRAS

Uma técnica espectroscópica que pode ser utilizada para caracterizar filmes LB é a espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy- IRRAS). Essa técnica foi popularizada por Greenler com seu trabalho em superfícies metálicas reflexivas em 1966.^{101,102} O material a ser analisado deve estar depositado em uma superfície (substrato) refletora e um feixe de luz rasante é incidido na amostra (Figura 57). O feixe rasante, normalmente em

um ângulo de 80° em relação a normal, minimiza as contribuições do substrato sendo assim uma técnica ideal para o estudo de filmes ultrafinos como os filmes LB.

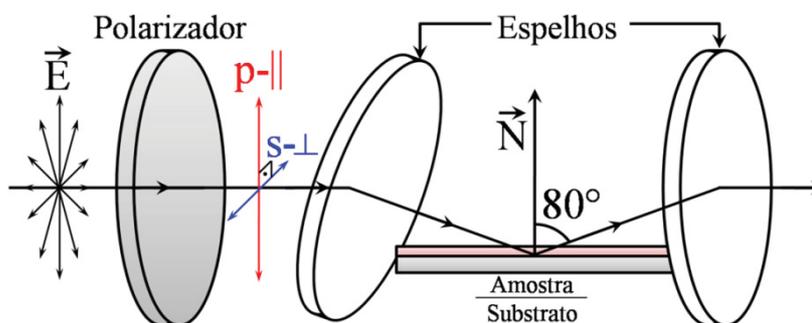


Figura 57 - Esquema simplificado da análise por IRRAS. Imagem reproduzida de ref.¹⁰³

Simplificadamente, assim como em outras técnicas de espectroscopia no infravermelho, os sinais na IRRAS são gerados por meio da interação entre o campo elétrico oscilante da luz, com o vetor momento dipolar da amostra.¹⁰⁴ Essa técnica permite também o uso de polarizadores para ajudar a fornecer informações adicionais a respeito da orientação das moléculas. O polarizador permite a passagem de apenas uma direção de oscilação do campo eletromagnético do feixe de luz antes de incidir na molécula.⁵⁹ Se o momento de dipolo oscilante de um determinado grupo coincide com a orientação da polarização ocorre um aumento na intensidade de absorção no espectro. No presente experimento foram testadas duas polarizações: a polarização paralela à normal (polarização em p-) e a polarização perpendicular à normal (polarização em s-).

Para o experimento de IRRAS, os filmes mistos foram depositados em um substrato de ouro. A Figura 58 mostra os espectros obtidos para os filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 58a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 58.b) com polarização em s-, em p- e sem polarização. Para fins de comparação, também são mostrados os espectros de FTIR obtidos do complexo e do ácido esteárico na forma de pó dispersos em pastilha de KBr.

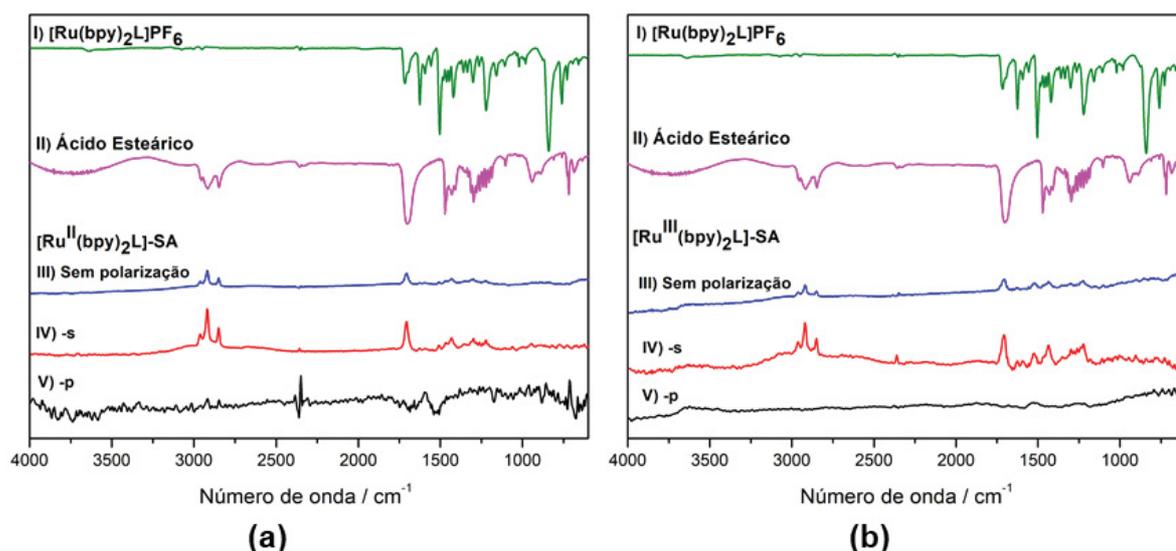


Figura 58 - Espectro de FTIR de pó do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ (I) e ácido esteárico (II). Espectro de IRRAS dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b) sem polarização (III) com polarização em $-s$ e (IV) com polarização em $-p$ (IV).

Os espectros de IRRAS para os dois filmes mistos avaliados apresentaram o mesmo perfil. Vemos na Figura 58 que a curva em azul, relativo ao espectro sem polarização dos filmes, é igual no filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 58a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 58b). Esses espectros sem polarização revelaram principalmente bandas compatíveis com a presença do ácido esteárico. Entre 2962 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} é possível observar as bandas referentes a estiramentos C-H da cadeia alifática. Essas bandas parecem mais definidas nos espectros dos filmes do que no espectro em pó do ácido esteárico (curva rosa da Figura 58a e b). Isso pode indicar uma menor interação lateral entre as cadeias alifáticas, o que pode por sua vez ser um resultado de um afastamento entre as moléculas de ácido esteárico nos filmes em relação ao pó. O sinal intenso em 1704 cm^{-1} é compatível com o estiramento C=O no ácido esteárico. Não foram observadas bandas referentes aos estiramentos C-C aromáticos de L (1623 cm^{-1}), que devem ser encobertas pelas bandas do ácido esteárico. Também não foram observadas bandas do contra íon PF_6^- (838 cm^{-1} e 557 cm^{-1}), este porém bastante intensa no espectro do pó. A ausência das bandas de PF_6^- pode indicar que este está se difundindo para a subfase aquosa durante a deposição dos filmes, o que pode significar que o estearato está servindo como contra íon. A polarização do feixe de luz perpendicular à normal (em s-) gera a intensificação de todas as bandas se comparado com os espectros sem polarização para ambos os filmes (curva vermelha Figura 58a e b). Por outro lado, a polarização paralela à normal (em p-) extingue todas as bandas dos espectros dos filmes (curva

preta Figura 58a e b). Esse resultado mostra que os momentos de dipolo das vibrações em ambos os filmes estão alinhados perpendicularmente a normal, ou seja, aproximadamente paralelas ao plano do substrato.

5.11. ESPECTROSCOPIA UV-vis

Foi utilizada a espectroscopia de absorção no UV-vis para caracterizar os filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 59a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (Figura 59b) depositados em substrato de quartzo. A Figura 59 mostra a comparação entre os espectros dos filmes e os espectros dos complexos em solução de acetonitrila. O espectro de solução do complexo oxidado foi feito em acetonitrila com as mesmas condições de oxidação utilizadas para gerar a solução utilizada na confecção do filme $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$.

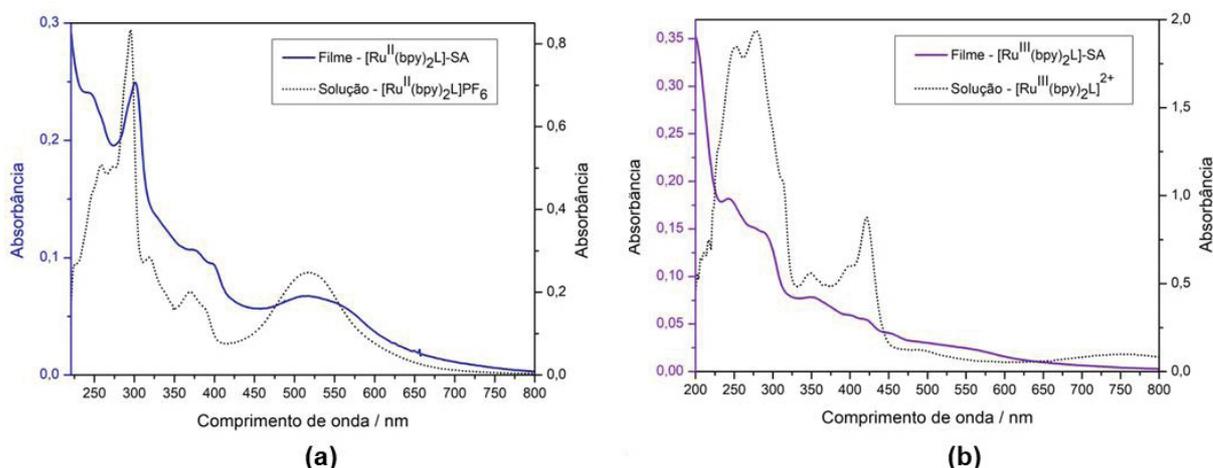


Figura 59 - Espectroscopia UV-vis dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b) em substrato de quartzo e espectro dos complexos em solução de acetonitrila.

Os espectros de ambos os filmes apresentam as mesmas bandas encontradas nos espectros do complexo e do complexo oxidado em solução, o que comprova a presença do complexo nos filmes. Não são observadas mudanças significativas entre os espectros dos filmes e o espectro em solução sugerindo uma baixa interação entre as moléculas, uma vez que interações entre os cromóforos ou entre os ligantes resultaria no deslocamento do λ_{max} das bandas do espectro. A mudança mais significativa presente nos espectros dos filmes, é no espectro do filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$, em que ocorre o deslocamento da banda em 258 nm para 245 nm ($\Delta = -13$ nm). Esse comportamento pode indicar que existem interações entre as moléculas, sendo mais provável uma interação do tipo π -stacking (agregado face-

a-face).⁵⁹ A banda do filme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ em 517 nm não apresenta deslocamento, sugerindo que os momentos de dipolo da transição MLCT estão isolados. Os baixos valores de deslocamentos das bandas apontam para interações fracas entre os orbitais das moléculas do complexo o que sugere um afastamento das moléculas.⁵⁶

5.12. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Foi realizado o estudo do comportamento eletroquímico através da voltametria cíclica dos filmes mistos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ depositados com 20 camadas em substrato vítreo com uma camada condutora de FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*). Para este experimento, o filme de FTO tem a função de eletrodo de trabalho, que fica em contato com o filme misto do complexo depositado. A análise foi feita em solução aquosa, utilizado um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, e um fio de platina como contraeletrodo. A janela de potencial estudada para os filmes é menor do que a usada no estudo em solução devido a limitação do solvente aquoso.

A Figura 60 mostra o voltamograma dos filmes mistos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ nas velocidade de varredura de 100, 50, 40, 30, 20 e 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os parâmetros eletroquímicos extraídos deste voltamograma são mostrados na Tabela 15 abaixo.

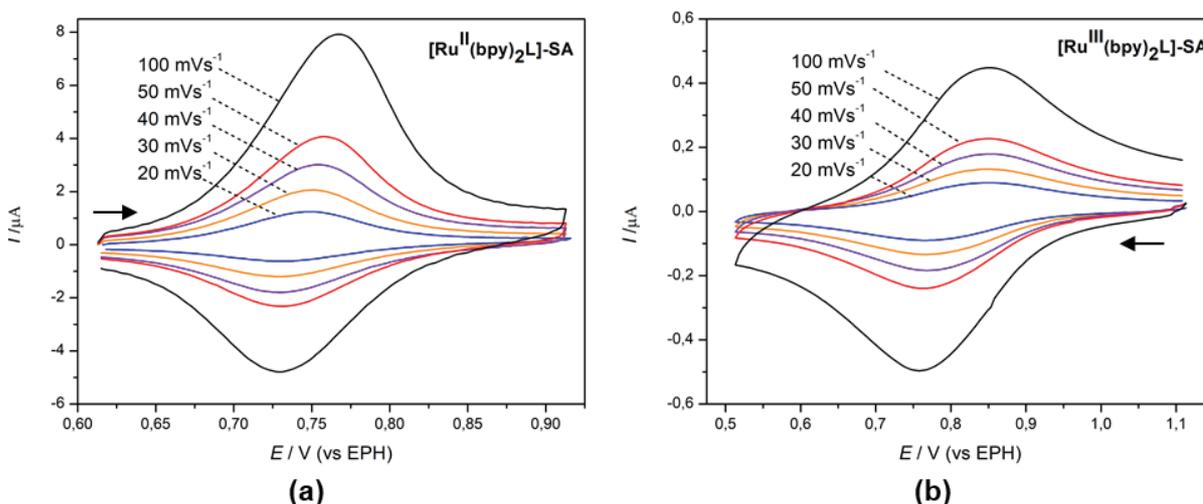


Figura 60 - Voltamogramas cíclicos dos filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para os filmes [Ru^{II}(bpy)₂L]-SA e [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA vs EPH.

[Ru^{II}(bpy)₂L]-SA							
v (mV·s⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{1/2} (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa} / I_{pc}
100	0,769	0,729	6,78	3,91	0,749	40	1,73
50	0,759	0,733	3,40	1,84	0,746	26	1,85
40	0,753	0,729	2,47	1,35	0,741	24	1,83
30	0,751	0,729	1,71	0,92	0,740	22	1,86
20	0,748	0,730	1,02	0,51	0,739	18	2,00
Média					0,743	26	1,85
[Ru^{III}(bpy)₂L]-SA							
v (mV·s⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{1/2} (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa} / I_{pc}
100	0,853	0,758	0,331	0,340	0,806	95	0,97
50	0,853	0,763	0,165	0,168	0,808	90	0,98
40	0,853	0,768	0,128	0,130	0,810	85	0,99
30	0,848	0,768	0,094	0,093	0,808	80	1,01
20	0,853	0,768	0,065	0,063	0,810	85	1,03
Média					0,808	87	1,00
K₃[Fe(CN)₆]^a					0,245	113	

^a Valores médios para o processo de K₃[Fe(CN)₆] (vs Ag/AgCl).

O filme [Ru^{II}(bpy)₂L]-SA apresentou um processo bastante simétrico com formato de sino levemente distorcido, com E_{1/2} = 0,74 V, entretanto esse processo não pode ser considerado reversível uma vez que é possível notar que I_{pa} ≠ I_{pc}. É possível notar que o I_{pa} é quase o dobro de I_{pc}, isso significa que nem todas as espécies oxidadas no processo são reduzida ao seu estado inicial. Por outro lado, o filme [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA apresentou um processo reversível, com E_{1/2} = 0,81 V, porém com valores de ΔE_p, mais de três vezes maior do que para o filme de Ru(II). Analisado os valores na Tabela 15, constata-se que valores de ΔE_p aumentam com o aumento de velocidade para ambos os filmes. A separação entre os picos anódicos e catódicos (ΔE_p) em um filme é um fator cinético relacionado com a transferência de carga heterogênea (eletrodo/filme) e homogênea (*electron hopping*).^{59,105} Observa-se na Figura 60.b um incremento na corrente de difusão, que é mais evidente em velocidades de varredura maiores. Isso indica que o transporte (*hopping*) é lento em relação ao tempo de análise, resultando no formato de “sino” levemente distorcido.

Outra análise que pode ser feita é em relação proporcionalidade entre a corrente de pico e a velocidade de varredura. Em processos onde não há limitação difusional e de transporte de massa das espécies eletroativas, I_p é diretamente proporcional a v. Nesse caso o único limitador é o processo de transporte, que pode ser limitado pela transferência de elétrons entre os sítios redox ou pela difusão de íons pelos poros do filme. Conforme mostrado na Figura 61, apenas no filme [Ru^{III}(bpy)₂L]-SA (Figura 61.b), a corrente de pico, tanto anódica quanto catódica, é

diretamente proporcional a velocidade de varredura, caracterizando assim um processo de espécies eletroativas imobilizadas no eletrodo.

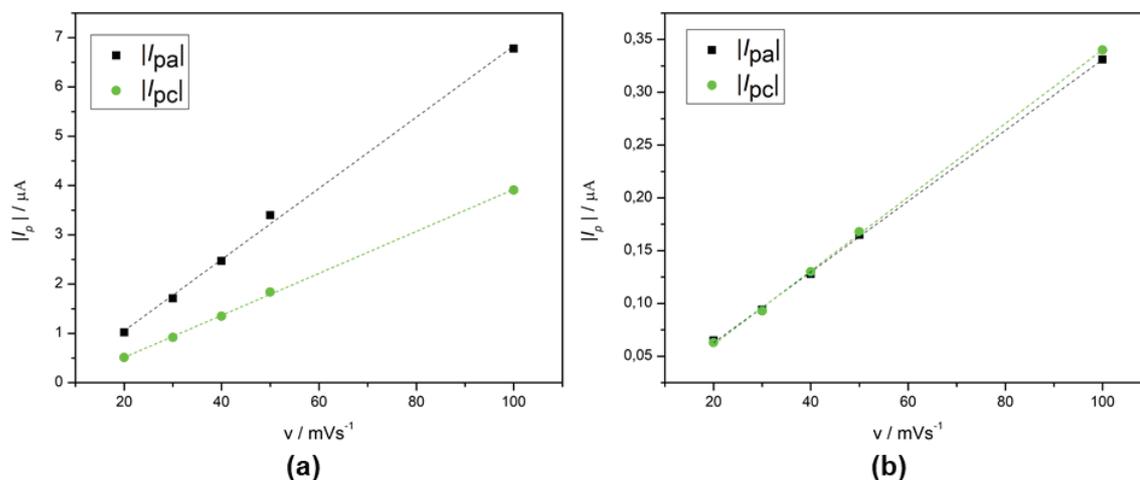


Figura 61 - Gráfico de gráfico de $|I_p|$ vs v para $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (a) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ (b).

Por fim, ambos os filmes se mostraram eletroquimicamente ativos. Essa característica pode ser usada na confecção de uma variedade de dispositivos com aplicações em eletroquímica, catálise e dispositivos de memória de spin.

CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível obter com êxito o ligante 9-hidroxi-1-oxo-1*H*-fenalen-5-carboxilato de metila (L) e ainda os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$, todas moléculas inéditas.

A síntese do ligante L se mostrou mais difícil do relatando na literatura para a 9-hidroxifenalenona, sendo necessário mais tempo de reação e uma quantidade maior do ácido de Lewis (AlCl_3). Apenar disso, foi possível desenvolver uma rota viável com rendimento comparável ao da 9-hidroxifenalenona e seus derivados. Através do isolamento de um intermediário de reação, foi possível propor um mecanismo para produção de L. Esse mecanismo consiste de numa acilação de Friedel-Crafts seguida da desmetilação do grupo hidroxila, uma adição de Michael intramolecular e a eliminação de um grupo fenila catalisada por ácido. A partir dos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e RMN de 2D do tipo HMBC, foi possível confirmar a obtenção do ligante L. A voltametria cíclica de L mostrou um processo reversível com $E_{1/2} = -0,713 \text{ V}$ (vs EPH) atribuído a redução do ligante. A espectroeletróquímica do ligante apresentou um deslocamento batocrômico de todas as bandas no espectro de absorção, o que sugere uma diminuição no gap HOMO-LUMO. Essa diminuição é compatível com os orbitais moleculares calculados por DFT para o ligante L e sua forma reduzida (L^\bullet).

Uma vez obtido o ligante L, foi possível sintetizar os complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ por rotas sintéticas simples. Entretanto, para o complexo de rutênio areno, o rendimento foi bastante baixo, o que foi atribuído principalmente à dificuldade na purificação.

Para ambos os complexos foram obtidos monocristais que permitiram a análise por DRX. O cristal do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCl}]$ apresentou distâncias de ligação comparáveis com complexos de rutênio areno com ligante oxigenados encontrados na literatura e os ângulos de ligação compatíveis com uma geometria pseudo-octaédrica encontrada em complexos do tipo “piano stool”. Por outro lado, os dados do cristal $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ foram de baixa qualidade não sendo possível avaliar com confiança as distâncias e ângulos de ligação. Mesmo assim, ambos os cristais confirmaram as estruturas idealizadas dos complexos.

CONCLUSÕES

Os espectros de RMN de ^1H de ambos os complexos apresentam os sinais referentes aos hidrogênios do ligante L deslocados para frequências mais baixas em com relação ao ligante. Além disso, no espectro de ambos os complexos observa-se o desaparecimento do sinal do fenol o que indica a coordenação do ligante L, corroborando com as estruturas de cristalinas obtidas.

O estudos eletroquímicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$ foi feito em dois diferentes solventes, DMF e Acetonitrila. Com isso foi possível observar no total quatro processos na voltametria cíclica, sendo dois de oxidação e dois de redução. O primeiro processo de oxidação (oxi1) foi atribuído a oxidação do centro metálico (par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$). O valor de $E_{1/2}$ encontrado para esse processo é maior que o encontrado para o precursor, evidenciado o caráter menos doador do ligante L com relação os ligantes cloridos do precursor. Já o segundo processo de oxidação foi atribuído a oxidação do ligante L. Essa atribuição é sustentada pelo calculo de DFT dos orbitais moleculares do complexo oxidado que mostra que o orbital SOMO tem caráter no ligante L. Os processos de redução foram atribuídos à redução dos ligantes bipyridínicos.

Foram produzidos filmes mistos de Langmuir e Langmuir-Blodgett para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$, em dois estados de oxidação ($\text{Ru}(\text{II})$ e $\text{Ru}(\text{III})$), com ácido esteárico. Esses filmes foram denominados $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$. Em ambos os filmes, foi proposto que o ácido esteárico impede a solubilização do complexo na subfase aquosa pela interação dipolo-dipolo. A isoterma de pressão por área molecular para os filmes foi de 43 \AA^2 e 42 \AA^2 , o que sugere uma alta compactação dos filmes.

Os filmes $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{-SA}$ foram depositados em substratos de quartzo, ouro e FTO. Os filmes depositados em quartzo foram analisados por espectroscopia de absorção no UV-vis, a qual revelou a presença do complexo em ambos os filmes com pouca diferença com relação aos espectros em solução. A deposição em ouro foi utilizada na análise por espectroscopia de IRRAS que mostrou, em ambos os filmes, principalmente bandas referentes ao ácido esteárico e o desaparecimento do íon PF_6^- . Isso corrobora a hipótese de que o ácido esteárico age como contra íon para o complexo, na forma de estearato. Por último,

CONCLUSÕES

foi realizada a voltametria cíclica dos filmes que mostraram um processo reversível atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$.

Em suma, pode-se concluir que os objetivos iniciais do presente trabalho foram atingidos com sucesso com a síntese e caracterização do ligante e dos complexos propostos, além dos filmes LB produzidos. Todas as espécies foram bem estudadas do ponto de vista de suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas com atribuições suportadas tanto em dados da literatura quanto em cálculos teóricos.

REFERÊNCIAS

1. Crabtree, R. H. **The Organometallic Chemistry of The Transition Metals**, Hoboken, New Jersey 2014.
2. Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner, **Chem. Soc. Rev.**, vol. 42, p. 1429–1439, 2013.
3. Creutz, C.; Taube, H. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 91, n. 14, p. 3988–3989, 1969.
4. Toma, H. E. . Henry Taube and his legacy to the Chemistry in Brazil, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 16, n. 6a, 2005.
5. Creutz, C.; Ford, P. C.; Meyer, T. J. Henry taube: Inorganic chemist extraordinaire, **Inorganic Chemistry**, vol. 45, n. 18, p. 7059–7068, 2006.
6. Sabo-Etienne, S. and Grellier, M. Ruthenium: Inorganic & Coordination Chemistry, **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 2006.
7. Thai, T.-T.; Therrien, B.; Süß-Fink, G. Arene ruthenium bis-saccharinato complexes: Synthesis, molecular structure and catalytic oxidation properties in aqueous solution, **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 696, p. 3285–3291, 2011.
8. Dragutan, I.; Dragutan, V.; Demonceau, A. Editorial of special issue ruthenium complex: The expanding chemistry of the ruthenium complexes, **Molecules**, vol. 20, p. 17244–17274, 2015.
9. Sahul, R.; Tasovski, V.; Sudarshan, T. S. Ruthenium oxide cryogenic temperature sensors, **Sensors and Actuators, A: Physical**, vol. 125, n. 2, p. 358–362, 2006.
10. Payne, S. J.; Fiore, G. L.; Fraser, C. L.; Demas, J. N. Luminescence oxygen sensor based on a ruthenium(II) star polymer complex, **Analytical Chemistry**, vol. 82, n. 3, p. 917–921, 2010.
11. Rao, C. R. K.; Trivedi, D. C. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 249, n. 5–6, p. 613–631, 2005.
12. Singh, A. K.; Pandey, D. S.; Xu, Q.; Braunstein, P. Recent advances in supramolecular and biological aspects of arene ruthenium(II) complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 270–271, n. 1, p. 31–56, 2014.
13. Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. Bipyridine: The most widely used ligand. A

- review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units, **Chemical Reviews**, vol. 100, n. 10, p. 3553–3590, 2000.
14. Liu, C.; Zhang, D.; Zhu, D. One- and Two-Dimensional Coordination Polymers Constructed from Bicapped Keggin Mixed Molybdenum – Vanadium Heteropolyoxoanions and Polynuclear Copper (I) Clusters Bridged by Asymmetrical Bipyridine (2 , 4 ' -bipy and 2 , 3 ' -bipy) Ligands, **Growth (Lakeland)**, vol. 3, n. 1, p. 2–7, 2006.
 15. Vos, J. G.; Kelly, J. M. Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again, **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, n. 41, p. 4869–4883, 2006. doi:10.1039/b606490f
 16. Campagna, S.; Puntoriero, F.; Nastasi, F.; Bergamini, G.; Balzani, V. in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* Berlin, Heidelberg n. June, p. 117–214, Springer Berlin Heidelberg, 2007. doi:10.1007/128_2007_133
 17. Ershov, A. Y.; Shashko, A. D.; Sizova, O. V; Ivanova, N. V; Burov, S. V. Chemistry of Polypyridine Ruthenium Complexes: VII.1 Electronic Structure and Photochemistry of cis-[Ru(2,2'-bpy)2(L)(Cl)]⁺ Complexes, vol. 73, n. 1, p. 135–140, 2003.
 18. Troian-Gautier, L.; Moucheron, C. RutheniumII complexes bearing fused polycyclic ligands: From fundamental aspects to potential applications, **Molecules**, vol. 19, n. 4, p. 5028–5087, 2014.
 19. Williams, J. A. G. The coordination chemistry of dipyridylbenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes?, **Chemical Society Reviews**, vol. 38, n. 6, p. 1783, 2009.
 20. Süss-Fink, G. Water-soluble arene ruthenium complexes: From serendipity to catalysis and drug design, **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 751, p. 2–19, 2014.
 21. Canivet, J.; Therrien, B.; Süss-Fink, G. Di- μ -chloro-bis[(η^6 -benzene)chlororuthenium(II)] chloroform disolvate, **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, vol. 61, n. 6, p. m1090–m1091, 2005.
 22. Zelonka, R. A.; Baird, M. C. Benzene Complexes of Ruthenium(II), **Canadian Journal of Chemistry**, vol. 50, n. 18, p. 3063–3072, 1972.
 23. Therrien, B. Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 253, n. 3–4, p. 493–519, 2009.

24. Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; Dyson, P. J. Opening the lid on piano-stool complexes: An account of ruthenium(II)arene complexes with medicinal applications, **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 751, p. 251–260, 2014.
25. Smith, G. S.; Therrien, B. Targeted and multifunctional arene ruthenium chemotherapeutics, **Dalton Transactions**, vol. 40, n. 41, p. 10793, 2011.
26. Rogala, P.; Jabłonska-Wawrzycka, A.; Kazimierczuk, K.; Borek, A.; Błazejczyk, A.; Wietrzyk, J.; Barszcz, B. Synthesis, crystal structure and cytotoxic activity of ruthenium (II) piano-stool complex with N,N-chelating ligand, **Journal of Molecular Structure**, vol. 1126, p. 74–82, 2016.
27. Daguenet, C.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Mechanistic Investigations on the Hydrogenation of Alkenes Using Ruthenium (II) -arene Diphosphine Complexes, vol. 23, n. 21, p. 4849–4857, 2004.
28. Canivet, J.; Suss-Fink, G. Water-soluble arene ruthenium catalysts containing sulfonated diamine ligands for asymmetric transfer hydrogenation of α -aryl ketones and imines in aqueous solution, **Green Chemistry**, vol. 9, n. 4, p. 391–397, 2007.
29. Akiyama, R.; Kobayashi, S. A New Type of Polymer-Supported Arene Ruthenium Complex for Ring-Closing Olefin Metathesis, **Angew. Chem.**, vol. 114, n. 14, p. 2714–2716, 2002.
30. García-Álvarez, R.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. Arene-ruthenium(II) complexes containing amino-phosphine ligands as catalysts for nitrile hydration reactions, **Organometallics**, vol. 29, p. 3955–3965, 2010.
31. Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. The First Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes: Formation of Aldehydes Catalyzed by a Ruthenium(ii)/Phosphane Mixture, **Angew. Chem. Int. Ed.**, vol. 37, n. 20, p. 2867–2869, 1998.
32. Davies, D. L.; Fawcett, J.; Garratt, S. A.; Russell, D. R. (Arene)ruthenium Complexes with Bis(oxazolines): Synthesis and Applications as Asymmetric Catalysts for Diels-Alder Reactions, **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 20, n. 1–2, p. 3029–3034, 2001.
33. Murray, B. S.; Babak, M. V.; Hartinger, C. G.; Dyson, P. J. The development of RAPTA compounds for the treatment of tumors, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 306, n. P1, p. 86–114, 2016.
34. Scolaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchiello, M.; Laurenczy,

- G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J. In vitro and in vivo evaluation of ruthenium(II)-arene PTA complexes, **Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 48, n. 12, p. 4161–4171, 2005.
35. Süss-Fink, G. Areneruthenium complexes as anticancer agents, **Dalton Trans.**, vol. 39, n. 7, p. 1673–1688, 2010.
36. Adhireksan, Z.; Davey, G. E.; Campomanes, P.; Groessl, M.; Clavel, C. M.; Yu, H.; Nazarov, A. a; Yeo, C. H. F.; Ang, W. H.; Dröge, P.; Rothlisberger, U.; Dyson, P. J.; Davey, C. a. Ligand substitutions between ruthenium-cymene compounds can control protein versus DNA targeting and anticancer activity., **Nature communications**, vol. 5, p. 3462, 2014.
37. Mukherjee, A.; Sau, S. C.; Mandal, S. K. Exploring Closed-Shell Cationic Phenalenyl: From Catalysis to Spin Electronics, **Accounts of Chemical Research**, vol. 50, n. 7, p. 1679–1691, 2017.
38. Khusniyarov, M. M.; Bill, E.; Weyhermuller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K. Hidden noninnocence: Theoretical and experimental evidence for redox activity of a β -diketiminato(1-) ligand, **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 50, n. 7, p. 1652–1655, 2011.
39. Kurungot, S.; Mandal, S. K.; Pariyar, A.; Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Dey, S. K.; Singh, S. K.; Kurungot, S.; Mandal, S. K. Switching Closed-Shell to Open-Shell Phenalenyl: Toward Designing Electroactive Materials, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 137, n. 18, p. 5955–5960, 2015.
40. Das, A.; Scherer, T. M.; Mobin, S. M.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. 9-oxidophenalenone: A noninnocent α -diketonate ligand?, **Inorganic Chemistry**, vol. 51, n. 7, p. 4390–4397, 2012.
41. Mukherjee, A.; Sen, T. K.; Ghorai, P. K.; Mandal, S. K. The non-innocent phenalenyl unit: an electronic nest to modulate the catalytic activity in hydroamination reaction., **Scientific reports**, vol. 3, p. 2821, 2013.
42. Das, A.; Ghosh, T. K.; Dutta Chowdhury, A.; Mobin, S. M.; Lahiri, G. K. Electronic structure and catalytic aspects of [(trpy)(Cl)Ru(L)]_n incorporating potential non-innocent ligands, L-: 9-Oxidophenalenone and trpy: 2,2':6',2"-terpyridine, **Polyhedron**, vol. 52, p. 1130–1137, 2013.
43. Mandal, A.; Schwederski, B.; Fiedler, J.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. Evidence for Bidirectional Noninnocent Behavior of a Formazanate Ligand in Ruthenium Complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 54, n. 16, p. 8126–8135, 2015.

44. Vigato, P. A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 253, n. 7–8, p. 1099–1201, 2009.
45. Mukherjee, A.; Samuel, P. P.; Schulzke, C.; Mandal, S. K. Main group chemistry of 9-hydroxyphenalenone : Syntheses and structural characterization of the alkaline earth and zinc complexes, **J. Chem. Sci.**, vol. 126, n. 5, p. 1581–1588, 2014.
46. Haddon, R. C. Quantum chemical studies in the design of organic metals. III: Odd-alternant hydrocarbons-the phenalenyl (ply) system, **Australian Journal of Chemistry**, vol. 28, n. 11, p. 2343–2351, 1975.
47. Haddon, R. C.; Chi, X.; Itkis, M. E.; Patrick, B. O.; Barclay, T. M.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Cordes, A. W. The First Phenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductor, **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 121, p. 10395–10402, 1999.
48. Haddon, R. C.; Chichester, S. V.; Marshall, J. H. Electron delocalization in 9-oxidophenalenone complexes of boron and beryllium, **Tetrahedron**, vol. 42, n. 22, p. 6293–6300, 1986.
49. Yakuschenko, I. K.; Kaplunov, M. G.; Krasnikova, S. S. Some Metal Complexes of 9-Hydroxyphenalenone as Novel Electron Transporting Materials for OLEDs, **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, vol. 590, n. 1, p. 24–28, 2014.
50. Raman, K. V.; Kamerbeek, A. M.; Mukherjee, A.; Atodiresei, N.; Sen, T. K.; Lazic, P.; Caciuc, V.; Michel, R.; Stalke, D.; Mandal, S. K.; Stefan Blugel; Munzenberg, M.; Moodera, J. S.; Lazić, P.; Caciuc, V.; Michel, R.; Stalke, D.; Mandal, S. K.; Blügel, S.; Münzenberg, M.; Moodera, J. S.; Lazic, P.; Caciuc, V.; Michel, R.; Stalke, D.; Mandal, S. K.; Stefan Blugel; Munzenberg, M.; Moodera, J. S. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices., **Nature**, vol. 493, n. 7433, p. 509–13, 2013.
51. Mochida, T.; Torigoe, R.; Koinuma, T.; Asano, C.; Satou, T.; Koike, K.; Nikaido, T. Platinum-group chelate complexes with 9-hydroxyphenalenone derivatives: Synthesis, structures, spectroscopic properties and cytotoxic activities, **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 3, p. 558–565, 2006. doi:10.1002/ejic.200500778
52. Pal, S. K.; Tham, F. S.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Haddon, R. C. Synthesis and characterization of germanium (IV) and silicon (IV) complexes derived from

- 9-hydroxyphenalenone: X-ray crystal and molecular structure of tris-(9-oxophenalenone)-germanium (IV) and silicon (IV) salts, **Polyhedron**, vol. 24, n. 16–17, p. 2076–2083, 2005.
53. Van Deun, R.; Nockemann, P.; Fias, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. Visible light sensitisation of europium(III) luminescence in a 9-hydroxyphenal-1-one complex., **Chemical Communications**, vol. 3, n. 5, p. 590–592, 2005.
54. Mandal, S. K.; Samanta, S.; Itkis, M. E.; Jensen, D. W.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Donnadiou, B.; Haddon, R. C. **Resonating Valence Bond Ground State in Oxygen-Functionalized Phenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductors**, n. 5, 2006.
55. Agarwala, H.; Scherer, T. M.; Mobin, S. M.; Kaim, W.; Lahiri, G. K. Bidirectional non-innocence of the β -diketonato ligand 9-oxidophenalenone (L⁻) in [Ru([9]aneS3)(L)(dmsO)]_n, [9]aneS3 = 1,4,7-trithiacyclononane, **Dalton Transactions**, vol. 43, n. 10, p. 3939, 2014.
56. Acharya, S.; Parichha, T. K.; Talapatra, G. B. Photophysical properties of hexamethoxytriphenylene mixed with stearic acid assembled in Langmuir-Blodgett films, **Journal of Luminescence**, vol. 96, n. 2–4, p. 177–184, 2002.
57. Naidek, K. P.; Zuconelli, C. R.; Cruz, O. M.; Ribeiro, R.; Winnischofer, S. M. B.; Winnischofer, H. Characterization of 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene and its effects on cell viability in human cancer cell lines, **Biochem. Cell Biol.**, vol. 94, p. 1–7, 2016.
58. Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira, O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), **Química Nova**, vol. 28, n. 3, p. 502–510, 2005.
59. Hoffmeister, D. M. Complexos anfífilicos de rutênio e seus filmes Langmuir-Blodgett, *Tese de Doutorado* Universidade Federal do Paraná, 2015.
60. Pazinato, J.; Hoffmeister, D. M.; Naidek, K. P.; Westphal, E.; Gallardo, H.; Winnischofer, H. Amphiphilic ruthenium bipyridine complex containing long-chain azopyridine group and the mechanism of electron transfer in Langmuir-Blodgett films, **Electrochimica Acta**, vol. 153, p. 574–582, 2015.
61. Naidek, K. P.; Hoffmeister, D. M.; Pazinato, J.; Westphal, E.; Gallardo, H.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E.; Winnischofer, H. Ruthenium acetate

- cluster amphiphiles and their langmuir-blodgett films for electrochromic switching devices, **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 7, p. 1150–1157, 2014. doi:10.1002/ejic.201301442
62. Pazinato, J. Síntese e caracterização de complexos de η^6 -arenorutênio (II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazopiridina, *Dissertação de Mestrado* Universidade Federal do Paraná, 2014.
63. Naidek, K. P. Filmes finos baseados em complexos trinucleares de rutênio: Preparação, caracterização e confecção de dispositivos., *Tese de Doutorado* Universidade Federal do Paraná, 2015.
64. Meral, K.; Erbil, H. Y.; Onganer, Y. A spectroscopic study of water-soluble pyronin B and pyronin Y in Langmuir-Blodgett films mixed with stearic acid, **Applied Surface Science**, vol. 258, n. 4, p. 1605–1612, 2011.
65. Pavlishchuk, V. V.; Addison, A. W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 298, n. 1, p. 97–102, 2000.
66. Connelly, N. G.; Geiger, W. E. Chemical redox agents for organometallic chemistry, **Chemical Reviews**, vol. 96, n. 2, p. 877–910, 1996.
67. Neese, F. The ORCA program system, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
68. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
69. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, **Physical Review B**, vol. 33, n. 12, p. 7406–7406, 1986.
70. Perdew, J. P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, **Physical Review B**, vol. 34, n. 10, p. 7406–7406, 1986.
71. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, **Physical Review A**, vol. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
72. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 7, n. 18, p. 3297, 2005.

-
73. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 8, n. 9, p. 1057, 2006.
74. Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree-Fock exchange, **Chemical Physics**, vol. 356, n. 1–3, p. 98–109, 2009.
75. Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements, **Theoretica Chimica Acta**, vol. 77, n. 2, p. 123–141, 1990.
76. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
77. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, **Journal of Computational Chemistry**, vol. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.
78. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Physical Review Letters**, vol. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
79. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)], **Physical Review Letters**, vol. 78, n. 7, p. 1396–1396, 1997.
80. Martin, R. L. Natural transition orbitals, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 118, n. 11, p. 4775–4777, 2003.
81. Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, **Chemical Reviews**, vol. 105, n. 11, p. 4009–4037, 2005.
82. Ke, H.; Chen, X.; Zou, G. N-heterocyclic carbene-assisted, Bis(phosphine)nickel-catalyzed cross-couplings of diarylboronic acids with aryl chlorides, tosylates, and sulfamates, **Journal of Organic Chemistry**, vol. 79, n. 15, p. 7132–7140, 2014.
83. Berglund, M.; Dalence-Guzmán, M. F.; Skogvall, S.; Sterner, O. SAR studies of capsazepinoid bronchodilators 3: The thiourea part (coupling region) and the 2-(4-chlorophenyl)ethyl moiety (C-region), **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, vol. 16, n. 5, p. 2529–2540, 2008.

84. Basu, B.; Mukherjee, D. Reductive methylation of naphthoic esters, **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, vol. 04, n. 2, p. 105, 1984.
85. Haddon, R. C.; Rayford, R.; Hirani, A. M. 2-Methyl- and 5-Methyl-9-hydroxyphenalenone, **J. Org. Chem.**, vol. 46, p. 4587–4588, 1981.
86. Caes, B.; Jr, D. J. Synthesis and Characterization of 9-Hydroxyphenalenone Using 2D NMR Techniques, **Journal of Chemical Education**, vol. 85, n. 3, p. 413–415, 2008.
87. Franz, K. D.; Haddon, R. C. IMPROVED SYNTHESSES OF 9-HYDROXY- AND 9-BUTOXY-1-PHENALENONE, **Organic Preparations and Procedures International**, vol. 12, n. 3–4, p. 238–242, 1980.
88. Du, Z.-T.; Lu, J.; Yu, H.-R.; Xu, Y.; Li, A.-P. A facile demethylation of ortho substituted aryl methyl ethers promoted by AlCl_3 , **Journal of Chemical Research**, vol. 34, n. 4, p. 222–227, 2010.
89. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. **Introduction to Spectroscopy**, Cengage Learning, 2015.
90. Oyama, M. Formal Potentials in Non-Aqueous Solvents Part I. Organic compounds, **Review of Polarography**, vol. 50, n. 1, p. 19–42, 2004.
91. Kljun, J.; Bytzek, A. K.; Kandioller, W.; Bartel, C.; Jakupec, M. A.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K.; Turel, I. Physicochemical Studies and Anticancer Potency of Ruthenium η^6 -p-Cymene Complexes Containing Antibacterial Quinolones, **Organometallics**, vol. 30, n. 9, p. 2506–2512, 2011.
92. Habtemariam, A.; Melchart, M.; Fernández, R.; Parsons, S.; Oswald, I. D. H.; Parkin, A.; Fabbiani, F. P. A.; Davidson, J. E.; Dawson, A.; Aird, R. E.; Jodrell, D. I.; Sadler, P. J. Structure-activity relationships for cytotoxic ruthenium(II) arene complexes containing N,N-, N,O-, and O,O-chelating ligands, **Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 49, n. 23, p. 6858–6868, 2006.
93. Govindaswamy, P.; Mobin, S. M.; Thöne, C.; Kollipara, M. R. Syntheses and characterization of η^6 -hexamethylbenzeneruthenium(II)- β -diketone complexes: Their reactions with mono- and bidentate neutral ligands, **Journal of Organometallic Chemistry**, vol. 690, n. 5, p. 1218–1225, 2005.
94. Goldsby, K. A.; Hodgson, D. J.; Meyer, T. J. Structural variations induced by changes in oxidation state and their role in electron transfer. Crystal and molecular structures of $\text{cis}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{cis}[\dots]$, **Inorganic ...**,

- vol. 24, n. 26, p. 4573–4580, 1985.
95. Nikolaou, S. Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares Baseadas em Clusters Trinucleares e Complexos Poliimínicos de Rutênio: unidades de montagem em Química Supramolecular, *Tese de Doutorado* Universidade de São Paulo, 2002.
96. Lever, A. B. P. Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple To Generate a Ligand Electrochemical Series, **Inorganic Chemistry**, vol. 29, n. 6, p. 1271–1285, 1990.
97. Heijden, M.; Van Vliet, P. M.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Synthesis and characterization of cis-(2,2'-bipyridine)(2,2'-biquinoline) dichlororuthenium(II) and its co-ordination chemistry with imidazole derivatives, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 24, p. 3675–3679, 1993. doi:10.1039/DT9930003675
98. Oyama, M. Formal Potentials in Non-Aqueous Solvents Part II. Metal complexes and fullerenes, **Review of Polarography**, vol. 50, n. 2, p. 87–98, 2004.
99. Adati, R. D.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Jafelicci, M. Langmuir-Blodgett films incorporating an ionic europium complex, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 488, n. 2, p. 595–598, 2009.
100. Dutta, a. K.; Misra, T. N.; Pal, a. J. A Spectroscopic Study of Nonamphiphilic Pyrene Assembled in Langmuir–Blodgett Films: Formation of Aggregates, **Langmuir**, vol. 12, n. 2, p. 459–465, 1996.
101. Greenler, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 44, n. 1, p. 310–315, 1966.
102. Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V; Skryshevsky, V. a. **Handbook of Infrared Spectroscopy**, vol. 126, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
103. Soek, R. N. Construção e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas de hexacianoferrato de cobre, 2015.
104. Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U. Introdução às técnicas de reflexão especular e reflexão-absorção no infravermelho: (1) reflexão especular, **Química Nova**, vol. 24, n. 1, p. 94–98, 2001.

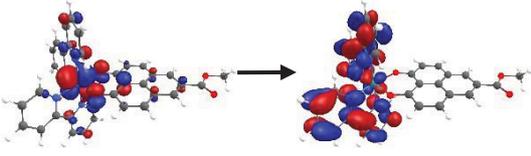
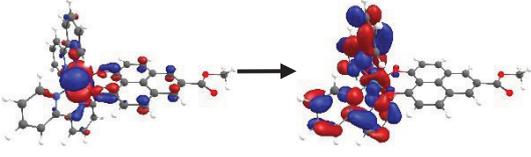
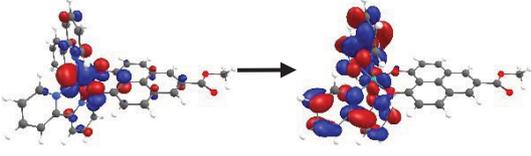
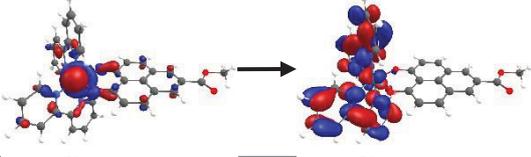
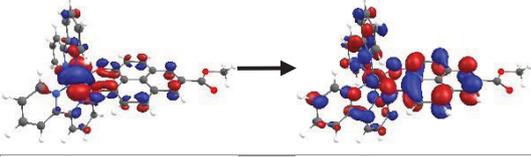
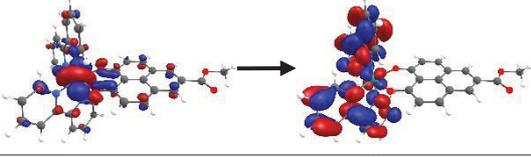
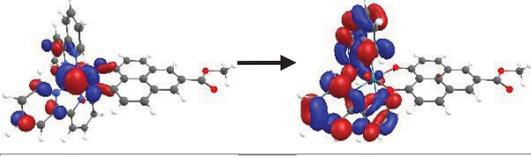
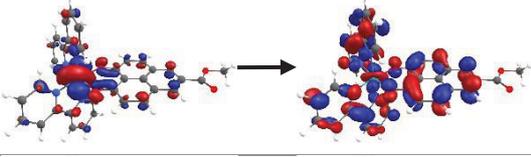
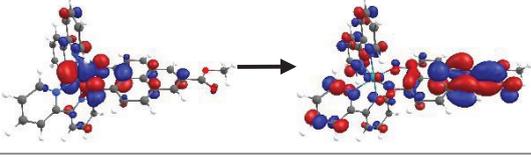
REFERÊNCIA

105. Winnischofer, H. Interfaces e dispositivos baseados em porfirinas supramoleculares, *Tese de Doutorado* Universidade de São Paulo, 2004.

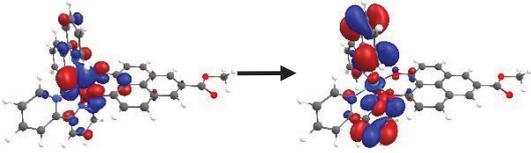
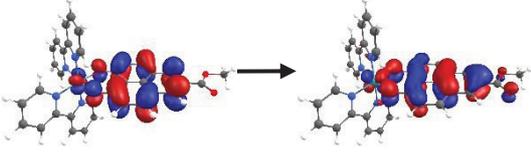
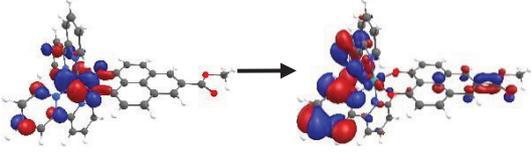
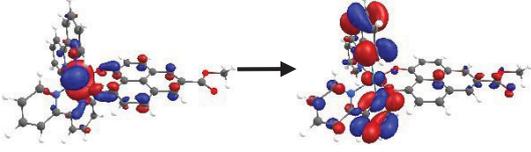
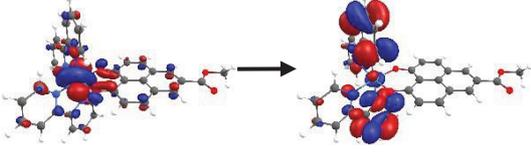
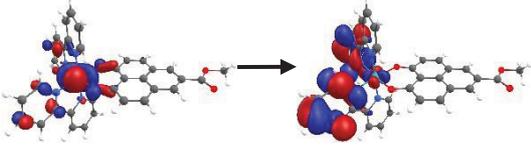
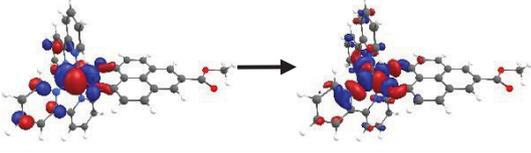
ANEXO 1 – CÁLCULOS TEÓRICO

TD-DFT

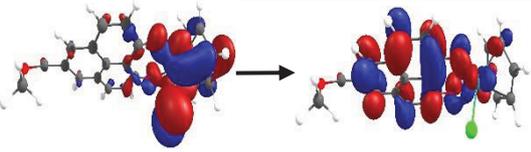
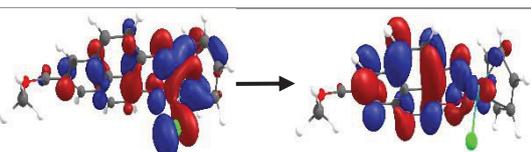
NBO COMPLEXO [Ru(bpy)₂L]PF₆

Teórico (nm)	Transição	Força do Oscilador
570,0	 (57%)	0,020
	 (41%)	
568,8	 (54%)	0,053
	 (46%)	
564,6	 (87%)	0,229
563,0	 (88%)	0,075
537,1	 (98%)	0,010
529,9	 (67%)	0,018
494,8	 (71%)	0,084

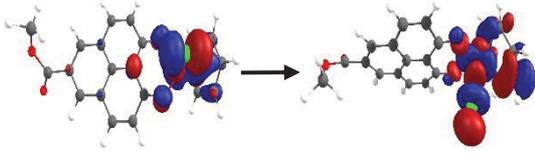
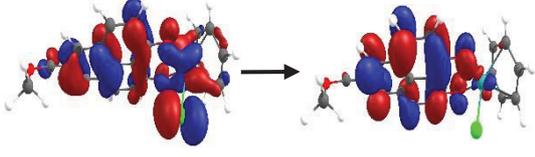
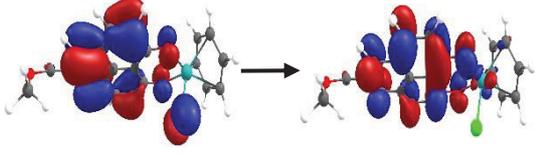
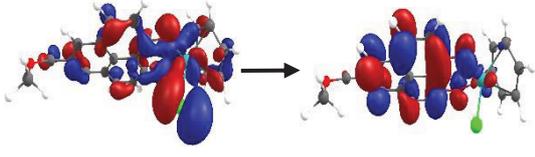
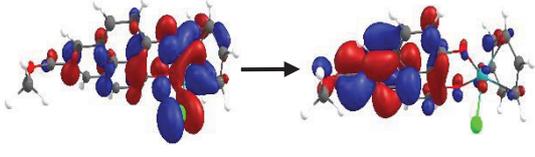
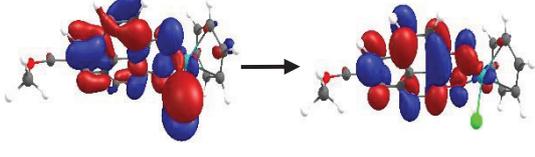
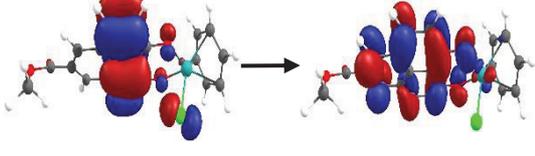
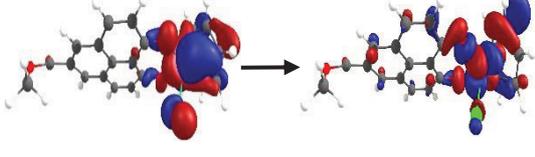
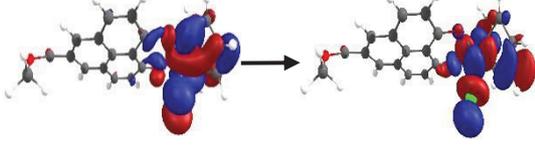
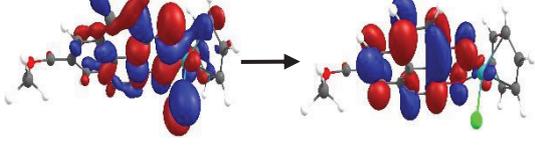
ANEXO

487,5		(45%)	0,019
		(40%)	
443,1		(46%)	0,070
		(29%)	
387,5		(54%)	0,018
		(26%)	
361,1		(71%)	0,016

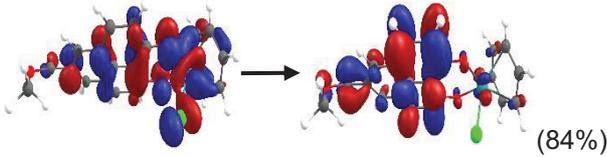
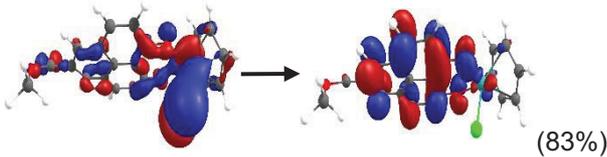
NBO COMPLEXO

Teórico (nm)	Transição	Força do Oscilador
552,3		0,046
524,5		0,013

ANEXO

438,2		0,012
410,9		0,025
402,7		0,064
390,7		0,014
389,2		0,356
		
380,5		0,014
373,9		0,020
		
366,7		0,202

ANEXO

349,2	 <p>Molecular orbital diagram showing the transition from a reactant to a product. The reactant is on the left and the product is on the right, connected by a right-pointing arrow. Both structures are represented by a ball-and-stick model with red and blue isosurfaces. The product structure includes a green atom. The overlap between the reactant and product orbitals is labeled as (84%).</p>	0,096
320,2	 <p>Molecular orbital diagram showing the transition from a reactant to a product. The reactant is on the left and the product is on the right, connected by a right-pointing arrow. Both structures are represented by a ball-and-stick model with red and blue isosurfaces. The product structure includes a green atom. The overlap between the reactant and product orbitals is labeled as (83%).</p>	0,022

ANEXO 2 - DADOS CRISTALOGRÁFICOS**DADOS CRISTALOGRÁFICOS DO COMPLEXO [Ru(bpy)₂L]PF₆****Dados cristalográficos do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆**

Identification code	Isis/Rubpy2L1
Elemental formula	C ₃₅ H ₂₅ F ₆ N ₄ O ₄ P Ru
Formula weight	810.62
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pccn
Unit cell dimensions	a = 30.4193(10) Å α = 90° b = 13.8813(6) Å β = 90° c = 16.2012(5) Å λ = 90°
Volume	6841.1(4) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.574 Mg/m ³
F(000)	3256
Absorption coefficient	4.846 mm ⁻¹
Temperature	201(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal colour, shape	dark purple, parallelepiped,
Crystal mounting:	On a glass fibre, in oil, fixed in cold N ₂ stream
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	2.9 to 79 °
Limiting indices	-38<=h<=38, -17<=k<=17, -19<=l<=20
Completeness to theta = 67.7	100.0 %
Reflections collected	268990 / 7402 [R(int) = 0.128]
No. of 'observed' reflections (I > 2σ _I)	5533
Structure determined by:	Intrinsic phasing methods, in SHELXT
Refinement:	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7402 / 0 / 366
Goodness-of-fit on F ²	2.587
Final R indices ('observed'data)	R ₁ = 0.194, wR ₂ = 0.553
Final R indices (all data)	R ₁ = 0.223, wR ₂ = 0.575
Extinction coefficient	0.0046(9)
Largest diff. peak and hole	2.78 and -1.57 e. Å ⁻³

ANEXO

Coordenadas atómicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]\text{PF}_6$.

	x	y	z	U(eq)	S.o.f.#
Ru(1)	40817(3)	37516(13)	32528(6)	1064(9)	1
C(1)	46590(110)	53900(200)	36900(200)	1760(110)	1
C(2)	52250(60)	55850(140)	40730(120)	1030(50)	1
C(3)	54310(80)	48850(160)	41670(140)	1190(60)	1
C(4)	53780(90)	40430(180)	40490(160)	1300(70)	1
C(5)	49730(60)	36800(110)	37720(120)	920(50)	1
C(6)	48510(70)	27820(150)	35750(140)	1120(60)	1
C(7)	52120(150)	18400(300)	37200(300)	2040(140)	1
C(8)	49440(90)	10720(180)	34390(170)	1290(80)	1
C(9)	45070(90)	12730(160)	31510(150)	1160(70)	1
C(10)	42440(140)	18500(300)	30700(200)	1880(120)	1
C(11A)	44040(80)	38290(190)	15210(150)	640(70)	0.60(5)
C(12A)	44150(100)	40000(200)	7080(180)	500(100)	0.39(5)
C(13A)	41110(110)	45200(300)	4000(200)	1080(100)	0.73(5)
C(14A)	37940(160)	52400(400)	10100(300)	1400(200)	0.56(7)
C(15A)	38550(90)	50300(200)	18300(170)	510(100)	0.39(5)
C(16A)	36270(90)	55100(200)	24350(180)	720(100)	0.48(5)
C(17A)	33310(140)	63900(200)	23400(300)	950(120)	0.50(4)
C(18A)	31720(120)	68000(200)	29700(200)	570(120)	0.33(4)
C(19A)	32710(180)	65600(300)	38300(300)	930(180)	0.34(4)
C(20A)	35180(110)	57200(200)	38400(200)	860(110)	0.50(4)
C(21A)	16870(130)	-1600(300)	73900(300)	1030(140)	0.47(5)
C(22A)	20320(120)	1100(200)	61000(160)	400(110)	0.35(6)
C(23A)	23600(300)	6800(300)	56800(200)	510(140)	0.35(15)
C(24A)	26740(90)	13520(160)	60630(130)	520(60)	0.57(5)
C(11B)	44930(80)	32600(200)	15030(150)	420(90)	0.40(5)
C(12B)	45080(100)	34200(300)	7060(180)	890(110)	0.61(5)
C(13B)	42280(70)	40690(160)	3320(130)	100(90)	0.27(5)
C(14B)	38800(100)	46300(300)	7800(200)	670(130)	0.44(7)
C(15B)	38780(80)	43880(180)	16350(150)	720(80)	0.61(5)
C(16B)	36090(90)	48300(200)	22120(180)	740(100)	0.52(5)
C(17B)	32610(80)	54920(160)	19840(150)	610(70)	0.50(4)
C(18B)	30440(150)	59800(300)	25000(300)	1380(150)	0.67(4)
C(19B)	31000(130)	57900(300)	33000(200)	1230(130)	0.66(4)
C(20B)	34320(90)	50780(190)	35800(170)	620(90)	0.50(4)
C(21B)	23300(300)	-13800(500)	71300(600)	2200(400)	0.53(5)
C(22B)	22410(100)	-930(160)	61410(130)	680(70)	0.65(6)
C(23B)	25150(170)	6300(150)	56920(120)	530(80)	0.65(15)
C(24B)	28600(100)	10980(180)	60970(140)	400(80)	0.43(5)
C(25)	30540(50)	18370(70)	56850(60)	600(30)	1
C(26)	33640(60)	23910(80)	60870(60)	830(50)	1
C(27)	36400(40)	30120(90)	56500(70)	630(30)	1
C(28)	36460(30)	30220(90)	47820(60)	580(30)	1
C(29)	33480(30)	24330(110)	43580(60)	750(40)	1
C(30A)	32540(60)	27800(140)	35440(120)	480(60)	0.52(3)
C(31A)	28610(70)	22690(150)	31810(130)	540(60)	0.51(3)
C(32A)	26410(70)	17220(160)	35720(150)	670(70)	0.58(3)
C(33A)	27120(60)	15500(200)	44430(120)	240(70)	0.38(5)
C(34A)	24340(100)	8500(400)	49060(170)	370(120)	0.39(13)
O(1A)	20620(70)	3080(150)	69380(140)	680(80)	0.41(3)
O(2A)	17900(140)	-2500(300)	58100(150)	630(110)	0.40(9)
O(4A)	34810(50)	32740(100)	30550(90)	440(50)	0.45(2)
N(3A)	41270(60)	42280(160)	20890(110)	580(60)	0.58(4)
N(4A)	37000(80)	51590(180)	32260(140)	830(80)	0.59(4)
C(30B)	33920(60)	20980(140)	34500(120)	420(60)	0.48(3)

ANEXO

C(31B)	31790(80)	13030(140)	30720(150)	500(60)	0.49(3)
C(32B)	28330(90)	8400(200)	35460(170)	570(80)	0.42(3)
C(33B)	27490(70)	10900(200)	44060(130)	590(60)	0.62(5)
C(34B)	24790(90)	5300(400)	48500(140)	600(70)	0.61(13)
O(1B)	23440(60)	-3340(130)	68940(110)	850(60)	0.59(3)
O(2B)	19240(110)	-5400(200)	57870(110)	780(70)	0.60(9)
O(4B)	36320(50)	25740(100)	29280(90)	570(50)	0.55(2)
N(3B)	41960(50)	37070(130)	19820(100)	260(60)	0.42(4)
N(4B)	36680(70)	45550(160)	29870(130)	460(80)	0.41(4)
C(35)	30550(30)	18410(90)	48030(50)	500(20)	1
O(3)	39540(30)	35670(70)	44730(50)	710(30)	1
N(1)	46360(40)	44400(90)	35990(80)	860(30)	1
N(2)	44990(60)	26820(110)	33300(100)	1040(40)	1
P(1)	43730(70)	81710(150)	36760(130)	2730(70)	1
F(1)	40640(90)	72200(200)	41680(190)	2790(130)	1
F(2)	39220(90)	82000(200)	36070(170)	2250(90)	1
F(3)	45000(150)	89000(300)	28600(300)	3290(170)	1
F(4)	39320(100)	89900(200)	36100(200)	2460(110)	1
F(5)	37730(140)	84400(300)	46000(300)	3420(180)	1
F(6)	44750(120)	88900(300)	43200(300)	3200(160)	1

Comprimento de ligação (Å) para o complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆.

Ru(1)-N(4B)	1.73(2)	C(13B)-C(14B)	1.50(4)
Ru(1)-N(2)	1.957(16)	C(14B)-C(15B)	1.42(4)
Ru(1)-O(4A)	1.971(15)	C(15B)-C(16B)	1.39(4)
Ru(1)-N(3A)	2.003(17)	C(15B)-N(3B)	1.46(3)
Ru(1)-N(1)	2.017(13)	C(16B)-N(4B)	1.32(3)
Ru(1)-O(3)	2.032(7)	C(16B)-C(17B)	1.45(4)
Ru(1)-N(3B)	2.090(16)	C(17B)-C(18B)	1.27(5)
Ru(1)-O(4B)	2.195(14)	C(18B)-C(19B)	1.33(5)
Ru(1)-N(4A)	2.27(2)	C(19B)-C(20B)	1.48(4)
C(1)-N(1)	1.33(3)	C(20B)-N(4B)	1.40(4)
C(1)-C(2)	1.85(4)	C(21B)-O(1B)	1.50(7)
C(2)-C(3)	1.17(2)	C(22B)-O(2B)	1.28(3)
C(3)-C(4)	1.20(3)	C(22B)-O(1B)	1.30(3)
C(4)-C(5)	1.41(3)	C(22B)-C(23B)	1.49(3)
C(5)-C(6)	1.34(2)	C(23B)-C(34B)	1.38(3)
C(5)-N(1)	1.50(2)	C(23B)-C(24B)	1.40(5)
C(6)-N(2)	1.15(2)	C(24B)-C(25)	1.36(2)
C(6)-C(7)	1.72(4)	C(25)-C(26)	1.379(18)
C(7)-C(8)	1.42(4)	C(25)-C(35)	1.429(12)
C(8)-C(9)	1.44(4)	C(26)-C(27)	1.397(15)
C(9)-C(10)	1.14(4)	C(27)-C(28)	1.406(15)
C(10)-N(2)	1.46(4)	C(28)-O(3)	1.303(13)
C(11A)-C(12A)	1.34(4)	C(28)-C(29)	1.400(17)
C(11A)-N(3A)	1.36(3)	C(29)-C(35)	1.410(14)
C(12A)-C(13A)	1.28(5)	C(29)-C(30A)	1.43(2)
C(13A)-C(14A)	1.71(8)	C(29)-C(30B)	1.55(2)
C(14A)-C(15A)	1.37(5)	C(30A)-O(4A)	1.25(2)
C(15A)-C(16A)	1.37(4)	C(30A)-C(31A)	1.51(3)
C(15A)-N(3A)	1.45(4)	C(31A)-C(32A)	1.19(3)
C(16A)-N(4A)	1.39(3)	C(32A)-C(33A)	1.45(3)
C(16A)-C(17A)	1.52(5)	C(33A)-C(35)	1.26(2)
C(17A)-C(18A)	1.27(5)	C(33A)-C(34A)	1.50(4)
C(18A)-C(19A)	1.47(6)	C(30B)-O(4B)	1.30(2)
C(19A)-C(20A)	1.39(6)	C(30B)-C(31B)	1.42(3)

ANEXO

C(20A)-N(4A)	1.37(4)	C(31B)-C(32B)	1.45(4)
C(21A)-O(1A)	1.50(4)	C(32B)-C(33B)	1.46(4)
C(22A)-O(2A)	1.01(4)	C(33B)-C(34B)	1.34(3)
C(22A)-O(1A)	1.39(3)	C(33B)-C(35)	1.54(3)
C(22A)-C(23A)	1.44(7)	P(1)-F(2)	1.38(3)
C(23A)-C(34A)	1.29(4)	P(1)-F(6)	1.48(4)
C(23A)-C(24A)	1.48(7)	P(1)-F(3)	1.71(5)
C(24A)-C(25)	1.47(2)	P(1)-F(4)	1.76(3)
C(11B)-C(12B)	1.31(4)	P(1)-F(1)	1.81(3)
C(11B)-N(3B)	1.34(3)	F(1)-F(2)	1.70(3)
C(12B)-C(13B)	1.38(4)	F(2)-F(4)	1.09(3)
		F(2)-F(5)	1.71(5)

Ângulos de ligação para o complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆.

N(4B)-Ru(1)-N(2)	166.8(9)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	120(2)
N(2)-Ru(1)-O(4A)	110.9(6)	C(25)-C(24B)-C(23B)	116(2)
N(2)-Ru(1)-N(3A)	105.5(8)	C(24B)-C(25)-C(26)	119.1(14)
O(4A)-Ru(1)-N(3A)	91.3(6)	C(24B)-C(25)-C(35)	119.6(13)
N(4B)-Ru(1)-N(1)	111.7(8)	C(26)-C(25)-C(35)	117.9(10)
N(2)-Ru(1)-N(1)	78.5(6)	C(26)-C(25)-C(24A)	126.6(11)
O(4A)-Ru(1)-N(1)	168.4(6)	C(35)-C(25)-C(24A)	114.8(13)
N(3A)-Ru(1)-N(1)	92.8(6)	C(25)-C(26)-C(27)	121.0(10)
N(4B)-Ru(1)-O(3)	100.6(8)	C(26)-C(27)-C(28)	121.4(11)
N(2)-Ru(1)-O(3)	88.0(5)	O(3)-C(28)-C(29)	128.1(9)
O(4A)-Ru(1)-O(3)	86.4(5)	O(3)-C(28)-C(27)	113.5(10)
N(3A)-Ru(1)-O(3)	166.2(7)	C(29)-C(28)-C(27)	118.4(10)
N(1)-Ru(1)-O(3)	87.1(4)	C(28)-C(29)-C(35)	119.9(9)
N(4B)-Ru(1)-N(3B)	84.0(9)	C(28)-C(29)-C(30A)	112.5(12)
N(2)-Ru(1)-N(3B)	86.2(7)	C(35)-C(29)-C(30A)	122.8(11)
N(1)-Ru(1)-N(3B)	98.5(6)	C(28)-C(29)-C(30B)	125.7(11)
O(3)-Ru(1)-N(3B)	170.9(6)	C(35)-C(29)-C(30B)	111.5(12)
N(4B)-Ru(1)-O(4B)	88.2(8)	O(4A)-C(30A)-C(29)	131.1(17)
N(2)-Ru(1)-O(4B)	81.6(6)	O(4A)-C(30A)-C(31A)	116.6(18)
N(1)-Ru(1)-O(4B)	160.0(5)	C(29)-C(30A)-C(31A)	110.9(15)
O(3)-Ru(1)-O(4B)	91.1(4)	C(32A)-C(31A)-C(30A)	122(2)
N(3B)-Ru(1)-O(4B)	81.1(6)	C(31A)-C(32A)-C(33A)	122(2)
N(2)-Ru(1)-N(4A)	169.9(8)	C(35)-C(33A)-C(32A)	121.6(18)
O(4A)-Ru(1)-N(4A)	79.2(8)	C(35)-C(33A)-C(34A)	116.4(18)
N(3A)-Ru(1)-N(4A)	74.5(9)	C(32A)-C(33A)-C(34A)	121(2)
N(1)-Ru(1)-N(4A)	91.5(7)	C(23A)-C(34A)-C(33A)	135(4)
O(3)-Ru(1)-N(4A)	91.7(6)	C(22A)-O(1A)-C(21A)	110(2)
N(1)-C(1)-C(2)	103(2)	C(30A)-O(4A)-Ru(1)	126.3(14)
C(3)-C(2)-C(1)	115(2)	C(11A)-N(3A)-C(15A)	118(2)
C(2)-C(3)-C(4)	136(3)	C(11A)-N(3A)-Ru(1)	123.0(17)
C(3)-C(4)-C(5)	121(3)	C(15A)-N(3A)-Ru(1)	119.1(16)
C(6)-C(5)-C(4)	131(2)	C(20A)-N(4A)-C(16A)	114(2)
C(6)-C(5)-N(1)	115.1(17)	C(20A)-N(4A)-Ru(1)	132.4(19)
C(4)-C(5)-N(1)	114.2(16)	C(16A)-N(4A)-Ru(1)	113.8(19)
N(2)-C(6)-C(5)	117(2)	O(4B)-C(30B)-C(31B)	111.9(18)
N(2)-C(6)-C(7)	123(2)	O(4B)-C(30B)-C(29)	121.0(16)
C(5)-C(6)-C(7)	120(2)	C(31B)-C(30B)-C(29)	127.1(17)
C(8)-C(7)-C(6)	99(3)	C(30B)-C(31B)-C(32B)	117(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120(3)	C(31B)-C(32B)-C(33B)	122(2)
C(10)-C(9)-C(8)	145(3)	C(34B)-C(33B)-C(32B)	119(3)
C(9)-C(10)-N(2)	99(3)	C(34B)-C(33B)-C(35)	123(2)

ANEXO

C(12A)-C(11A)-N(3A)	128(3)	C(32B)-C(33B)-C(35)	117.0(18)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	118(3)	C(33B)-C(34B)-C(23B)	115(3)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	121(3)	C(22B)-O(1B)-C(21B)	119(4)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	112(4)	C(30B)-O(4B)-Ru(1)	125.0(13)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	121(4)	C(11B)-N(3B)-C(15B)	121.3(18)
C(14A)-C(15A)-N(3A)	121(4)	C(11B)-N(3B)-Ru(1)	134.1(15)
C(16A)-C(15A)-N(3A)	117(2)	C(15B)-N(3B)-Ru(1)	104.5(14)
C(15A)-C(16A)-N(4A)	114(3)	C(16B)-N(4B)-C(20B)	116(2)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	128(3)	C(16B)-N(4B)-Ru(1)	121.2(19)
N(4A)-C(16A)-C(17A)	118(3)	C(20B)-N(4B)-Ru(1)	122.3(17)
C(18A)-C(17A)-C(16A)	120(4)	C(33A)-C(35)-C(29)	118.1(12)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	126(4)	C(33A)-C(35)-C(25)	117.4(12)
C(20A)-C(19A)-C(18A)	108(4)	C(29)-C(35)-C(25)	121.0(10)
N(4A)-C(20A)-C(19A)	133(3)	C(29)-C(35)-C(33B)	124.3(11)
O(2A)-C(22A)-O(1A)	127(3)	C(25)-C(35)-C(33B)	114.4(11)
O(2A)-C(22A)-C(23A)	123(3)	C(28)-O(3)-Ru(1)	125.7(7)
O(1A)-C(22A)-C(23A)	108(3)	C(1)-N(1)-C(5)	130(2)
C(34A)-C(23A)-C(22A)	133(5)	C(1)-N(1)-Ru(1)	123.1(17)
C(34A)-C(23A)-C(24A)	100(4)	C(5)-N(1)-Ru(1)	106.9(10)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	126(3)	C(6)-N(2)-C(10)	134(2)
C(25)-C(24A)-C(23A)	128(2)	C(6)-N(2)-Ru(1)	122.2(16)
C(12B)-C(11B)-N(3B)	121(3)	C(10)-N(2)-Ru(1)	104.0(19)
C(11B)-C(12B)-C(13B)	121(3)	F(2)-P(1)-F(6)	104(2)
C(12B)-C(13B)-C(14B)	124(2)	F(2)-P(1)-F(3)	98(2)
C(15B)-C(14B)-C(13B)	110(2)	F(6)-P(1)-F(3)	96(2)
C(16B)-C(15B)-C(14B)	123(3)	F(2)-P(1)-F(4)	38.3(14)
C(16B)-C(15B)-N(3B)	115(2)	F(6)-P(1)-F(4)	76.5(19)
C(14B)-C(15B)-N(3B)	122(2)	F(3)-P(1)-F(4)	75.2(18)
N(4B)-C(16B)-C(15B)	116(2)	F(2)-P(1)-F(1)	62.8(15)
N(4B)-C(16B)-C(17B)	122(3)	F(6)-P(1)-F(1)	107(2)
C(15B)-C(16B)-C(17B)	123(2)	F(3)-P(1)-F(1)	153(2)
C(18B)-C(17B)-C(16B)	124(3)	F(4)-P(1)-F(1)	96.0(17)
C(17B)-C(18B)-C(19B)	118(4)	F(2)-F(1)-P(1)	46.1(12)
C(18B)-C(19B)-C(20B)	122(4)	F(4)-F(2)-P(1)	90(2)
N(4B)-C(20B)-C(19B)	119(2)	F(4)-F(2)-F(1)	143(3)
O(2B)-C(22B)-O(1B)	118(2)	P(1)-F(2)-F(1)	71.1(17)
O(2B)-C(22B)-C(23B)	122(2)	F(4)-F(2)-F(5)	79(2)
O(1B)-C(22B)-C(23B)	120(2)	P(1)-F(2)-F(5)	101(2)
C(34B)-C(23B)-C(24B)	125(3)	F(1)-F(2)-F(5)	73.6(19)
C(34B)-C(23B)-C(22B)	112(3)	F(2)-F(4)-P(1)	51.5(19)

DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPLEXO $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$ Dados cristalográficos do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$

Identification code	RuArL1
Elemental formula	$2(\text{RuC}_{21}\text{H}_{15}\text{ClO}), \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Formula weight	981.77
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, I2/a
Unit cell dimensions	$a = 16.7846(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.7651(4) \text{ \AA}$ $\beta = 92.015(3)^\circ$ $c = 28.9000(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3764.3(4) \text{ \AA}^3$
Z, Calculated density	4, 1.732 Mg/m ³
F(000)	1976
Absorption coefficient	1.005 mm^{-1}
Crystal colour, shape	red prism
Crystal size	0.217 x 0.088 x 0.073 mm
On the diffractometer:	
Theta range for data collection	3.6 ° to 27.5 °
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 21, -10 \leq k \leq 10, -37 \leq l \leq 37$
Completeness to theta = 25.2 °	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.7025
Reflections collected / unique	90518 / 4305 [R(int) = 0.065]
No. of 'observed' reflections [$I > 2\sigma$]	3475
Structure determined by:	Direct methods, in SHELXS
Refinement:	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4305 / 3 / 332
Goodness-of-fit on F^2	1.034
Final R indices ('observed' data)	$R_1 = 0.027, wR_2 = 0.057$
Final R indices (all data)	$R_1 = 0.043, wR_2 = 0.061$
Reflections weighted:	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Extinction coefficient	$w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0267 * P)^2 + 5.3726 * P]^{-1}$ n/a
Largest diff. peak and hole	0.49 and -0.43 e.Å ⁻³
Location of largest difference peak	near Ru(1) atom

ANEXO

Coordenadas atômicas ($\times 10^5$) e parâmetros de deslocamento isotópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$

	x	y	z	U(eq)	S.o.f.#
Ru(1)	94196(2)	64935(2)	7964(2)	271.9(6)	1
Cl(1)	92073(4)	35022(8)	9796(2)	491(2)	1
O(1)	135870(11)	46150(30)	32093(6)	534(5)	1
O(2)	126545(13)	53970(30)	36941(7)	673(6)	1
O(3)	106041(9)	58870(20)	8972(5)	360(4)	1
O(4)	93938(9)	69000(20)	14978(5)	337(4)	1
C(1)	141310(20)	43830(60)	36015(13)	637(9)	1
C(2)	128617(16)	51490(30)	33075(9)	404(6)	1
C(3)	123343(14)	54030(30)	28894(8)	339(5)	1
C(4)	125636(15)	49480(30)	24480(9)	345(5)	1
C(5)	120539(14)	51820(30)	20641(8)	317(5)	1
C(6)	122995(15)	47950(40)	16078(9)	404(6)	1
C(7)	118056(15)	50650(40)	12378(9)	422(6)	1
C(8)	110050(13)	56800(30)	12773(7)	293(5)	1
C(9)	107325(13)	60600(30)	17304(7)	257(4)	1
C(10)	112778(13)	58640(30)	21190(7)	260(4)	1
C(11)	99514(13)	67230(30)	18061(7)	268(4)	1
C(12)	97680(15)	72790(30)	22653(8)	330(5)	1
C(13)	102913(15)	71360(30)	26223(8)	353(5)	1
C(14)	110623(13)	63780(30)	25688(8)	300(5)	1
C(15)	115910(15)	61460(30)	29438(9)	348(5)	1
C(16)	88850(20)	89980(40)	7051(11)	534(8)	1
C(17)	95830(20)	89240(40)	4540(12)	579(9)	1
C(18)	96686(19)	75610(40)	1266(10)	531(8)	1
C(19)	90610(20)	63590(40)	635(9)	500(7)	1
C(20)	83853(17)	64700(40)	3324(10)	485(7)	1
C(21)	82904(18)	77720(40)	6426(10)	491(7)	1
C(31)	71530(120)	16720(160)	1630(60)	830(30)	0,5
C(32)	78000(200)	11800(200)	-1660(90)	1910(180)	0,5
O(33)	79900(90)	28600(150)	-2510(50)	2090(50)	0,5

ANEXO

Comprimento de ligação (Å) para o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$

Ru(1)-O(4)	2.0534(15)	C(7)-C(8)	1.435(3)
Ru(1)-O(3)	2.0540(16)	C(7)-H(7)	0.92(3)
Ru(1)-C(17)	2.153(3)	C(8)-C(9)	1.433(3)
Ru(1)-C(16)	2.154(3)	C(9)-C(10)	1.432(3)
Ru(1)-C(20)	2.156(3)	C(9)-C(11)	1.432(3)
Ru(1)-C(18)	2.160(3)	C(10)-C(14)	1.419(3)
Ru(1)-C(21)	2.172(3)	C(11)-C(12)	1.439(3)
Ru(1)-C(19)	2.184(3)	C(12)-C(13)	1.336(3)
Ru(1)-Cl(1)	2.4116(6)	C(12)-H(12)	0.92(2)
O(1)-C(2)	1.326(3)	C(13)-C(14)	1.435(3)
O(1)-C(1)	1.441(4)	C(13)-H(13)	0.86(3)
O(2)-C(2)	1.197(3)	C(14)-C(15)	1.388(3)
O(3)-C(8)	1.278(3)	C(15)-H(15)	0.89(3)
O(4)-C(11)	1.277(3)	C(16)-C(21)	1.387(5)
C(1)-H(1A)	0.916(19)	C(16)-C(17)	1.401(5)
C(1)-H(1B)	0.912(19)	C(16)-H(16)	0.78(3)
C(1)-H(1C)	0.907(19)	C(17)-C(18)	1.430(5)
C(2)-C(3)	1.486(3)	C(17)-H(17)	0.76(3)
C(3)-C(15)	1.388(3)	C(18)-C(19)	1.390(5)
C(3)-C(4)	1.391(3)	C(18)-H(18)	0.91(3)
C(4)-C(5)	1.389(3)	C(19)-C(20)	1.400(4)
C(4)-H(4)	0.93(3)	C(19)-H(19)	0.88(3)
C(5)-C(10)	1.420(3)	C(20)-C(21)	1.365(4)
C(5)-C(6)	1.427(3)	C(20)-H(20)	0.86(3)
C(6)-C(7)	1.346(4)	C(21)-H(21)	0.97(3)
C(6)-H(6)	0.95(2)	C(31)-C(32)	1.52(3)
		C(32)-O(33)	1.365(15)

Ângulos de ligação para o complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuLCI}]$

O(4)-Ru(1)-O(3)	87.09(6)	C(8)-C(7)-H(7)	116.4(17)
O(4)-Ru(1)-C(17)	109.06(11)	O(3)-C(8)-C(9)	125.8(2)
O(3)-Ru(1)-C(17)	97.34(11)	O(3)-C(8)-C(7)	116.1(2)
O(4)-Ru(1)-C(16)	87.65(9)	C(9)-C(8)-C(7)	118.1(2)
O(3)-Ru(1)-C(16)	128.41(11)	C(10)-C(9)-C(11)	118.80(19)
C(17)-Ru(1)-C(16)	37.97(13)	C(10)-C(9)-C(8)	118.63(19)
O(4)-Ru(1)-C(20)	124.81(10)	C(11)-C(9)-C(8)	122.5(2)
O(3)-Ru(1)-C(20)	147.18(10)	C(14)-C(10)-C(5)	118.1(2)
C(17)-Ru(1)-C(20)	80.48(12)	C(14)-C(10)-C(9)	120.8(2)
C(16)-Ru(1)-C(20)	66.98(13)	C(5)-C(10)-C(9)	121.04(19)
O(4)-Ru(1)-C(18)	146.83(11)	O(4)-C(11)-C(9)	125.77(19)
O(3)-Ru(1)-C(18)	89.90(9)	O(4)-C(11)-C(12)	115.9(2)
C(17)-Ru(1)-C(18)	38.72(13)	C(9)-C(11)-C(12)	118.4(2)
C(16)-Ru(1)-C(18)	68.69(12)	C(13)-C(12)-C(11)	122.1(2)
C(20)-Ru(1)-C(18)	67.84(12)	C(13)-C(12)-H(12)	122.2(15)
O(4)-Ru(1)-C(21)	94.77(9)	C(11)-C(12)-H(12)	115.7(15)
O(3)-Ru(1)-C(21)	165.31(10)	C(12)-C(13)-C(14)	121.4(2)
C(17)-Ru(1)-C(21)	68.27(13)	C(12)-C(13)-H(13)	121.3(16)
C(16)-Ru(1)-C(21)	37.39(13)	C(14)-C(13)-H(13)	117.2(16)
C(20)-Ru(1)-C(21)	36.76(12)	C(15)-C(14)-C(10)	120.1(2)
C(18)-Ru(1)-C(21)	80.56(11)	C(15)-C(14)-C(13)	121.5(2)
O(4)-Ru(1)-C(19)	161.83(10)	C(10)-C(14)-C(13)	118.3(2)
O(3)-Ru(1)-C(19)	111.02(10)	C(14)-C(15)-C(3)	121.2(2)
C(17)-Ru(1)-C(19)	68.37(13)	C(14)-C(15)-H(15)	120.7(17)
C(16)-Ru(1)-C(19)	79.93(12)	C(3)-C(15)-H(15)	118.1(17)
C(20)-Ru(1)-C(19)	37.64(12)	C(21)-C(16)-C(17)	121.0(3)

ANEXO

C(18)-Ru(1)-C(19)	37.31(12)	C(21)-C(16)-Ru(1)	72.00(16)
C(21)-Ru(1)-C(19)	67.35(12)	C(17)-C(16)-Ru(1)	70.97(17)
O(4)-Ru(1)-Cl(1)	85.58(5)	C(21)-C(16)-H(16)	118(2)
O(3)-Ru(1)-Cl(1)	84.12(5)	C(17)-C(16)-H(16)	121(2)
C(17)-Ru(1)-Cl(1)	165.33(10)	Ru(1)-C(16)-H(16)	125(2)
C(16)-Ru(1)-Cl(1)	146.35(10)	C(16)-C(17)-C(18)	118.6(3)
C(20)-Ru(1)-Cl(1)	90.37(9)	C(16)-C(17)-Ru(1)	71.06(16)
C(18)-Ru(1)-Cl(1)	126.95(10)	C(18)-C(17)-Ru(1)	70.91(16)
C(21)-Ru(1)-Cl(1)	110.54(9)	C(16)-C(17)-H(17)	125(3)
C(19)-Ru(1)-Cl(1)	97.41(9)	C(18)-C(17)-H(17)	116(3)
C(2)-O(1)-C(1)	115.6(2)	Ru(1)-C(17)-H(17)	124(3)
C(8)-O(3)-Ru(1)	128.93(14)	C(19)-C(18)-C(17)	119.6(3)
C(11)-O(4)-Ru(1)	129.20(14)	C(19)-C(18)-Ru(1)	72.28(16)
O(1)-C(1)-H(1A)	106(3)	C(17)-C(18)-Ru(1)	70.37(16)
O(1)-C(1)-H(1B)	112(3)	C(19)-C(18)-H(18)	115(2)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107(4)	C(17)-C(18)-H(18)	125(2)
O(1)-C(1)-H(1C)	113(3)	Ru(1)-C(18)-H(18)	125(2)
H(1A)-C(1)-H(1C)	116(4)	C(18)-C(19)-C(20)	119.4(3)
H(1B)-C(1)-H(1C)	103(3)	C(18)-C(19)-Ru(1)	70.41(16)
O(2)-C(2)-O(1)	123.3(2)	C(20)-C(19)-Ru(1)	70.10(16)
O(2)-C(2)-C(3)	123.6(3)	C(18)-C(19)-H(19)	124(2)
O(1)-C(2)-C(3)	113.1(2)	C(20)-C(19)-H(19)	117(2)
C(15)-C(3)-C(4)	119.2(2)	Ru(1)-C(19)-H(19)	127(2)
C(15)-C(3)-C(2)	118.4(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.4(2)	C(21)-C(20)-Ru(1)	72.25(17)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(2)	C(19)-C(20)-Ru(1)	72.26(16)
C(5)-C(4)-H(4)	120.3(16)	C(21)-C(20)-H(20)	118(2)
C(3)-C(4)-H(4)	118.5(16)	C(19)-C(20)-H(20)	120(2)
C(4)-C(5)-C(10)	120.1(2)	Ru(1)-C(20)-H(20)	128(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.4(2)	C(20)-C(21)-C(16)	119.6(3)
C(10)-C(5)-C(6)	118.5(2)	C(20)-C(21)-Ru(1)	70.99(16)
C(7)-C(6)-C(5)	120.8(2)	C(16)-C(21)-Ru(1)	70.61(17)
C(7)-C(6)-H(6)	119.4(15)	C(20)-C(21)-H(21)	121(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.8(15)	C(16)-C(21)-H(21)	119(2)
C(6)-C(7)-C(8)	122.7(2)	Ru(1)-C(21)-H(21)	126(2)
C(6)-C(7)-H(7)	120.9(17)	O(33)-C(32)-C(31)	93(2)

APÊNDICES

APENDICE

Dados eletroquímicos complementares. Parâmetros eletroquímicos para o processo de redução da bipyridina, par redox (bpy)^{0/-} em acetonitrila (Tabela 16) e parâmetros eletroquímicos para o par Ru^{III/II} em DMF (Tabela 17).

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos para o processo 1(bpy)^{0/-} do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆ vs EPH em acetonitrila

v (mV·s ⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	$ I_{pa} / I_{pc} $
100	-1,005	-1,105	69,9	-71,9	-1,055	100	0,97
50	-1,015	-1,100	51,0	-50,4	-1,058	85	1,01
20	-1,020	-1,095	32,3	-33,9	-1,058	75	0,95
10	-1,020	-1,093	19,7	-19,5	-1,055	76	1,01
5	-1,017	-1,087	14,6	-14,4	-1,052	70	1,01
Média					-1,056	81,2	0,99
Ferroceno^a					0,089	84	0,97

Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos para o processo Ru^{III/II} do complexo [Ru(bpy)₂L]PF₆, vs EPH em DMF

v (mV·s ⁻¹)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)	$ I_{pa} / I_{pc} $
100	0,935	0,835	67,0	-63,9	0,885	100	1,05
50	0,920	0,845	46,5	-42,8	0,883	75	1,09
20	0,920	0,845	32,5	-29,7	0,883	75	1,09
10	0,920	0,845	20,0	-18,7	0,883	75	1,07
5	0,920	0,845	13,6	-14,1	0,883	75	0,96
Média					0,883	80	1,05
Ferroceno^a					0,089	84	0,97