

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ FERRARINI

COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS E
NITROSIL: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOQUÍMICO

CURITIBA / PR

2021

ANDRÉ FERRARINI

COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS E
NITROSIL: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOQUÍMICO

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre, Programa de
Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Co-orientador: Dr. Rafael Natan Soek

CURITIBA/PR

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

F375c Ferrarini, André

Complexos de rutênio(II) contendo ligantes polipiridínicos e nitrosil: síntese, caracterização e estudo fotoquímico [recurso eletrônico]/ André Ferrarini - Curitiba, 2021.

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná
Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Co-orientador: Dr. Rafael Natan Soek

1. Rutênio. 2. Nitrosil. 3. Fotoquímica. 4. Fotolocalização. I. Nunes, Fábio Souza. II. Soek, Rafael Natan. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 541.393

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016028P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ANDRÉ FERRARINI** intitulada: **COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS E NITROSIL: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOQUÍMICO**, sob orientação do Prof. Dr. **FÁBIO SOUZA NUNES**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Março de 2021.

FÁBIO SOUZA NUNES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MÁRCIO PERES DE ARAUJO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ROBERTO SANTANA DA SILVA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO/ RIBEIRÃO PRETO)

AGRADECIMENTOS

Após esses dois anos e um mês de dedicação no desenvolvimento deste trabalho, é praticamente impossível não agradecer a todos aqueles que estiveram presente nesta etapa de minha formação.

Inicialmente, gostaria de dedicar um agradecimento a minha pessoa. Posso parecer um pouco egocêntrico por causa disso, mas eu, melhor que qualquer pessoa, sei o quão difícil foi chegar até aqui. Foram muitos percalços durante o caminho, momentos em que achei que não aguentaria a caminhada, em que duvidei do caminho que trilhava, mas que nunca deixei de seguir em frente, e hoje estou aqui, finalizando mais uma etapa dessa longa jornada. Ao olhar para trás e ver todo o caminho já trilhado, sei que o André, de tempos que já se passaram, inocente, peralta e muito curioso, ficaria fascinado em ver aonde ele está chegando hoje, e ansioso por tudo que ainda está por vir. Obrigado por ter acreditado em dias melhores, pois eles chegam!

Com um carinho muito especial gostaria de agradecer a minha família, por todo o suporte e amor durante toda a minha trajetória de vida, mesmo que às vezes não entendessem os caminhos que eu trilhava, e, ainda assim, não deixaram de estar do meu lado, comemorando por cada passo que eu deva e torcendo pelo futuro que eu construía. Aos meus pais, Lourdes e Omir, à minha irmã, Tuane, ao meu sobrinho, Miguel, e àqueles familiares que não possuo laço de sangue, mas que são pessoas que a vida me deu com carinho, meu cunhado, Rodrigo, minha madrinha, Roseli e a sua irmã, Rosita, a todos vocês, muito obrigado! Também gostaria de agradecer aqueles que, infelizmente, não estão mais presentes, a minha tia, Irene, e, em especial, a minha nonna (avó), Maria Luiza, que foram pessoas importantes na minha vida. Se hoje chego até aqui, foi porque elas sempre estiveram comigo.

Aos meus orientadores, Prof. Fábio S. Nunes e Dr. Rafael N. Soek, muito obrigado por me aceitarem como orientando, dedicarem do seu tempo para me auxiliar neste trabalho, me ensinarem, me incentivarem, e por acreditarem na minha capacidade. Poder desenvolver esse trabalho ao lado de vocês foi algo muito especial para mim, e que marcará para sempre a minha trajetória acadêmica e de vida.

Agradeço à Profa. Jaísa F. Soares, por ter sido a minha primeira orientadora de iniciação científica, e ao Prof. Leandro Piovan, por ter sido o meu supervisor durante o estágio obrigatório. Sou muito grato por ter feito parte do grupo de pesquisa de vocês, a dedicação que vocês tiveram em me ensinar, e por acreditarem em mim. Por mais que o

caminho que escolhi trilhar foi outro, a presença de vocês foi e é muito importante, tanto na minha trajetória acadêmica quanto de vida.

Aos professores das disciplinas cursadas durante a minha passagem na pós-graduação, Prof. Aldo J. G. Zarbin, Profa. Clarice D. B. do Amaral, Prof. Fábio S. Nunes, Prof. João B. M. Novo, Prof. Leandro Piovan, Profa. Maria É. A. Stefanello, Dr. Matteo Briganti e Prof. Ron Martinez, por todo o conhecimento que foi a mim ensinado, os quais auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho e me permitiram crescer intelectualmente dentro da área de conhecimento a qual decidi me dedicar.

Ao Prof. Aldo J. G. Zarbin, pela sua amizade, pelas leituras do projeto de pesquisa e do relatório anual, e por sua participação e contribuições na banca de exame de qualificação.

Ao Prof. Márcio P. de Araújo, pela participação e contribuições na banca de exame de qualificação, e pelo aceite em participar dessa banca de defesa.

Ao Prof. Roberto S. da Silva, da Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto, pelo aceite em participar dessa banca de defesa, e a todo seu grupo de pesquisa, em especial a doutoranda Rafaella R. Rios, pelo desenvolvimento dos estudos fotoquímicos que serão apresentados neste trabalho.

Ao Prof. Renan B. Campos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, bem como o seu grupo de pesquisa, GraFIQO, pelo desenvolvimento dos estudos de cálculo teórico quântico presentes nesta dissertação.

À Me. Francielle S. S. Seckler e ao Laboratório de Cristalografia, da Universidade Federal do Paraná, pela coleta e elucidação estrutural dos dados de difratometria de raios-X de monocristal, os quais serão aqui apresentados.

Aos pós-graduandos bonitos, Caroline, Emily e Renaldo, que foram pessoas que estiveram do meu lado desde os primeiros momentos na UFPR. Durante todos esses sete anos juntos compartilhamos momentos, alegrias, tristezas, listas de exercícios e sonhos. Espero estar do lado de vocês por muito mais anos!

A todos os amigos que a UFPR me deu, Mayara, Marcelo, Rafael Soek (aqui tomo a liberdade para te chamar de Nou), Carla, Beatriz, Mateus, Sara, Maria Eduarda, Ísis, Tiago, Tailor, e tantas outras pessoas. Obrigado pelos momentos compartilhados juntos!

Aos colegas de grupo de pesquisa GSpeC, Fabiane, Thaís e Rafael Frasson, e aqueles que fizeram parte do grupo durante a minha passagem, Thomas, Letícia, Lucas e Otávio, por todos os momentos que passamos juntos, de risos, de discussão científica e de suporte.

Aos colegas de laboratório, Ana, Carolina Terzi, Caroline Geovana, Charles, Francielle, Gabriela, José, Luana, Matteo, Murilo, Sarita e Profa. Shirley Nakagaki, pelos anos de convívio, empréstimos de vidraria e reagentes, e pelos risos compartilhados. Aqui cabe um agradecimento especial para o Everton e o João, que foram pessoas que a pós-graduação me aproximou e que tornou a passagem pelo laboratório ainda mais especial. Obrigado por todo o suporte, amizade e idas ao shopping!

Aos órgãos de fomento CNPq e CAPES, a UFPR e as instalações do Departamento de Química, as quais deram suporte financeiro e físico para o desenvolvimento desse trabalho. Ao Centro de RMN e ao Laboratório de RMN - DQ, Laboratório de Infravermelho, Usina Piloto do Departamento de Engenharia Química, a toda comunidade do Departamento de Química, em especial ao grupo de pesquisa GQM, agradeço pela ajuda prestadas nas análises realizadas e pela disposição e prontidão em sempre ajudar.

“No final, são as pessoas curiosas que mudam o mundo.”

Neil deGrasse Tyson

RESUMO

Moléculas no estado excitado podem desencadear diversas reações químicas que, por muitas vezes, não são acessíveis ao estado fundamental. A exemplo disso pode-se citar reações de transferência de elétron e/ou energia fotoinduzida em complexos de rutênio(II) polipiridínicos, e a fotolabilização de óxido nítrico (NO) a partir de complexos de rutênio(II) nitrosil. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar se unidades rutênio(II) polipiridínicos são capazes de auxiliar no processo de fotolabilização de NO em um complexo polinuclear contendo unidade rutênio(II) nitrosil. Para tanto, foram estudados dois complexos metálicos de rutênio(II), o $[\text{RuCl}_2\text{L}^{\text{A}}(\text{NO}^+)]\text{PF}_6$, denominado $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ ($\text{L}^{\text{A}} = 2,6\text{-bis}[(\text{anilina})\text{metil}]\text{-piridina}$), e o $[\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)(\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2\text{-}\mu\text{-L}^{\text{P}})](\text{PF}_6)_5$, denominado $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ ($\text{L}^{\text{P}} = 2,6\text{-bis}[(1,10\text{-fenantrolina-5-amina})\text{metil}]\text{-piridina}$). Ambos os complexos foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas (espectroscopia RMN ^1H , ^{13}C e DEPT-135, FTIR, UV-Vis, análise elementar, ESI-MS e voltametria), as quais indicaram a obtenção desses em grau de pureza satisfatório. O complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ também foi caracterizado por DRXM, indicando o posicionamento *trans* entre os ligantes Cl^- . O espectro de absorção do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ mostra uma banda larga entre 300 e 360 nm, não observada no ligante livre, atribuída à uma transição eletrônica do tipo MLCT $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$. Os estudos fotoquímicos do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, sob irradiação em 377 nm por períodos de até 60 min, indicaram a existência de um processo lento de fotolabilização de NO, que é precedido por dois processos fotoquímicos mais rápidos, que ainda não estão elucidados, mas provavelmente estão relacionados com a labilização dos ligantes Cl^- . O complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ foi avaliado por estudos de cálculo DFT e TD-DFT, em que auxiliaram na compreensão de sua estrutura química e eletrônica. O estudo de cálculo TD-DFT indicou a existência de uma transição eletrônica do tipo MLCT $\text{Ru}^{2+}_{(\text{central})} \rightarrow \text{NO}^+$ em uma região de alta energia (278 a 306 nm). A investigação fotoquímica do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ não apresentou reatividade de labilização de NO quando irradiado entre 377 e 447 nm, região de absorção predominante das unidades $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$. Esses resultados são concordantes com o comportamento eletroquímico, o qual sugere que não há comunicação significativa entre os íons de Ru^{2+} periféricos e central.

Palavras-chave: Rutênio(II); Nitrosil; Polipiridínico; Fotoquímica; Fotolabilização.

ABSTRACT

Molecules in excited state could trigger off several chemical reactions that are often not accessible on ground state. As an example of that, it could be mentioned the photoinduced electron and/or energy transfer in ruthenium(II) polypyridine complexes, and nitric oxide (NO) photolabilization of ruthenium(II) nitrosyl complexes. In light of that, this work aimed to assess if ruthenium(II) polypyridine units can aid NO photolabilization process in a polynuclear complex with a ruthenium(II) nitrosyl unit. Therefore, two ruthenium(II) complexes were studied, the $[\text{RuCl}_2\text{L}^{\text{A}}(\text{NO}^+)]\text{PF}_6$, called $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ ($\text{L}^{\text{A}} = 2,6\text{-bis}[(\text{aniline})\text{methyl}]\text{-pyridine}$), and the $[\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)(\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2\text{-}\mu\text{-L}^{\text{P}})](\text{PF}_6)_5$, called $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ ($\text{L}^{\text{P}} = 2,6\text{-bis}[(1,10\text{-phenanthroline-5-amine})\text{methyl}]\text{-pyridine}$). Both complexes were synthesized and characterized by several techniques (^1H , ^{13}C , DEPT-135 NMR, FTIR, UV-Vis spectroscopy, elementary analyses, ESI-MS and voltammetry), which indicated the success of the preparations with satisfactory purity levels. The $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ complex was also analyzed by MXRD, which indicated the *trans* position between the Cl^- ligands. The $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$'s electronic spectra exhibited a broad absorption in the 300-360 nm range, which is not seen in the free ligand's spectra, and was assigned to a $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$ MLCT. The $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ photochemistry studies – under irradiation at 377 nm for periods up to 60 min - pointed to the existence of a slow NO photolabilization process, which is preceded by two faster photochemistry processes, that are not elucidated yet, but they most likely related to the labilization of Cl^- ligands. The $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ complex was assessed by DFT and TD-DFT studies, which aided to understand its chemical and electronic structure. The TD-DFT study indicated the existence of a high energy $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$ MLCT electronic transition (between 278-306 nm). The $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ photochemistry investigation does not exhibit the NO labilization reactivity when the complex was irradiated between 377 e 447 nm, region of predominant absorption of $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$ units. These results agree with the electrochemical behavior, which suggested no relevant interaction between peripherals and central Ru^{2+} ions.

Key-words: Ruthenium(II); Nitrosyl; Polypyridin; Photochemistry; Photolabilization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representações das estruturas químicas das moléculas Clorofila A (superior, esquerda), Ficocianobilina (superior, direita) e Beta-caroteno (inferior).....	26
Figura 2 - Representações das estruturas químicas dos ligantes polipiridínicos bpy (esquerda), phen (centro) e tpy (direita).	28
Figura 3 - Diagrama qualitativo de energia de estados eletrônicos para complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})(\text{Y})]^{2+}$, adaptado de [14].	29
Figura 4 - Representações das estruturas químicas dos complexos $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2-\mu\text{-L}]^{4+}$, em que L = (a) H_2pyphen ; (b) $\text{H}_2\text{Naftphen}$; (C) $\text{H}_2\text{pyimphen}$ [16–18]	30
Figura 5 - Representação do ligante bpb^{2-} e seus derivados estruturais (1) a (5), em ordem de incremento da capacidade de fotolabilização de NO	35
Figura 6 - Representação do complexo $[\text{L}(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO}^+)]^{5+}$ e suas diferentes vias de fotolabilização de NO, adaptado de [45]	36
Figura 7 - Representação dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{iso})(\text{NO}^+)]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{iso})]^+$ e sua interação que viabiliza a fotolabilização de NO por efeito antena	37
Figura 8 - Representação da estrutura química geral de exemplos de compostos aplicados/possíveis aplicações como fármacos de liberação de NO	38
Figura 9 - Representação esquemática das vias de liberação de no a partir de um complexo genérico $[\text{Ru}^{2+}(\text{L})_5(\text{NO}^+)]^{n+}$ em meio aquoso, adaptado de [42].	38
Figura 10 - Representação da estrutura química do complexo precursor RuNO	39
Figura 11 - Representações das estruturas químicas dos compostos precursores 2,6-bis[(fenilimina)metil]piridina (esquerda) e L^{A} (direita)	39
Figura 12 - Representação da estrutura química dos complexos $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ (esquerda) e $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ (direita)	40
Figura 13 - Representação da estrutura química dos compostos precursores 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina (superior, esquerda), L^{P} (superior, direita) e $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ (inferior)	40
Figura 14 - Espectro ESI(+)-MS, para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ (superior), perfil isotópico do sinal em 491,998 m/z (Inferior, esquerda) e perfil isotópico calculado para o íon molecular $[\text{RuCl}_2\text{L}^{\text{A}}(\text{NO}^+)]^+$ (inferior, direita)	56
Figura 15 - Etapas de fragmentação do íon molecular $[\text{RuCl}_2\text{L}^{\text{A}}(\text{NO}^+)]^+$	56

Figura 16 - Espectros de RMN ^1H (Superior), ^{13}C e DEPT-135 (Inferior) (200 MHz) para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em solução de CD_3CN .	57
Figura 17 - Representação da Estrutura química do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$.	58
Figura 18 - (a) Projeção ORTEP do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, sendo os elipsoides desenhados com 30 % de probabilidade e os átomos de H com raio arbitrário. (b) Visão ao longo do eixo c da cela unitário da estrutura cristalina do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$.	60
Figura 19 - Espectro FTIR na região do infravermelho médio para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$	63
Figura 20 - Espectro FTIR-ATR na região do infravermelho afastado para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$.	64
Figura 21 - Espectro de absorção na região UV-Vis para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, e ligante L^{A} , em solução de ACN de concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	65
Figura 22 - Voltametria cíclica do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e do ligante L^{A} , em solução de ACN, TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, fio de prata como pseudo-referência, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra-eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .	66
Figura 23 - Espectros de FTIR dos sólidos obtidos após ensaios de irradiação do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ em 377 nm , em solução de ACN, por diferentes períodos de tempo.	68
Figura 24 - Espectros de emissão do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ sem, com adição de DAF e após irradiação em 377 nm por diferentes períodos de tempo, em solução de ACN. $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$.	69
Figura 25 - Acompanhamento por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em solução de ACN de concentração $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, após diferentes períodos de irradiação em 377 nm .	70
Figura 26 - Espectros UV-vis do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em solução de ACN, com diferentes períodos de tempo de irradiação em 377 nm , após período de tempo de estabilização.	71
Figura 27 - Espectros UV-Vis das reações entre o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e AgNO_3 , nas proporções estequiométricas 1:1 e 1:2, respectivamente.	72
Figura 28 - Esquema das possíveis vias de fotólise do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ quando irradiado em 377 nm , em solução de ACN.	73
Figura 29 - Espectro ESI(+)-MS, para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$.	75
Figura 30 - Representação estrutural do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ (superior). Espectros de RMN ^1H (400 mhz) (meio), ^{13}C e DEPT-135 (200 mhz) (inferior), para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ em solução de CD_3CN .	77

Figura 31 - Espectro FTIR na região do infravermelho médio para o complexo Ru ₃ L ^P NO	79
Figura 32 - Espectro FTIR-ATR na região do infravermelho Afastado para o complexo Ru ₃ L ^P NO	79
Figura 33 - Comparação dos sinais referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{NO}^+)$ (esquerda) e $\nu(\text{Ru-Cl})$ (direita) para os complexos RuNO, RuL ^A NO e Ru ₃ L ^P NO	80
Figura 34 - Espectro de absorção na região UV-Vis para o complexo Ru ₃ L ^P NO, RuL ^A NO, Ru ₂ L ^P e [Ru(bpy) ₂ (amphen)](PF ₆) ₂ , em solução de ACN de concentração 1,0x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	81
Figura 35 - Voltametria cíclica dos complexos Ru ₃ L ^P NO e Ru ₂ L ^P , em solução de ACN, TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte, fio de prata como pseudo-referência, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	84
Figura 36 - Esquema representativo indicando os possíveis isômeros para o complexo Ru ₃ L ^P NO	88
Figura 37 - Representações das geometrias dos 5 isômeros avaliados no estudo de cálculo teórico quântico do complexo Ru ₃ L ^P NO	88
Figura 38 - Imagem das geometrias otimizadas, acompanhadas das visões superiores, inferiores, frontais e longitudinais do íon de Ru ²⁺ central, para os isômeros <i>trans-cis</i> ^H - e <i>cis-trans</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO.	89
Figura 39 - Imagem das geometrias otimizadas, acompanhadas das visões superior, inferior, frontal e longitudinal do íon de Ru ²⁺ central, para os isômeros <i>cis-cis</i> ^{H(Cl)} E <i>cis-cis</i> ^{H(NO)} -Ru ₃ L ^P NO.	90
Figura 40 - Escala de energia eletrônica dos isômeros do complexo Ru ₃ L ^P NO	91
Figura 41 - Diagrama de orbitais moleculares calculados para o isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	95
Figura 42 - Transições eletrônicas MLCT Ru ²⁺ (central) → NO ⁺ previstas a partir do diagrama de orbitais moleculares calculado para o isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	97
Figura 43 - Espectro UV-Vis simulado e experimental para o composto Ru ₃ L ^P NO	98
Figura 44 - Representação das transições eletrônicas no diagrama de orbitais moleculares do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	100
Figura 45 - Espectros UV-Vis do complexo Ru ₃ L ^P NO, em solução de ACN, sem ser irradiado, 5 min após ser irradiado em 377 nm e 447 nm	101

Figura 46 - Espectros de RMN ^1H (superior) e ^{13}C (inferior), em frequência de 200 MHz, para o composto 2,6-BIS[(fenilimina)metil]piridina, em solução de CDCl_3	114
Figura 47 - Representação da Estrutura química do composto 2,6-bis[(fenilimina)metil]piridina.....	115
Figura 48 - Espectro de FTIR para molécula 2,6-bis[(fenilimina)metil]piridina.....	115
Figura 49 - Espectros de RMN ^1H em solução de CD_3CN (superior) e ^1H e ^{13}C em solução de CDCl_3 (meio e inferior, respectivamente), todos em frequência de 200 MHz, para o ligante L^{A}	116
Figura 50 - Representação da estrutura química do ligante L^{A}	117
Figura 51 - Espectro de FTIR para o ligante L^{A}	118
Figura 52 - Voltametria cíclica do ligante L^{A} em ACN, TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, fio de prata como pseudo-referência, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra-eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	118
Figura 53 - Espectros de RMN ^1H (Superior) e ^{13}C (inferior), em frequência de 200 MHz, para molécula 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina, em solução de CDCl_3 . 119	119
Figura 54 - Representação da estrutura química da molécula 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina.....	120
Figura 55 - Espectro de FTIR para molécula 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina.....	121
Figura 56 - Espectros de RMN ^1H (superior) e ^{13}C (inferior), em frequência de 200 MHz para o ligante L^{P} , em solução de CDCl_3	122
Figura 57 - Representação da estrutura química do ligante L^{P}	123
Figura 58 - Espectro de FTIR para o ligante L^{P}	124
Figura 59 - Espectro de RMN ^1H , em frequência de 200 MHz para o complexo $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, em solução de CD_3CN	125
Figura 60 - Espectro de FTIR para o complexo $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$	126
Figura 61 - Voltametria cíclica do complexo $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ em ACN, TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, fio de prata como pseudo-referência, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra-eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	126
Figura 62 - Espectros ESI(-)-MS, para o complexo RuNO , apresentando o padrão isotópico (superior) e perfil de fragmentação (inferior).....	127

Figura 63 - Espectro de FTIR-ATR, da região do infravermelho médio e afastado, para o complexo RuNO	128
Figura 64 - Espectro de absorção na região do visível para o complexo RuNO em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹	129
Figura 65 - Curva de titulação ácido/base para uma solução aquosa do complexo RuNO, expressa em razão molar de OH ⁻ ou H ⁺ por mol do complexo	130
Figura 66 - Voltametria cíclica do complexo RuNO em ACN, TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte, fio de prata como pseudo-referência, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra-eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	130
Figura 67 - (Superior) projeção ORTEP do complexo RuL ^A NO, sendo os elipsoides desenhados com 30 % de probabilidade e os átomos de H com raio arbitrário. (inferior) Visão ao longo do eixo c da cela unitário da estrutura cristalina do complexo RuL ^A NO	139
Figura 68 - Visão ao longo do eixo c da cela unitária, ressaltando o empacotamento entre os anéis piridínicos e das fenilas. Os átomos de hidrogênios foram omitidos para melhor clareza.	141
Figura 69 - Diagrama de orbitais moleculares calculados para o isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	142
Figura 70 - Imagens de contorno dos orbitais moleculares de caráter dos íons de Ru ²⁺ periféricos do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	143
Figura 71 - Imagens de contorno dos orbitais Moleculares de caráter do íon de Ru ²⁺ central do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	144
Figura 72 - Imagens de contorno dos orbitais moleculares de caráter dos ligantes Cl ⁻ do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	144
Figura 73 - Imagens de contorno dos orbitais moleculares de caráter dos ligantes NO ⁺ do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	145
Figura 74 - Imagem de contorno do principal orbital molecular de caráter da porção py do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	145
Figura 75 - Imagens de contorno do principais orbitais moleculares de caráter da porção phen do isômero <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO.....	145

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1** - Cálculo do potencial de pico catódico $\text{NO}^{(+/0)}$, a partir do parâmetro eletroquímico de lever, para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ 67
- Quadro 2** - Cálculo do potencial de pico anódico $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ para os íons de Ru^{2+} periféricos, a partir do parâmetro eletroquímico de lever, para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ 85
- Quadro 3** - Cálculo do potencial de pico catódico $\text{NO}^{(+/0)}$, a partir do parâmetro eletroquímico de lever, para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ 85
- Quadro 4** - Cálculo do potencial de pico catódico $\text{NO}^{(+/0)}$ a partir do parâmetro eletroquímico de lever, para os complexos RuNO (esquerda) e $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$ (direita) 131
- Quadro 5** - cálculo do potencial de pico anódico $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ a partir do parâmetro eletroquímico de lever, para os complexos RuNO (esquerda) e $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$ (direita) 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio e razões molares, para o complexo RuL ^A NO.....	55
Tabela 2 - Valores de deslocamento químico (δ) ¹ H e ¹³ C (em ppm) e constante de acoplamento (J) (em Hz) registrados para o complexo RuL ^A NO	58
Tabela 3 - Valores selecionados de distâncias e ângulos de ligações para complexos do tipo <i>trans-mer</i> -[Ru(Cl) ₂ (L)(NO ⁺)] ⁿ⁺	62
Tabela 4 - Valores de número de onda dos sinais apresentados nos espectros de absorção de infravermelho médio e afastado do complexo RuL ^A NO.....	64
Tabela 5 - Teores elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio e razões molares, para o complexo Ru ₃ L ^P NO.....	74
Tabela 6 - Valores de razão m/z para os possíveis íons moleculares do complexo Ru ₃ L ^P NO	75
Tabela 7 - Fragmentos observados no espectro ESI(+)-MS registrado para o complexo Ru ₃ L ^P NO	76
Tabela 8 - Atribuições tentativa dos sinais apresentados nos espectros de absorção de infravermelho médio e afastado Registrado para o complexo Ru ₃ L ^P NO.....	80
Tabela 9 - Comprimento de onda de absorção máxima, em nm, e absortividade molar, em parênteses, expressos como 10 ³ L mol ⁻¹ cm ⁻¹ , para os compostos [Ru(bpy) ₂ (amphen)](PF ₆) ₂ , Ru ₂ L ^P , Ru ₃ L ^P NO E RuL ^A NO	82
Tabela 10 - Atribuições tentativa das transições eletrônicas envolvidas em cada banda apresentada no espectro de absorção Uv-vis do complexo Ru ₃ L ^P NO.....	83
Tabela 11 - Valores de potenciais de pico anódico e catódico (em v), experimentais e a partir do parametro eletroquímico de lever, para o complexo Ru ₃ L ^P NO.....	84
Tabela 12 - Valores de potenciais de pico anódico e catódico (em V), registrados para os complexos Ru ₃ L ^P NO, RuL ^A NO e Ru ₂ L ^P , todos em solução de ACN, TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte, fio de prata como pseudo-referência, eletrodo de platina como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra-eletrodo. Velocidade de varredura: 100 mV s ⁻¹	87
Tabela 13 - Distâncias e ângulos das ligações envolvendo o íon metálico de Ru ²⁺ central e ligante NO ⁺ , das geometrias otimizados para os isômeros do complexo Ru ₃ L ^P NO	92

Tabela 14 - Valores de Máximo de absorção, junto das prováveis transições eletrônicas de cada estado excitado e seu caráter, que compõem o espectro UV-Vis simulado do complexo <i>trans-cis</i> ^H -Ru ₃ L ^P NO	99
Tabela 15 - Valores de deslocamento químico (δ) ¹ H e ¹³ C (em ppm) e constante de acoplamento (J) (em Hz) registrados para molécula 2,6-bis[(fenilimina)metil]piridina...	115
Tabela 16 - Valores de deslocamento químico (δ) ¹ H e ¹³ C (em ppm) e constante de acoplamento (J) (em Hz) registrados para o ligante L ^A	117
Tabela 17 - Valores de deslocamento químico (δ) ¹ H e ¹³ C (em ppm) e constante de acoplamento (J) (em Hz) registrados para molécula 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina.....	120
Tabela 18 - Valores de deslocamento químico (δ) ¹ H e ¹³ C (em ppm) e constante de acoplamento (J) (em Hz) registrados para o ligante L ^P	123
Tabela 19 - Valores de deslocamento químico e multiplicidade (em parênteses) registrados no espectro de RMN ¹ H e para o complexo Ru ₂ L ^P	125
Tabela 20 - Número de onda de absorção máxima e absorvidade molar para os complexos do tipo [RuCl _x (NO ⁺)(OH ₂) _{5-x}] ^{3-x} [90].....	129
Tabela 21 - Valores do parâmetro E _L para alguns ligantes.....	134
Tabela 22 - Valores de coeficiente angular e linear obtidos (em V) a partir dos gráficos E _{obs} x E _{calc}	135
Tabela 23 - Série eletroquímica dos ligantes.....	136
Tabela 24 - Coeficientes angulares e lineares (em V) para os gráficos E _{obs} x E _{calc} ML ^(n/n-1)	137
Tabela 25 - Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura do complexo RuL ^A NO.	138
Tabela 26 - Distâncias e ângulos de ligações para o complexo RuL ^A NO.....	140
Tabela 27 - Interações intra e intermoleculares presentes na estrutura cristalina do complexo RuL ^A NO	141

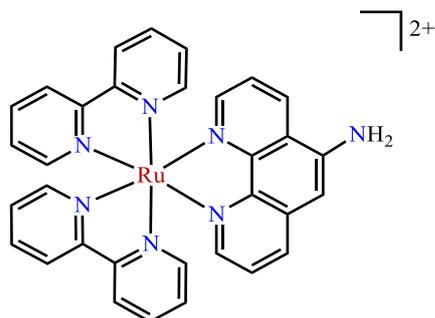
LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
AcOEt	Acetato de Etila
bpy	2,2'-bipiridina
CD ₃ CN	Acetonitrila Deuterada
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
d	Dupleto
dd	Duplo-dupleto
DAF	Diaminafluoresceína
DRXM	Difratometria de Raios-X de Monocristal
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas por Ionização Eletrospray)
Et ₂ O	Éter Etílico
EtOH	Etanol
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier)
FTIR-ATR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance</i> (Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
LC	<i>Ligand Centred Eletronic State</i> (Estado Eletrônico Centrado no Metal)
LMCT	<i>Ligand-to- Metal Charge-Transfer</i> (Transferencia de Carga do Ligante para o Metal)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Não-ocupado de Menor Energia)
m	Multiplete
MC	<i>Metal Centred Eletronic State</i> (Estado Eletrônico Centrado no Metal)
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge-Transfer</i> (Transferencia de Carga do Metal para o Ligante)
NOX	Número de Oxidação
phen	1,10-fenantrolina
pz	Pirazina

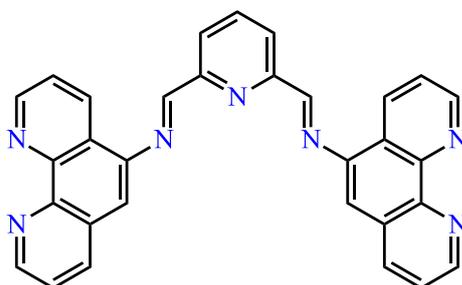
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
s	Simpleto
S ₁	Estado Simpleto
t	Tripleto
T ₁	Estado Tripleto
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de Tetrabutílamônio
terpy	2,2':6',2''-terpiridina
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia Eletrônica de Absorção no Ultravioleta-Visível)
δ	Modo Vibracional de Deformação Ângular no Plano das Ligações
ε	Absortividade Molar
φ	Rendimento Quântico
ν	Modo Vibracional de Estiramento
π	Modo Vibracional de Deformação Ângular Fora do Plano das Ligações

LISTA DE REPRESENTAÇÕES DE ESTRUTURAS QUÍMICAS

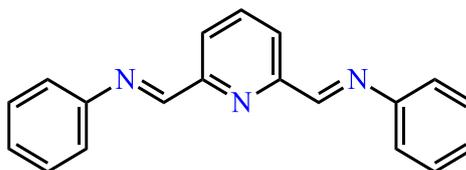
[Ru(bpy)₂(amphen)](PF₆)₂ -



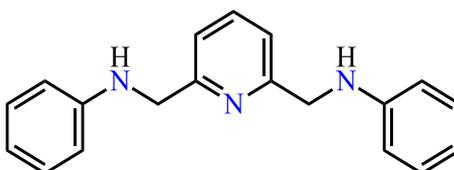
2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina -



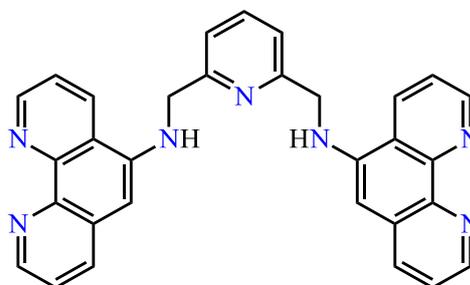
2,6-bis[(fenilimina)metil]piridina -



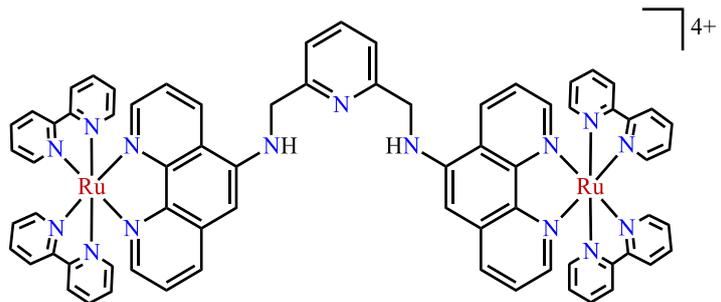
Ligante L^A -



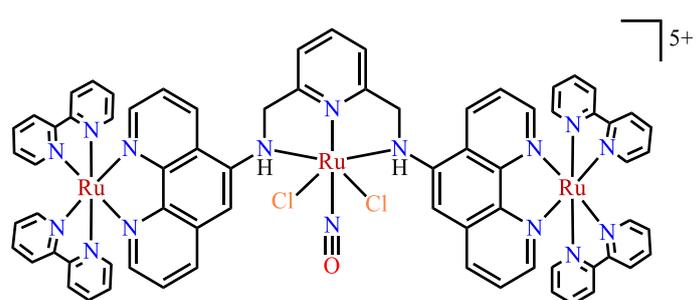
Ligante L^P -



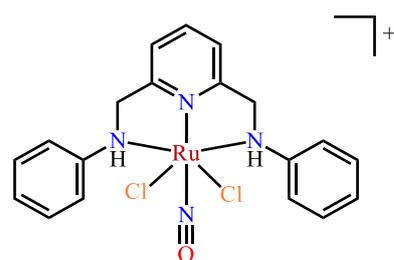
$\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}} -$



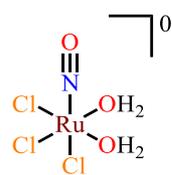
$\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO} -$



$\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO} -$



$\text{RuNO} -$



SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) POLIPIRIDÍNICOS	27
1.2 COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) NITROSIL	31
1.3 OBJETIVOS.....	39
1.3.1 Objetivo geral	39
1.3.2 Objetivos específicos	39
1.4 JUSTIFICATIVA	40
2 MATERIAIS E MÉTODOS	42
2.1 MATERIAIS	42
2.2 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE	42
2.3 CONDIÇÕES DE ESCURO	42
2.4 ANÁLISE INSTRUMENTAL.....	43
2.4.1 Análise elementar.....	43
2.4.2 Espectrometria de massas	43
2.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	43
2.4.4 Difractometria de raio-X de monocristal (DRXM)	44
2.4.5 Espectroscopia vibracional de absorção.....	44
2.4.6 Espectroscopia eletrônica de absorção.....	44
2.4.7 Voltametria cíclica	45
2.4.8 Titulação potenciométrica.....	45
2.5 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	46
2.6 ENSAIOS FOTOQUÍMICOS	46
2.6.1 Acompanhamento de fotolabilização de NO por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	46
2.6.2 Acompanhamento de fotolabilização de NO por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível.....	46
2.6.3 Acompanhamento de fotolabilização de NO por espectroscopia de fluorescência	47

2.6.4 Actinometria com ferrioxalato de potássio.....	47
2.7 ENSAIOS DE REATIVIDADE.....	49
2.7.1 Reatividade com AgNO ₃	49
2.8 SÍNTESES.....	50
2.8.1 [RuCl ₃ (NO ⁺)(OH ₂) ₂] - (RuNO).....	50
2.8.2 2,6-Bis[(fenilimina)metil]piridina.....	51
2.8.3 2,6-Bis[(anilina)metil]piridina – (L ^A)	51
2.8.4 [RuCl ₂ L ^A (NO ⁺)](PF ₆) – (RuL ^A NO).....	51
2.8.5 2,6-Bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina.....	52
2.8.6 2,6-Bis[(1,10-fenantrolina-5-amina)metil]piridina - (L ^P)	52
2.8.7 [{Ru(bpy) ₂ } ₂ (μ-L ^P)](PF ₆) ₄ - (Ru ₂ L ^P)	53
2.8.8 [RuCl ₂ (NO ⁺)(Ru ₂ L ^P)](PF ₆) ₅ – (Ru ₃ L ^P NO).....	53
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO RuL ^A NO	55
3.1.1 Análise elementar	55
3.1.2 Espectrometria de massas.....	55
3.1.3 Espectroscopia de RMN ¹ H, ¹³ C e DEPT135.....	57
3.1.4 Difractometria de raios-X de monocristal	59
3.1.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	63
3.1.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis.....	65
3.1.4 Perfil eletroquímico	66
3.1.5 Ensaios Fotoquímicos.....	67
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Ru ₃ L ^P NO	74
3.2.1 Análise elementar	74
3.2.2 Espectrometria de massas.....	74
3.2.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....	79
3.2.5 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível	81
3.2.7. Perfil eletroquímico	83

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE 1 - CARACTERIZAÇÃO DA MOLÉCULA 2,6-BIS[(FENILIMINA)-METIL]PIRIDINA	114
APÊNDICE 2 - CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE L^A	116
APÊNDICE 3 - CARACTERIZAÇÃO DA MOLÉCULA 2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-IMINA)METIL]PIRIDINA	119
APÊNDICE 4 - CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE L^P	122
APÊNDICE 5 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Ru₂L^P	125
APÊNDICE 6 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO RuNO	127
APÊNDICE 7 - PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER (E_L)	132
ANEXO 1 - DADOS CRISTALOGÁFICOS DO COMPLEXO RuL^ANO	138
ANEXO 2 - IMAGENS DE CONTORNO DOS ORBITAIS MOLECULARES CALCULADOS PARA O ISÔMERO <i>trans-cis</i>^H-Ru₃L^PNO	142

1. INTRODUÇÃO

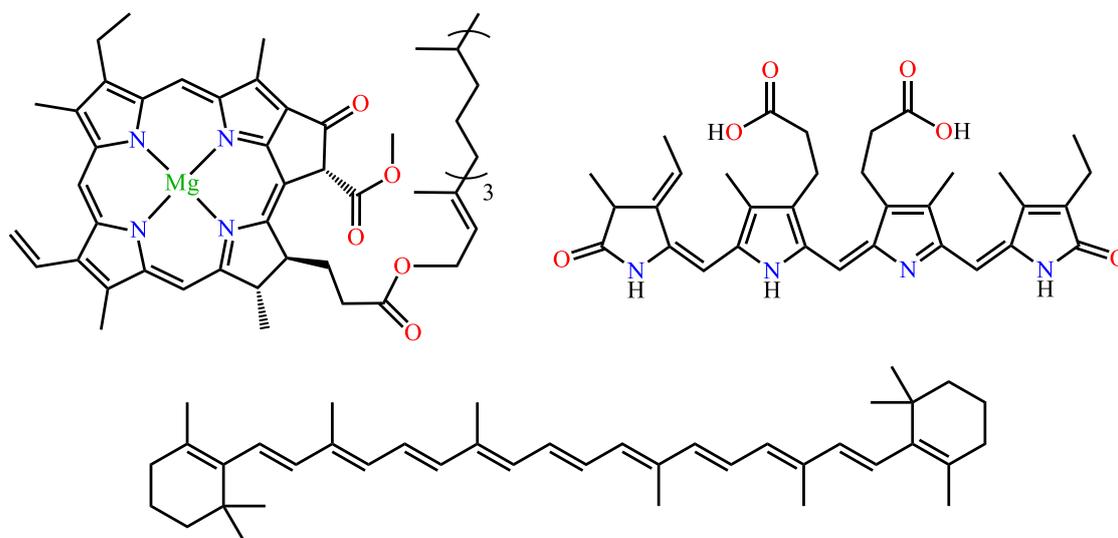
Moléculas no estado fundamental possuem propriedades características, como energia, distâncias e ângulos de ligações e distribuição de densidade eletrônica, que podem ser avaliadas experimentalmente e irão depender da estrutura eletrônica destas. Quando uma molécula absorve luz no espectro ultravioleta-visível, comumente esta sofre uma transição eletrônica passando para um estado excitado que, por sua vez, apresenta uma nova distribuição eletrônica nos orbitais moleculares, conferindo-lhe propriedades distintas do estado fundamental, sendo, portanto, uma nova espécie química. Enquanto as moléculas no seu estado fundamental, em geral, são estáveis termodinamicamente e cineticamente, podendo ser isoladas, essas quando estão em seu estado excitado são transientes, de maneira que diversos processos químicos e/ou físicos, uni- e/ou polimoleculares, podem ocorrer de maneira a competir por sua desativação [1,2].

O excesso de energia do estado excitado torna-o mais reativo que o estado fundamental, e, dependendo do seu tempo de vida, esta reatividade pode ser potencialmente observada. Durante a sua desativação, podem ocorrer caminhos de reação não acessíveis ao estado fundamental, assim, a foto-excitação vem a ser um caminho sintético que pode ser utilizado para a formação de produtos químicos únicos. Diante disso, é importante destacar que a disponibilidade de outros caminhos de reação não implicam em falta de seletividade, pelo contrário, na fotoquímica a seletividade está associada à estrutura eletrônica ímpar do estado excitado que, usualmente, é responsável pela formação preferencial de um produto, às vezes proibido, termodinamicamente, a partir do estado fundamental [1,2].

No *design* molecular, alguns cromóforos ganham destaque por exibirem propriedades como: estabilidade térmica e fotoquímica, alto coeficiente de absorção e elevados tempos de vida do estado excitado. Assim, estes grupos podem ser incorporados ao arranjo molecular de interesse, com o intuito de aumentar a eficiência de absorção de luz, principalmente na região do visível, visando, assim, a utilização da energia do estado excitado em eventos fotoquímicos e/ou fotofísicos que se sucedem. Emprega-se o nome de efeito antena para este fenômeno [1,3,4].

Na natureza têm-se no processo de fotossíntese um dos melhores exemplos do emprego do efeito antena. Dentro deste processo, moléculas como as clorofilas, ficobilinas e carotenoides, exemplificadas na Figura 1, são responsáveis pela captação de fótons, resultando em um processo de separação de cargas que gera potencial químico capaz de desencadear uma série de reações químicas, com a finalidade de produzir de biomassa [5].

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DAS MOLÉCULAS CLOROFILA A (SUPERIOR, ESQUERDA), FICOCIANOBILINA (SUPERIOR, DIREITA) E BETA-CAROTENO (INFERIOR)



Dentre os diversos tipos de transições eletrônicas possíveis de serem realizadas em uma molécula, as denominadas transferência de carga estão entre as mais interessantes para o efeito antena. Nesta transição eletrônica, o elétron, oriundo de um orbital situado predominantemente em uma região da molécula, é excitado para um orbital situado predominantemente em uma segunda região da mesma molécula, resultando assim um processo intramolecular de redistribuição de carga [6]. Neste cenário, transições eletrônicas de transferência de carga se destacam devido a sua alta absorvidade molar, apresentando valores típicos de ϵ superiores a $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, quando permitidas pelas regras de seleção [7]. Essa característica é marcante em seus compostos de origem, os quais apresentam colorações intensas [8].

Em relação aos complexos metálicos, os dois tipos mais comuns de transições são a transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, do inglês *Metal-to-Ligand Charge-Transfer*), que durante a transição eletrônica o íon metálico sofre um processo formal oxidativo fotoinduzido e o ligante um processo redutivo, como por exemplo no complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (Equação 1); e a transferência de carga do ligante para o metal (LMCT, do inglês *Ligand-to-Metal Charge-Transfer*), que ocorre o processo inverso da transição anterior, o ligante sofre o processo oxidativo e o íon metálico o redutivo, a exemplo o complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (Equação 2) [6,8,9].



Tendo em vista o efeito antena, as energias das transições de transferência de carga podem ser interpretadas como a barreira termodinâmica do efeito, pois, para que isto aconteça, é necessário que a formação do estado excitado seja capaz de gerar um potencial químico associado. Por outro lado, também é possível associar uma barreira cinética, sendo esta o tempo de vida do estado excitado. Para que tal efeito possa ser acoplado a outros processos fotoquímicos e/ou fotofísicos, o tempo de vida do estado excitado deve estar, normalmente, na ordem de microssegundos [4]. Em outras palavras, para que uma molécula apresente o efeito antena, esta deve apresentar um estado excitado com estabilidade cinética suficiente para que os processos que serão associados possam ocorrer.

Quando levamos em consideração complexos metálicos, tendo em vista o tempo de vida do estado excitado, complexos constituídos de íons metálicos do 5° ou 6° período apresentam grandes valores de tempos de vida, destacando-se frente a moléculas orgânicas e complexos metálicos do 4° período. Esse comportamento pode ser justificado quando analisado os orbitais de valência para esses íons (4d e 5d, respectivamente), os quais são mais afastados do núcleo, além de mais difusos, quando comparados aos orbitais de valência dos metais do 4° período (3d), uma vez que a carga nuclear efetiva sentida por aqueles orbitais é menor. Em consequência disso, os orbitais de valência dos íons metálicos do 5° e 6° período tornam-se mais próximos aos orbitais dos ligantes, de maneira que a interação entre esses é mais efetiva, aumentando o caráter covalente da ligação [4].

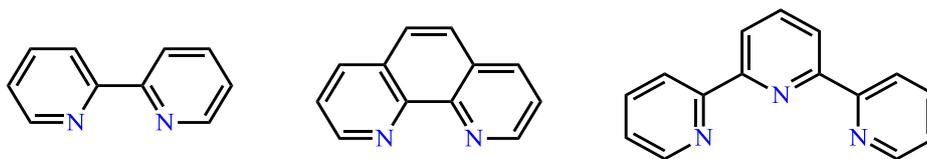
Diante desse cenário, diversas classes de complexos metálicos contendo íons do 5° e 6° período têm sido utilizados como moléculas antena, e, dentre essas, os complexos de rutênio(II) polipiridínicos tem sido uma das mais aplicadas, o que se deve à esses apresentarem um estado excitado reativo e de grande estabilidade cinética, o que torna o uso destes complexos para essa finalidade extremamente favorável [4,10].

1.1 COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) POLIPIRIDÍNICOS

Ligantes polipiridínicos formam uma classe de moléculas orgânicas constituídas por dois ou mais anéis aromáticos de seis membros, heterocíclicos e mononitrogenados, como por exemplo as moléculas 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2':6',2''-terpiridina (tpy) (Figura 2).

Complexos de rutênio(II) formados por esses ligantes possuem como propriedades característica alta absorção de radiação eletromagnética entre 400 e 500 nm, devido a uma transição eletrônica MLCT, além de um processo emissivo associado ao decaimento do

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS LIGANTES POLIPIRIDÍNICOS bpy (ESQUERDA), phen (CENTRO) E tpy (DIREITA).



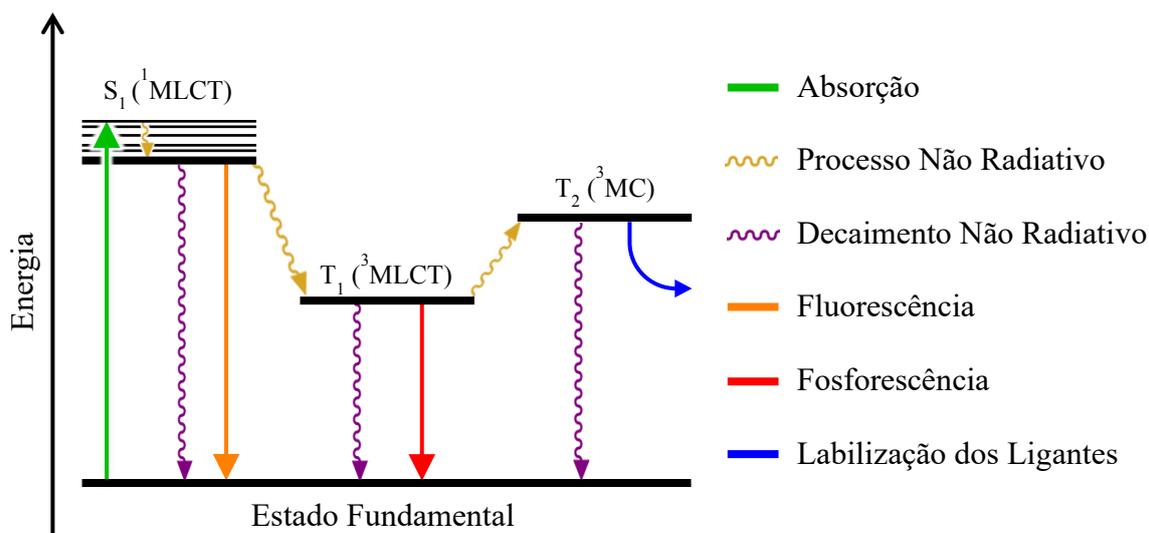
estado excitado resultante, com comprimento de onda de emissão na região entre 600 nm [11,12].

Esses complexos, assim como os demais complexos de rutênio(II), possuem configuração de camada fechada para o orbital HOMO (d^6 - spin baixo), logo esses terão estado fundamental de multiplicidade singleto, e a maioria dos seus estados excitados serão singleto ou tripleto, embora a presença de um átomo pesado como o rutênio cause uma forte mistura entre os estados, devido ao fenômeno de acoplamento spin-órbita [13]. Dessa forma, complexos de rutênio(II) polipiridínico permitem, a princípio, o acesso a vários tipos de estados excitados: a) a promoção de um elétron do orbital π_M ao σ^*_M dá origem a um estado centrado no metal (MC); b) estados MLCT são favorecidos em relação ao LMCT, uma vez que rutênio(II), comumente, é de fácil oxidação e de difícil redução, enquanto o ligante bpy, por exemplo, é de fácil redução e difícil oxidação; c) a promoção $\pi_L \rightarrow \pi^*_L$ produz estados centrados no ligante (LC), em geral, por excitação no ultravioleta. Observa-se que tanto os estados MLCT, quanto os estados LC, são deslocalizados sobre os ligantes polipiridínicos [12].

Na Figura 3 é apresentado um diagrama qualitativo de energia de estados eletrônicos para complexos do tipo $[Ru(bpy)_2(X)(Y)]^{+2}$, o qual X e Y podem ser ligantes monodentados ou um ligante bidentado, como a própria bpy. Para tal diagrama, inicialmente ocorre a população de um estado excitado singleto (S_1) devido a transição eletrônica MLCT. Este estado pode decair para o estado fundamental através de um processo não radiativo ou radiativo (fluorescência), ou então, a partir de processos de cruzamento intersistemas, popular um estado excitado tripleto (T_1). Este segundo estado, por sua vez, pode retornar ao estado fundamental a partir de decaimento não radiativo ou radiativo (fosforescência), ou popular um estado 3MC de energia próxima a um orbital antiligante do íon metálico (estado d-d), o qual é capaz de promover a labilização dos ligantes da esfera de coordenação [10,11,14].

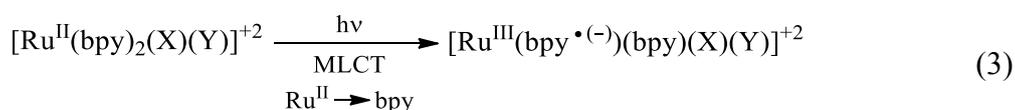
Devido ao cruzamento intersistemas singleto/tripleto, o decaimento do estado excitado torna-se proibido pela regra de seleção de spin, o que implica em um processo lento.

FIGURA 3 – DIAGRAMA QUALITATIVO DE ENERGIA DE ESTADOS ELETRÔNICOS PARA COMPLEXOS DO TIPO $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})(\text{Y})]^{2+}$, ADAPTADO DE [14].



De fato, é observado para os complexos de rutênio(II) polipiridínico um dos maiores tempos de vida do estado excitado. Um de seus complexos mais utilizados como molécula antena, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, por exemplo, possui um tempo de vida médio para o estado excitado de $0,6 \mu\text{s}$ [15].

Além disso, ao ocorrer a transição MLCT, acontece a separação formal de carga, oxidando o íon metálico para rutênio(III) e reduzindo o ligante bpy para $\text{bpy}^{\bullet(-)}$ (Equação 3). Com isso é gerado uma espécie química que se apresenta como um agente oxidante forte, devido ao centro metálico de rutênio(III), e também um agente redutor forte, devido ao ligante $\text{bpy}^{\bullet(-)}$, em uma única molécula.



Pelo fato dos complexos de rutênio(II) polipiridínico apresentarem estados excitados altamente energéticos e de grande estabilidade cinética, esses vêm sendo amplamente empregados como moléculas antena, além de serem utilizados como blocos construtores na confecção de moléculas fotossensíveis, atuando como unidades cromóforas [3,4]. Moléculas como *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, por exemplo, são vastamente utilizadas como unidades cromóforas, uma vez que os ligantes Cl^- são consideravelmente lábeis, podendo ser substituídos por diversos ligantes, com retenção da configuração *cis*.

Um ponto interessante sobre o comportamento fotofísico e fotoquímico dos complexos de rutênio(II) polipiridínico é o fato das suas propriedades poderem ser facilmente moduladas a partir de modificações estruturais nos ligantes polipiridínicos, sendo que essa modulação pode ser consequência direta da modificação estrutural, ou a partir de novas interações moleculares que podem ser geradas com o meio químico.

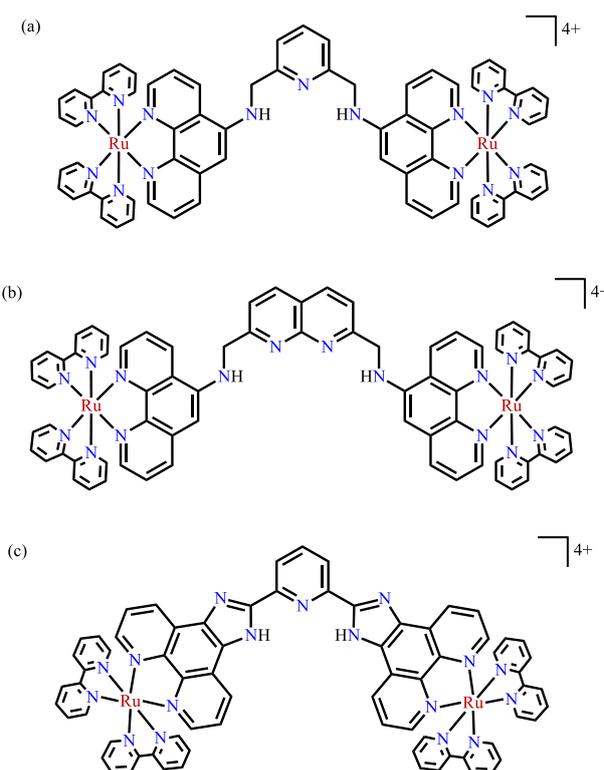
Sistemas moleculares contendo unidades rutênio(II) polipiridínico como apresentados na Figura 4, exemplificam como a modificação estrutural dos ligantes polipiridínicos podem gerar sistemas que permitem a interação com diferentes espécies químicas, o que irá influenciar diretamente nas suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas.

Os complexos apresentados são estruturalmente similares, constituídos de duas unidades $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$, as quais estão unidas entre si por diferentes estruturas aromáticas nitrogenadas, de maneira a gerar na estrutura dos complexos cavidades passíveis de interação com diferentes espécies químicas. Com relação a estrutura eletrônica desses, todos apresentam uma banda de absorção entre 400 e 500 nm, referente a transição eletrônica MLCT $d(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy} + \text{phen})$, além de um processo luminescente com máximo de emissão em torno de 600 nm, referente ao decaimento radiativo do estado excitado $^3\text{MLCT}$ para o estado fundamental [16–18].

O sistema molecular 4(a), estudado por Cheng e colabores [16], apresenta efeito de supressão do processo luminescente quando este complexo se encontra na presença de íons Hg^{2+} , devido a um processo de transferência de elétron fotoinduzido entre as unidades $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$ e o íon Hg^{2+} .

O complexo 4(b), estudado por He e colaboradores [17], apresentou um efeito de supressão do processo luminescente na presença de íons Cu^{2+} e Fe^{3+} . Esse efeito, em ambos os casos, foi atribuído a um processo de transferência de elétron fotoinduzido reverso, entre as unidades $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$ e os átomos de

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS COMPLEXOS $\{\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2-\mu\text{-L}\}^{4+}$, EM QUE L = (A) H_2PyPhen ; (b) $\text{H}_2\text{NaftPhen}$; (C) $\text{H}_2\text{PyImPhen}$ [16–18]



nitrogênio do grupo 1,8-naftiridina, que se encontram eletrodeficientes quando coordenado com os íons de Cu^{2+} e Fe^{3+} .

O sistema molecular 4(c), estudado por Saha e colaboradores [18], é dentre os três sistemas o mais versátil. Esse sistema apresentou-se solvatocrômico, sendo observado um deslocamento do máximo da banda de absorção e emissão para a região do vermelho conforme aumenta-se a polaridade do solvente, bem como a capacidade do solvente em realizar ligações de hidrogênio. Na presença de ânions, foi observado um efeito de supressão do processo luminescente na presença de íons F^- , OH^- e OAc^- , e um efeito de intensificação do mesmo processo na presença de íons H_2PO_4^- . Esse comportamento foi justificado pela capacidade dos ânions em doar ou retirar próton(s) das unidades imidazóis, o que resulta na formação das unidades aniônicas imidazolatos, as quais suprimem o processo de fluorescência do complexo 4(c). Por fim, na presença de cátions metálicos, foi observado que na presença de íons como Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} ocorre um efeito de supressão do processo luminescente do complexo 4(c), e, por outro lado, na presença de íons como Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} ocorre um efeito de intensificação do mesmo processo. Esse comportamento foi atribuído a uma competição entre o processo luminescente e um processo de transferência de elétron fotoinduzido, do complexo 4(c) para orbitais d dos íons metálicos, em que essa transferência só acontece na presença de íons metálicos com orbitais d semipreenchidos.

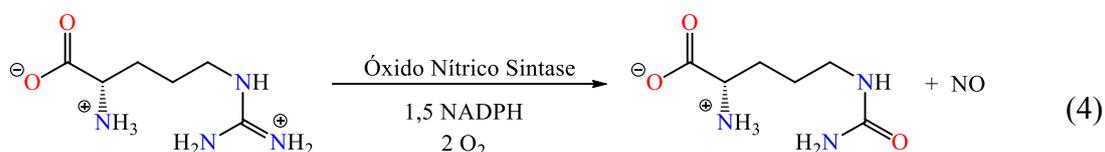
Por todos esses aspectos mencionados sobre os complexos de rutênio(II) polipiridínico, torna-se evidente a versatilidade de uso desses na construção de sistemas fotossensíveis, os quais são capazes de utilizar a energia acumulada pelo estado excitado para desempenhar diversos processos fotofísicos e/ou fotoquímicos, em que podem ser empregados para as mais amplas funções, como por exemplo, no sensoriamento luminescente de analitos [16,17], fotocatalise [19], termômetros moleculares [20], células solares [21] e potencialmente na liberação fotocontrolada de analitos, como óxido nítrico.

1.2 COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) NITROSIL

O monóxido de nitrogênio ou óxido nítrico (NO) é um dos diversos óxidos de nitrogênio existente na natureza. Essa molécula diatômica é formada por uma ligação π de ordem 2,5, entre os átomos de nitrogênio e oxigênio, possuindo o menor comprimento de ligação entre as moléculas de sua classe. Ademais, este, em condições normais de pressão e temperatura, encontra-se na forma gasosa, contudo, ocorre em baixas concentrações na

atmosfera, por reagir com oxigênio molecular (O_2) em uma cinética de segunda ordem em relação ao NO, resultando na formação de dióxido de nitrogênio (NO_2) [22].

O NO está associado a diversos processos fisiológicos importantes para o funcionamento de nossos organismos. Ele é produzido endogenamente pelas enzimas óxido nítrico sintase, o qual converte um aminoácido L-arginina em NO e L-citrulina, tendo como cofator da reação moléculas de NADPH e O_2 (Equação 4) [23]. A sua formação pode ocorrer por duas vias: a primeira, que ocorre em células endoteliais e neurais, é dependente da concentração de íons Ca^{2+} e produz moléculas de NO na ordem de $nmol L^{-1}$; e a segunda, que ocorre por estímulos pró-inflamatórios (ou seja, aqueles que promovem inflamações), é independente de íons Ca^{2+} e produz moléculas de NO na ordem de $\mu mol L^{-1}$ [24]. Dentre os diversos papéis que a molécula de NO desempenha no organismo pode-se citar como agente neurotransmissor [25], componente do sistema imunológico [26], agente antioxidante [27], e a sua ação mais reconhecida, no controle da dilatação de vasos sanguíneos [28]. A sua descoberta como agente atuante no sistema cardiovascular agraciou os farmacologistas Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro e Ferid Murad com o Prêmio Nobel de Fisiologia ou Medicina em 1998 [29].



Além de apresentar um papel fisiológico importante, o NO é amplamente conhecido pela sua química singular, principalmente dentro da química de coordenação. A molécula de NO é constituída por um número ímpar de elétrons e, quando analisado o diagrama de orbitais moleculares desse, é observado o preenchimento de um único elétron nos orbitais HOMO (de caráter π^*), o que justifica a sua ordem de ligação igual a 2,5, além do seu comportamento paramagnético [22]. Para além, essa molécula também apresenta um comportamento redox bastante versátil, podendo ser facilmente oxidada, gerando o íon nitrosônio (NO^+), que é isoeletrônico às moléculas de N_2 e CO, ou reduzida, gerando o íon nitróxido (NO^-), que é isoeletrônico à molécula de O_2 [30,31].

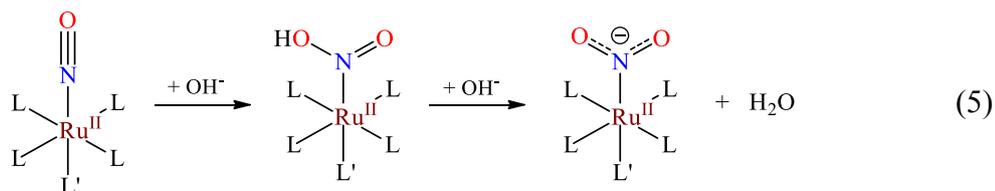
Com relação a química de coordenação do NO e seus derivados, estes são capazes de atuar como ligantes π receptores de campo forte, pelo fato dos orbitais π^* desses apresentarem simetria e energia adequadas para interagir com os orbitais $nd\pi$ de íons de metais de transição [32–34], assim como os ligantes cianeto (CN^-) e o monóxido de

carbono (CO). Entretanto, a capacidade π receptora dessas espécies é atenuada com a diminuição do NOX ($\text{NO}^+ > \text{NO}^0 > \text{NO}^-$). Como consequência, a espécie NO^+ apresenta-se como um ligante de campo mais forte, comumente formando ligações químicas mais estáveis com os íons metálicos, quando comparado aos demais estados de oxidação [32]. Ademais, as três espécies são classificadas como ligantes não-inocentes. Isso significa que os processos de oxirredução envolvendo seus complexos metálicos não são facilmente atribuídos ao íon metálico ou ao ligante, sendo isso consequência direta da possibilidade do ligante assumir diferentes NOX, além da forte interação $\pi^*(\text{ligante})\text{-nd}\pi(\text{ion metálico})$ [35,36]. Esse comportamento é conhecido como clássico entre os ligantes não-inocentes, tendo o primeiro relato sobre no trabalho de Christian K. Jørgensen, em 1966 [37].

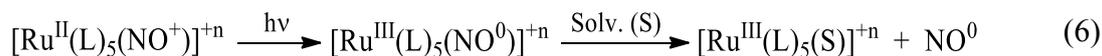
Tratando-se especificamente da química dos complexos de rutênio(II) nitrosil, nome que se dá para o íon NO^+ quando atua como ligante, é observado que este assume preferencialmente o modo de coordenação monodentado, por meio do átomo de nitrogênio, assumindo uma estrutura linear entre os átomos de rutênio, nitrogênio e oxigênio, sendo comumente observado desvios dessa linearidade em até 20° [33,34].

Nos complexos octaédricos, a posição *trans* ao ligante NO^+ possui um papel importante, pois, dependendo da natureza do ligante coordenado a essa posição, as propriedades do ligante NO^+ podem ser fortemente moduladas, como sua capacidade doadora e receptora de densidade eletrônica, energia orbitalar, potencial redox e frequência de estiramento [32,34,38]. Isso se deve à influência *trans*, situação na qual ligantes em posição *trans* a outro, por compartilharem o mesmo orbital do centro metálico para realizar ligação, sofrem influências um do outro devido as suas características π e σ receptoras ou doadoras [39,40].

Estudos de cálculo teórico quântico [32,38] demonstram que complexos de rutênio(II) nitrosil, em geral, possuem o orbital HOMO, de caráter ligante, com maior contribuição dos orbitais d do íon metálico, e, por sua vez, o orbital LUMO, de caráter antiligante, é constituído predominantemente pelos orbitais π^* do ligante NO^+ . Esta composição da estrutura eletrônica dos complexos de rutênio(II) nitrosil justifica o fato de que nesses a porção NO^+ se apresenta como a mais susceptível a ataques nucleofílicos como, por exemplo, na conversão de complexos de rutênio(II) nitrosil em nitro complexos, a partir da reação com íons OH^- (Equação 5) [41]. Essa reatividade se deve ao fato que o orbital LUMO é o orbital desocupado de menor energia, logo, esse será o orbital preferencial para receber o par de elétron do nucleófilo.



Alguns complexos de rutênio(II) nitrosil podem sofrer reações de clivagem de ligação fotoinduzida, resultando na liberação (evolução) de NO^0 e formação de espécies de rutênio(III) (Equação 6). Esse comportamento é consequência da transição eletrônica MLCT $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$, em que resulta na população do orbital LUMO, diminuindo assim a ordem de ligação $\{\text{Ru-N}_{(\text{NO})}\}^{3+}$, além da separação formal de carga, promovendo a redução do ligante NO^+ e a oxidação do íon metálico de Ru^{2+} , gerando estados de oxidação formais ($\text{Ru}^{3+}\text{-NO}^0$), em que desfavorecem a retrodoação da ligação química $\{\text{Ru-N}_{(\text{NO})}\}^{3+}$. A soma desses dois processos resultam em um enfraquecimento desta ligação química, no estado excitado, o que torna essa mais susceptível a clivagem [38,42,43].

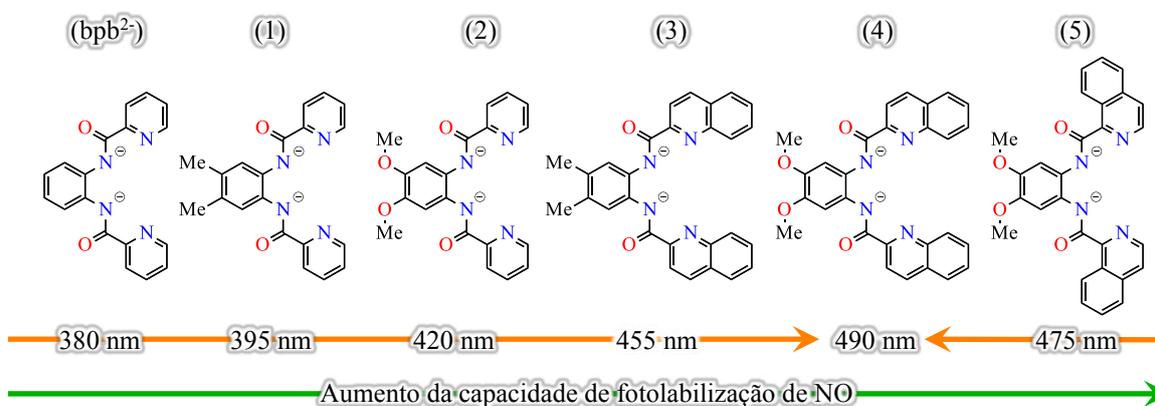


Todavia, somente alguns complexos de rutênio(II) nitrosil são capazes de realizar tal fenômeno de fotolabilização de NO. De maneira geral, é necessário a coordenação de grupos específicos de ligantes ao íon metálico, os quais possuam como ponto(s) de coordenação átomo(s) de nitrogênio neutro(s), tais como nas aminas, nitrilas e ligantes polipiridínicos [43].

Um ponto interessante é que o comprimento de onda que resulta na fotolabilização de NO pode ser modulado, sendo desejável que este esteja em uma região de menor energia (visível ou infravermelho próximo). Existem duas vias pelas quais essa modulação pode ocorrer: na primeira, altera-se as energias dos orbitais moleculares através da introdução de substituintes a ligantes orgânicos [44]; e na segunda, envolvendo o uso do efeito antena, usando um cromóforo de alto coeficiente de absorção e cujo estado excitado do tipo MLCT tenha energia suficiente para mediar a transferência de elétrons para o ligante NO^+ , o que promove a sua fotolabilização [45]. Interessante que as duas vias resultam em mecanismos diferentes de fotolabilização de NO, pois na primeira via existe um único comprimento de onda possível para que ocorra a foto-excitação do complexo, e por sua vez, na segunda via, a fotolabilização de NO envolve a excitação prévia da unidade cromófora.

Nos trabalhos realizados por Mascharak e seus colaboradores [44,46,47], é evidente a utilização da primeira via de modulação em seus estudos de fotolabilização de NO, em complexos de rutênio(II) nitrosil. Nesses, foi dedicado o uso do ligante H₂bpb (*N,N'*-(1,2-fenileno)dipicolinamida) e de mais 5 derivados estruturais (Figura 5) para a síntese de complexos do tipo [RuCl(L)(NO⁺)] (L = bpb²⁻; 1-5). Entre as modificações estruturais tem-se nos ligantes (1) e (2) a inserção, respectivamente, de grupos metil e metóxi, que são grupos doadores de elétrons, e nos ligantes (3), (4) e (5) a extensão do sistema aromático pela substituição dos grupos piridinas por quinolinas e iso-quinolinas. O resultado observado foi um deslocamento do máximo de absorção para a região do vermelho quando comparados os ligantes (1)-(5) com o ligante bpb²⁻, sendo observado o deslocamento mais significativo (110 nm vs bpb²⁻) para o complexo contendo o ligante (4). Com relação a sensibilização dos complexos, são observados incrementos de rendimento quântico passando do ligante bpb²⁻ até (5), sendo este último o que mostrou os melhores resultados, com o maior valor de absorvidade molar ($\epsilon = 8700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) além do melhor rendimento quântico ($\phi = 0,035$).

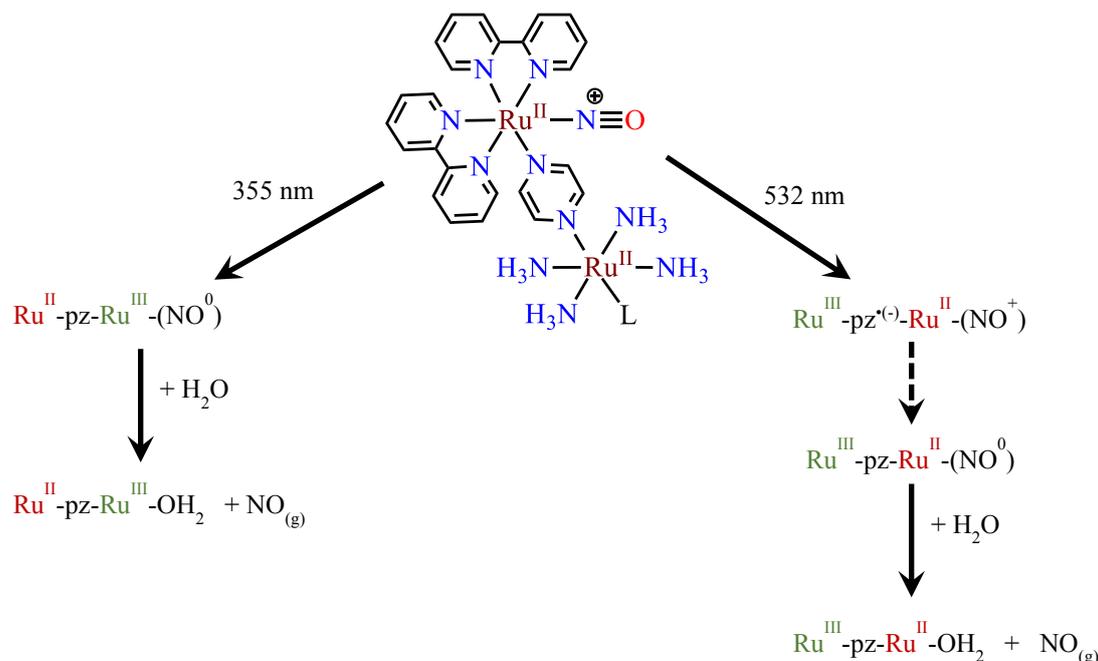
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DO LIGANTE bpb²⁻ E SEUS DERIVADOS ESTRUTURAIS (1) A (5), EM ORDEM DE INCREMENTO DA CAPACIDADE DE FOTOLABILIZAÇÃO DE NO



Com relação a segunda via de modulação, o trabalho de Sauaia e colaboradores [45] exemplifica como a inserção de unidades cromóforas em complexos de rutênio(II) nitrosil podem modular a fotolabilização de NO. Nesse trabalho, foram investigadas as propriedades fotoquímicas de complexos do tipo [L(NH₃)₄Ru(μ-pz)Ru(bpy)₂(NO⁺)]⁵⁺ (pz = pirazina; L = NH₃, piridina ou 4-acetilpiridina), nos quais o *synthon* {Ru(NH₃)₄L(pz)}²⁺ atua como unidade cromófora. O estudo demonstrou que esses complexos, em meio aquoso, são capazes de fotolabilizar NO por dois caminhos distintos, sendo que cada caminho ocorre em comprimentos de onda diferente (Figura 6). O primeiro caminho, que ocorre em 355 nm,

está associado a uma transição eletrônica MLCT $d\pi(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$ no *synthon* $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO}^+)\}^{3+}$, em que resulta na formação da espécie NO^0 , a qual pode ser substituída por uma molécula de H_2O . Por outro lado, o segundo caminho, que ocorre em 532 nm, está associado a uma transição eletrônica MLCT $d\pi(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{pz})$ no *synthon* $\{\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{pz})\}^{2+}$, em que resulta na redução do ligante pz para $\text{pz}^{(-)}$, que, por sua vez, sofre uma reação de transferência de elétron para o ligante NO^+ , gerando a espécie NO^0 , que pode assim ser substituído por uma molécula de H_2O . Ao analisar os rendimentos quânticos de ambos os caminhos, para cada complexo, é observado que em todos os casos o segundo caminho apresenta rendimento quântico menor em relação ao primeiro, sendo justificado pelo maior número de etapas para que a fotolabilização possa ocorrer.

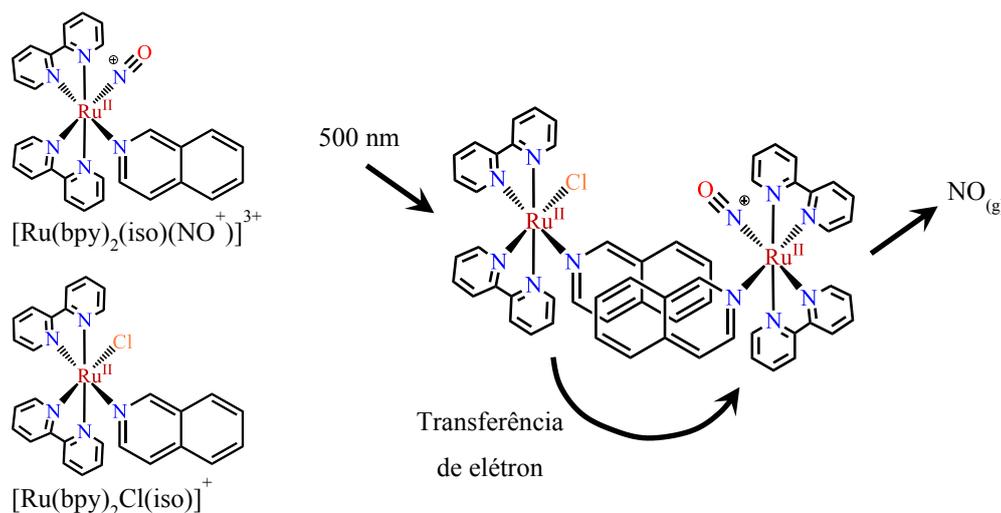
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO $[\text{L}(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NO}^+)]^{5+}$ E SUAS DIFERENTES VIAS DE FOTOLABILIZAÇÃO DE NO, ADAPTADO DE [45]



Ainda sobre a segunda via de modulação, o trabalho de Carvalho e colaboradores [48] demonstra como o uso de unidades cromóforas em sistemas bimoleculares podem modular a fotolabilização de NO em complexos de rutênio(II) nitrosil. Nesse trabalho estudou-se dois complexos, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{iso})(\text{NO}^+)]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{iso})]^+$ (iso = isoquinolina) (Figura 7). O complexo de rutênio(II) nitrosil não apresentou absorção de radiação na faixa do visível, por outro lado, o complexo de rutênio(II) polipiridínico apresenta uma banda de absorção em 496 nm devido uma transição MLCT situada no *synthon* $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{iso})\}^{2+}$. Quando esses complexos são misturados em uma solução de água:etanol (1:1) e irradiados em torno de 500 nm é observado o processo de fotolabilização

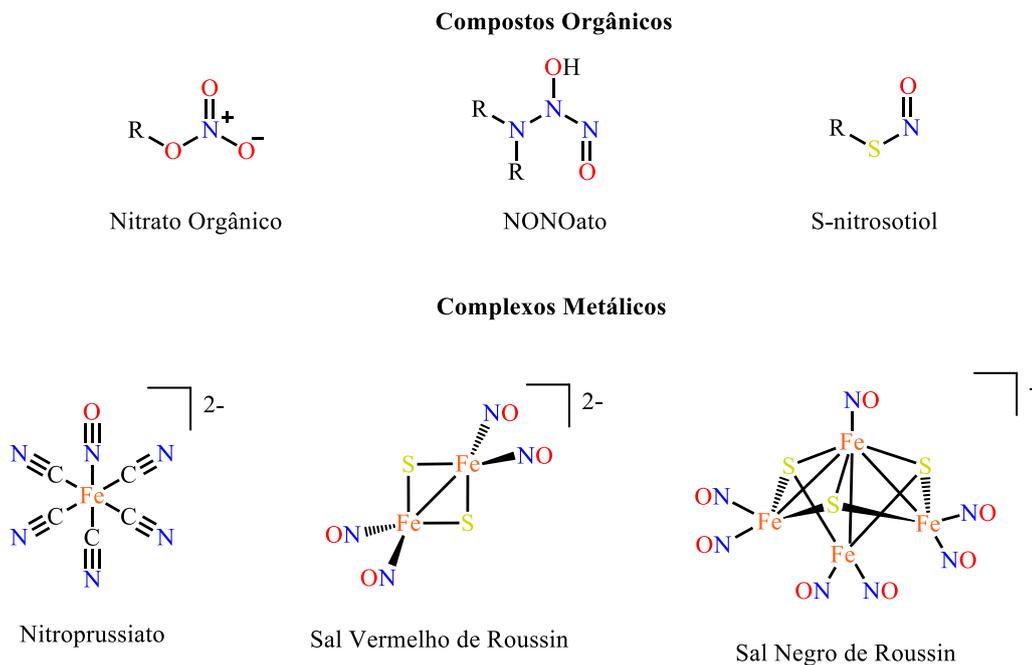
de NO. Esse comportamento, que apresenta melhor rendimento na proporção estequiométrica 1:1, foi atribuído a uma interação entre os complexos que viabiliza a ocorrência de um processo de transferência de elétron fotoinduzido do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{iso})]^+$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{iso})(\text{NO}^+)]$, promovendo a redução do ligante NO^+ para NO^0 , seguido de sua liberação.

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{iso})(\text{NO}^+)]^{3+}$ E $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{iso})]^+$ E SUA INTERAÇÃO QUE VIABILIZA A FOTOLIBERAZÃO DE NO POR EFEITO ANTENA



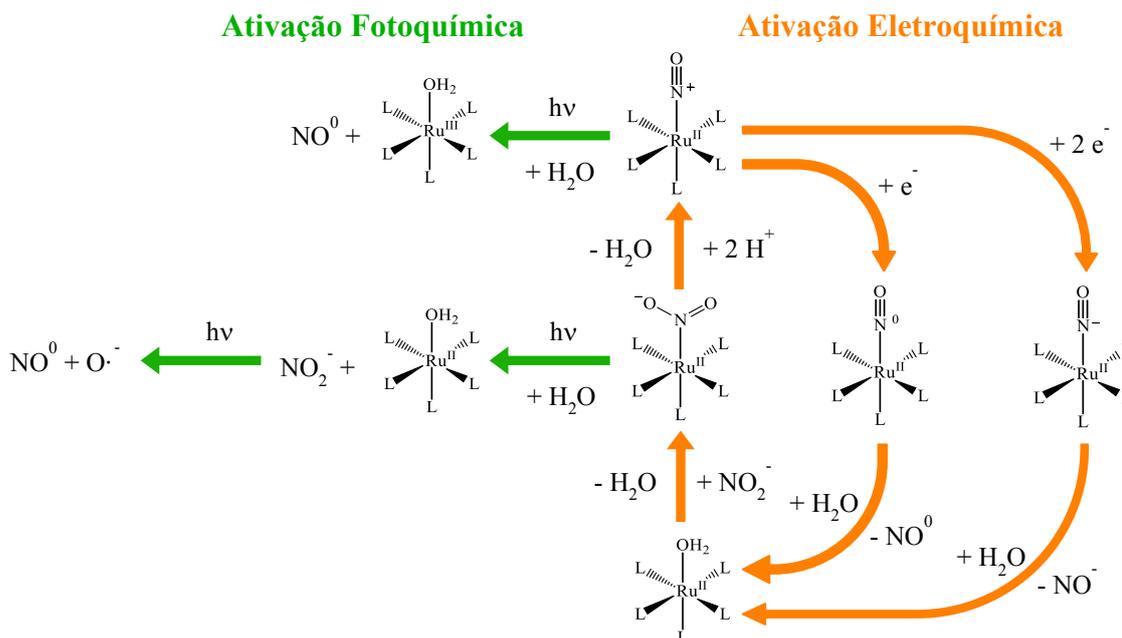
Com relação à aplicabilidade dos complexos de rutênio(II) nitrosil, esses são palco de grande interesse farmacológico, empregando-os como fármacos de liberação controlada de óxido nítrico no organismo [42]. Diversos compostos foram e são aplicados para essa finalidade, dentre moléculas orgânicas como os nitratos orgânicos [49] (tridil®), NONOatos [50], S-nitrosotiois [51], e compostos de coordenação como o nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}^+)]$) [42] (nipride®, nitrop®, niside®) e os sais vermelho e negro de Roussin ($\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{NO}^+)_4\text{S}_2]$ e $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{NO}^+)_7\text{S}_3]$, respectivamente) [52] (Figura 8). O interesse pelos complexos de rutênio(II) nitrosil se deve ao fato que a liberação de NO em nosso organismo pode ocorrer por diversas vias, as quais podem ser classificadas como eletroquímicas ou fotoquímicas (Figura 9). Além disso, o uso de diferentes ligantes nas estruturas dos complexos permitem modular a velocidade de liberação de NO, além de tornar a atuação desses mais específica para certos tipos de células [42]. Nas vias eletroquímicas ocorre a reação de redução do ligante NO^+ para as espécies NO^0 e NO^- , as quais são facilmente substituídas por moléculas de H_2O . Os complexos de rutênio(II) gerados podem ser reconvertidos em nitrosil complexos a partir da reação de nitrosação, envolvendo íons nitritos endógenos em meio ácido. Por sua vez, nas vias fotoquímicas ocorre o processo de fotoliberação do NO, resultando na formação de NO^0 e espécies de rutênio(III).

FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA GERAL DE EXEMPLOS DE COMPOSTOS APLICADOS/POSSÍVEIS APLICAÇÕES COMO FÁRMACOS DE LIBERAÇÃO DE NO



À luz do que foi exposto, é notável o porquê do interesse da academia pelo óxido nítrico e seus derivados, pois além de apresentarem um papel importante em diversos processos fisiológicos, esses apresentam uma química singular e versátil. A respeito da química dos complexos de rutênio(II) nitrosil, destaca-se o seu comportamento fotoquímico, em que a liberação fotocontrolada de NO permite o uso desses em diversas aplicações, como

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS VIAS DE LIBERAÇÃO DE NO A PARTIR DE UM COMPLEXO GENÉRICO $[Ru^{2+}(L)_5(NO^+)]^{n+}$ EM MEIO AQUOSO, ADAPTADO DE [42].



por exemplo na farmacologia, além de contribuir na compreensão de processos de liberação controlada de analitos a partir de processos fotoquímicos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar complexos metálicos de rutênio(II), que contenham ligantes polipiridínicos e nitrosil, e avaliar suas propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e capacidade de fotolabilização de óxido nítrico.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o composto precursor $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{OH}_2)_2]$ (RuNO), representado na Figura 10;
- Sintetizar os compostos precursores 2,6-bis[(fenilimina)metil]piridina (inédito na literatura) e 2,6-bis[(anilina)metil]piridina (L^{A}), representados na Figura 11;
- Sintetizar os compostos precursores 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina, 2,6-bis[(1,10-fenantrolina-5-amina)metil]piridina (L^{P}) e $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^{\text{P}})]^{4+}$ ($\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$), representados na Figura 12;
- Sintetizar os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{L}^{\text{A}})(\text{NO}^+)]^+$ ($\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$) e $[\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)(\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}})]^{5+}$ ($\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$), representados na Figura 13, ambos inéditos na literatura;

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO COMPLEXO PRECURSOR RuNO

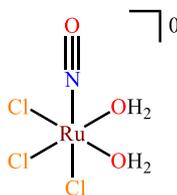


FIGURA 11 - REPRESENTAÇÕES DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS COMPOSTOS PRECURSORES 2,6-BIS[(FENILIMINA)METIL]PIRIDINA (ESQUERDA) E L^{A} (DIREITA)

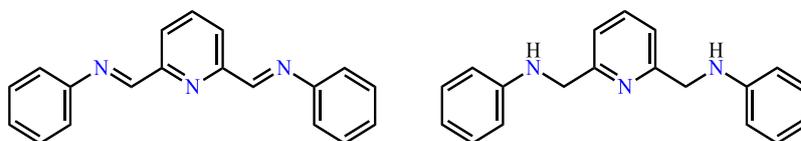


FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS PRECURSORES 2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-IMINA)METIL]PIRIDINA (SUPERIOR, ESQUERDA), L^P (SUPERIOR, DIREITA) E Ru_2L^P (INFERIOR)

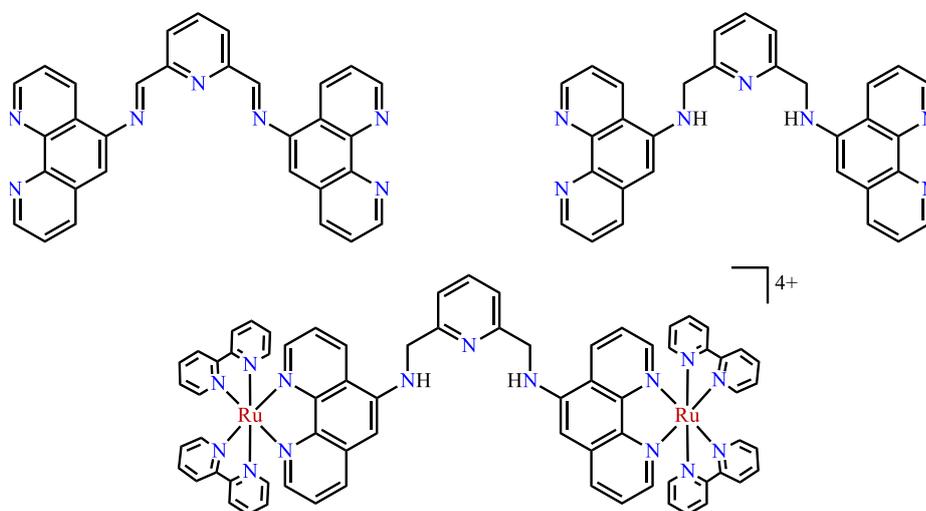
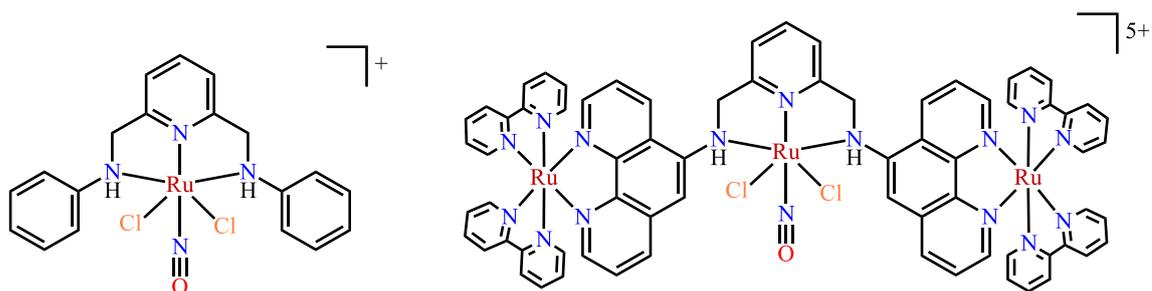


FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPLEXOS $RuL^A NO$ (ESQUERDA) E $Ru_3L^P NO$ (DIREITA)



- e) Caracterizar os compostos através de técnicas como espectroscopia RMN 1H , ^{13}C e DEPT135, UV-Vis, FTIR e espectrometria de massas;
- f) Avaliar comportamento eletroquímico dos complexos $RuL^A NO$ e $Ru_3L^P NO$;
- g) Usar cálculos quânticos para auxiliar na determinação da geometria provável do complexo $Ru_3L^P NO$ e na investigação da estrutura eletrônica dos complexos $RuL^A NO$ e $Ru_3L^P NO$;
- h) Avaliar capacidade de fotolabilização de óxido nítrico a partir da foto-excitação dos complexos $RuL^A NO$ e $Ru_3L^P NO$;

1.4 JUSTIFICATIVA

O interesse pelo estudo do complexo polinuclear $Ru_3L^P NO$ se dá pela possibilidade das unidades periféricas $\{Ru(bpy)_2(phen)\}^{2+}$ atuarem como unidades antenas, realizando a

captação de energia luminosa a partir de transições eletrônicas e, em seguida, transferindo essa energia para a unidade central $\{\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)((\text{NH})_2\text{py})\}^+$, permitindo assim a liberação de NO.

Assim, para a obtenção do complexo polinuclear $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, idealizou-se o uso de dois compostos de coordenação como blocos construtores: o complexo $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, o qual já foi descrito na literatura [16], apresenta grande potencial para a coordenação de um terceiro íon metálico em sua estrutura, além do fato desse já ser familiar ao grupo de pesquisa a partir de trabalhos anteriores [53]; e o complexo RuNO , que também já foi descrito na literatura [54], e possui em sua esfera de coordenação ligantes lábeis, mostrando-se uma alternativa viável o seu uso como material de partida.

E, por fim, com o objetivo de realizar contraposto ao comportamento fotoquímico do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, idealizou-se a obtenção do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, no qual é estruturalmente similar a unidade central do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ e não apresenta as unidades periféricas $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}^{2+}$. A estratégia de síntese desse complexo se baseou no uso do composto RuNO e do ligante L^{A} , cuja síntese deste se baseou na rota sintética descrita para o ligante L^{P} [16], sendo esse meio de obtenção do ligante L^{A} inédito na literatura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

2,2'-Bipiridina, cloreto de rutênio(III) triidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6), nitrito de sódio (NaNO_2) e tetraidroborato de sódio (NaBH_4) foram adquiridos de Aldrich[®]. Anilina foi obtida de Vetec Química Fina Ltda. Sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) foi adquirido da Synth[®]. Os materiais de partida foram de grau analítico, sendo utilizados conforme recebidos.

5-amina-1,10-fenantrolina (amphen), 2,6-diformil-piridina, *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$ foram sintetizados previamente pelo grupo de pesquisa conforme as rotas sintéticas descritas na literatura [53].

Acetonitrila (ACN) foi adquirida de Êxodo Científica Indústria Química. Acetato de etila (AcOEt), acetona, ácido clorídrico 36%, etanol (EtOH), éter etílico (Et_2O) e hexano foram obtidos a partir da Synth[®]. Os solventes foram de grau analítico, sendo utilizados conforme recebidos.

Os solventes ACN e EtOH , quando utilizados para realização de etapas sintéticas, foram previamente tratados para a remoção de O_2 dissolvido. Para tanto, os solventes foram condicionados em frascos contendo septo, sendo em seguida realizado o borbulhamento de argônio gasoso juntamente com o uso de um ultrassom, por um período de 30 min. O processo de borbulhamento de argônio foi repetido antes de cada uso dos solventes, por períodos de 5 min, para a manutenção da atmosfera do frasco de armazenamento.

2.2 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

As sínteses apresentadas a seguir, com exceção da síntese do composto precursor RuNO , foram conduzidas utilizando técnicas de Schlenk, em atmosfera inerte de argônio (grua industrial, White Martins[®], sendo utilizado conforme recebido) e vácuo de 10^{-4} Torr.

2.3 CONDIÇÕES DE ESCURO

As sínteses dos compostos $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ foram conduzidas na presença mínima de luz, utilizando papel alumínio para realização de um invólucro sobre os aparatos sintéticos utilizados.

2.4 ANÁLISE INSTRUMENTAL

2.4.1 Análise elementar

Análise elementar CHN foi realizada em um equipamento modelo Perkin-Elmer CHN 2400, no Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

2.4.2 Espectrometria de massas

Análise de espectrometria de massas com ionização eletrospray, (ESI-MS, do inglês *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*), no modo positivo, foi realizado a partir de um espectrômetro MICROTOF, da Bruker, pelo método de infusão direta, com pressão de nebulização de 0,4 Bar, fluxo de gás de 4 L min⁻¹, temperatura de 200 °C, operando com potencial de 4 MV. As análises foram realizadas pelo Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

Análise de ESI-MS, no modo negativo, foi realizado a partir de um espectrômetro de massas LTQ XL, da Thermo Scientific, pelo método de infusão direta, com fluxo de 5 L min⁻¹ e temperatura do capilar de 275 °C, operando com potencial de -4,93 MV. Os gráficos foram registrados pelo software Xcalibur 2.0.0.0, da Thermo Scientific. As análises foram realizadas por técnicos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

2.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Foi utilizado um espectrômetro modelo DRX, da Bruker, operando com frequência de 200 MHz e campo magnético de 4,7 T, para o registro de espectros de RMN de ¹H, ¹³C e DEPT135, utilizando CD₃CN ou CDCl₃ como solventes e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Foi utilizado um espectrômetro modelo AVANCE, da Bruker, operando com frequência de 400 MHz e campo magnético de 9,4 T, para o registro de espectros de RMN de ¹H, utilizando CD₃CN como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As análises foram realizadas por técnicos do LabRMN-DQUI, da Central de RMN da UFPR.

2.4.4 Difratomia de raio-X de monocristal (DRXM)

Análises de DRXM foram realizadas a partir de um difratômetro Bruker D8 Venture, equipado com um detector Photon 100 CMOS, uma fonte de radiação de Mo-K α e um monocromador de grafite. Os dados foram processados utilizando o programa APEX3 [55]. As estruturas foram determinadas a partir do método de faseamento intrínseco, no programa SHELXT [56], e refinadas com o método matricial de mínimos quadrados, F²'s, no SHELXL [57]. Quando necessário, densidade eletrônica associada aos contra-íons PF₆⁻ e moléculas de solvente de cristalização foram removidas pelo artifício SQUEEZE a partir do programa PLATON [58]. Os fatores de espalhamento para átomos neutros foram retirados da referência [59] e os programas SHELXT, SHELXL e PLATON foram performados através do software WinGX [60]. As Figuras ORTEP foram geradas a partir do programa Diamond, versão 4.6.5 [61]. Toda a rotina envolvendo a coleta e processamento dos dados cristalográficos foi realizada pelo laboratório de cristalografia da UFPR.

2.4.5 Espectroscopia vibracional de absorção

Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) foram registrados a partir de um espectrômetro Bomem, Hartmann & Braun MB-Serie, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução 2 cm⁻¹, utilizando suporte de KBr anidro prensado sob pressão de 8 toneladas.

Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FTIR-ATR, do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated total reflectance*) foram registrados a partir de um espectrômetro Invenio R, da Bruker, na região de 4000 a 200 cm⁻¹, com resolução 1 cm⁻¹, utilizando como suporte cristal de diamante. As análises foram realizadas pelo Grupo de Química de Materiais (GQM), da UFPR.

2.4.6 Espectroscopia eletrônica de absorção

Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), em solução de ACN, foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8452A, com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, na região de 190 a 820 nm, com resolução de 2 nm.

2.4.7 Voltametria cíclica

Análises de voltametria cíclica, em soluções de ACN, foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat, utilizando eletrodo de platina como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra-eletrodo, fio de prata como pseudo-eletrodo de referência e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito de suporte. Os potenciais foram medidos em relação à referência interna [Fe^{II/III}(C₅H₅)₂]^{0/+} (0,400 V vs EPH) [62]. A interpretação dos voltamogramas foi realizada com base no Parâmetro Eletroquímico de Lever [63,64] (Apêndice 7, página 130), o qual foram utilizadas as Equações 7 e 8 para o cálculo do potencial redox Ru^(2+/3+), potencial de redução NO^(+/0), respectivamente, além dos parâmetros E_L dos ligantes Cl⁻ (-0,24 V), H₂O (0,04 V), piridina (0,25 V), bpy (0,259 V), phen (0,26 V), ACN (0,34 V). Para as funções aminas, presentes nos ligantes L^A e L^P, foi adotado o valor de E_L do ligante benzalmina (0,14 V), devido à similaridade estrutural. Por sua vez, o ligante NO⁺ teve o seu valor de E_L estipulado a partir da série eletroquímica, adotando o valor de 0,95 V [63,64].

$$E = 0,97[\Sigma E_L] + 0,04 \quad (7)$$

$$E = 0,62[\Sigma E_L] - 0,06 \quad (8)$$

2.4.8 Titulação potenciométrica

Titulação potenciométrica foi realizada utilizando soluções aquosas de NaOH e HCl 0,01 mol L⁻¹, com padrão primário biftalato de potássio. Os dados gerados foram plotados em gráficos de razão [X]/[analito] (X = OH⁻ ou H⁺) versus pH. Os valores de K_a foram calculados a partir da Equação de Henderson-Hasselbach (Equação 9), e os valores exatos de inflexão foram obtidos pelo método da segunda derivada [65].

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left\{ \frac{[A^-]}{[HA]} \right\} \quad (9)$$

2.5 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

As otimizações de geometria, cálculos DFT e TD-DFT, para o complexo Ru₃L^PNO, foram realizadas utilizando o software Gaussian 16 [66], usando o funcional B3LYP [66-68]

combinado com o LANL2DZ [70] como conjunto de base para o átomo de Ru (incluindo as funções do potencial efetivo de caroço) e 6-31+G(d,p) [71] para os demais átomos. As imagens foram geradas a partir do software Avogadro 1.2.0.

Os cálculos foram realizados pelo grupo de pesquisa GraFIQO, em parceria com o Prof. Dr. Renan Borsoi Campos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

2.6 ENSAIOS FOTOQUÍMICOS

Concomitante a escrita deste documento estudos fotoquímicos dos complexos $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ estão sendo realizados. Os ensaios fotoquímicos foram realizados em parceria com Prof. Dr. Roberto Santana da Silva e seu grupo de pesquisa, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo (FCFRP-USP).

2.6.1 Acompanhamento de fotolabilização de NO por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Para a realização deste experimento, solubilizou-se o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ em ACN, em seguida a solução gerada foi irradiada em 377 nm, utilizando um laser de diodo da marca Colibri QuantumTech®, por períodos de tempo previamente estabelecidos. A incidência de luz foi realizada a uma distância de 2 cm da fenda do laser. Após a irradiação as soluções tiveram o seu solvente removido e o sólido obtido foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros foram registrados em um equipamento IR Prestige 21, da Shimadzu, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando suporte de KBr anidro prensado.

2.6.2 Acompanhamento de fotolabilização de NO por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os experimentos foram realizados preparando-se soluções do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em ACN, na concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram irradiadas por diferentes períodos de tempo, utilizando um laser de diodo da marca Colibri QuantumTech®. A incidência de luz foi realizada a uma distância de 2 cm da fenda do laser, no comprimento de onda de 377 nm. As alterações espectroscópicas foram acompanhadas por espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, utilizando-se um espectrofotômetro Agilent, modelo 8453,

com varredura na região de 200 a 800 nm e cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

2.6.3 Acompanhamento de fotolabilização de NO por espectroscopia de fluorescência

Nesse experimento foi utilizado o reagente diaminofluoresceína (DAF), o qual é um sensor molecular fluorescente seletivo para NO. Para a realização desse, preparou-se soluções do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em ACN, na concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Foi adicionado na solução do complexo 5 μL de uma solução de DAF em DMSO ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Foram realizadas medidas fluorimétricas, com comprimento de onda de excitação de 488 nm, das soluções controle (sem irradiar) e após irradiação em 377 nm durante períodos de tempo pré-estabelecidos.

A detecção da fluorescência foi realizada a partir de um espectrofluorímetro RF-5301PC, da Shimadzu, utilizando cubetas de quartzo com quatro faces polidas de 1,0 cm de caminho óptico e fendas ótica 5/5. A irradiação foi realizada a partir de um laser de diodo da marca Colibri QuantumTech®, com incidência de luz a uma distância de 2 cm da fenda do laser.

2.6.4 Actinometria com ferrioxalato de potássio

A análise de actinometria foi realizada com base no trabalho de Rabek [72], para determinar a intensidade luminosa emitida pelo laser em 377 nm. Para tanto, foram preparadas as seguintes soluções:

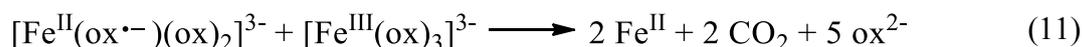
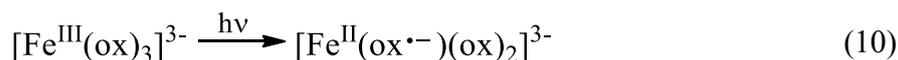
- Solução A - Solução aquosa de ferrioxalato de potássio triidratado ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: foi solubilizado de 0,147 g de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 50,0 mL de água deionizada, sendo o sal utilizado previamente sintetizado a partir da reação de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na proporção estequiométrica 1:3, em meio aquoso;
- Solução B - Tampão ácido (pH = 1,0): foi realizado a mistura de 60,0 mL de acetato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 36,0 mL de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, diluído a um volume final de 100,0 mL;
- Solução C - Solução aquosa de 1,10-fenantrolina 0,10 % m/v ($5,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): foi solubilizado 0,1 g de 1,10-fenantrolina em 80 mL de água deionizada quente e, após resfriamento, a solução foi diluída para 100,0 mL.

A condução das medidas foi realizada no escuro. Inicialmente, foram transferidos, respectivamente, 3,0 mL (V_1) da solução A para a cubeta de fluorescência e 2,0 mL da mesma solução para um balão volumétrico de 10,0 mL (solução controle).

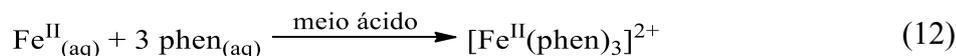
A solução na cubeta foi irradiada durante 5 minutos (t), em 377 nm. Desta solução irradiada, 2,0 mL (V_2) foram transferidos para um balão volumétrico de 10,0 mL (V_3). A este balão, assim como ao balão da solução controle, foram adicionados 2,5 mL da solução B e 1,0 mL da solução C. Os volumes dos balões foram avolumetrados com água deionizada. As soluções foram agitadas e deixadas no escuro por 1 hora.

Mediu-se a absorvância em 510 nm das soluções controle e irradiadas em 377 nm. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

O ferrioxalato de potássio quando irradiado, principalmente na faixa de 253 nm a 577 nm, desencadeia uma sequência de reações redox, culminando na formação de íons Fe^{2+} e CO_2 (Equações 10 e 11) [73].



Os íons Fe^{2+} formados podem ser determinados espectrofotometricamente fazendo-se uso de um sensor molecular seletivo, no caso, a 1-10 fenantrolina (phen). Em meio ácido esses reagem formando o complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, de coloração vermelha (Equação 12). O sensoriamento pode ser realizado por espectrofotometria na região do visível, devido a sua alta absorvância molar (ϵ) ($1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 510 nm.)



O número de íons de Fe^{2+} pode ser determinado a partir da Equação 13 [74].

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{6,02 \times 10^{23} \cdot A_{510} \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon} \quad (13)$$

$n_{\text{Fe}^{2+}}$ = número de íons de Fe^{2+} formados na solução do actinômetro

A_{510} = absorvância em 510 nm

V_1 = volume da solução A irradiada (0,003 L)

V_2 = volume da alíquota da análise (0,002 L)

V_3 = volume final no qual a alíquota V_2 foi diluída (0,010 L)

l = caminho ótico

ϵ = coeficiente de absortividade molar do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em 510 nm ($1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

A partir desta informação, é possível determinar a intensidade da radiação emitida pelo laser utilizando a Equação 14 [74].

$$I = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\phi_{\text{Fe}^{2+}} \cdot t \cdot (1 - 10^{-A})} \quad (14)$$

$n_{\text{Fe}^{2+}}$ = número de íons de Fe^{2+} formados na solução irradiada

$\phi_{\text{Fe}^{2+}}$ = rendimento quântico de formação de íons de Fe^{2+} (1,25)

t = tempo de irradiação (s)

A = absorbância da solução controle no comprimento de onda da excitação (377 nm)

Através dos cálculos apresentados foi possível chegar a um valor de intensidade luminosa de $2,86 \times 10^{15} \text{ einstein s}^{-1}$ no comprimento de onda 377 nm.

2.7 ENSAIOS DE REATIVIDADE

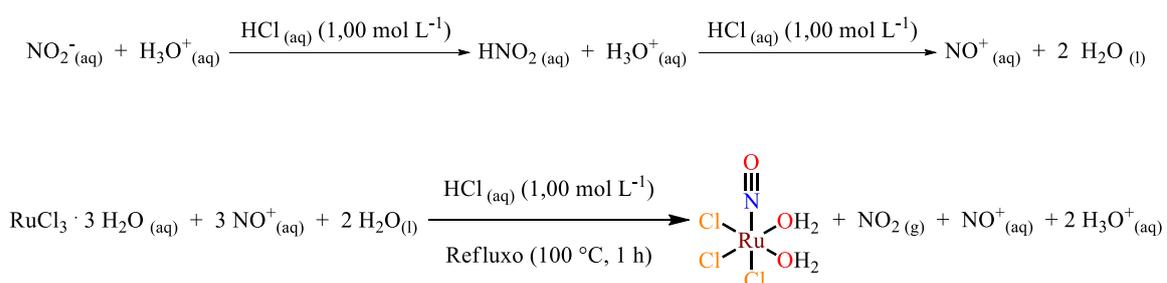
2.7.1 Reatividade com AgNO_3

Para esse ensaio foram preparadas duas soluções em ACN de concentrações conhecidas, uma contendo AgNO_3 e a outra o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. Dessas soluções foram retiradas alíquotas para gerar duas novas soluções, a primeira, contendo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e AgNO_3 em proporção estequiométrica 1:1, respectivamente, e a segunda, contendo os mesmos compostos, na proporção estequiométrica 1:2. Ambas as soluções apresentaram concentração final do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções geradas foram agitadas e posteriormente deixadas em repouso por 3 h. Após esse intervalo de tempo foram registrados espectros UV-Vis das soluções.

2.8 SÍNTESES

2.8.1 $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{OH}_2)_2] - (\text{RuNO})$

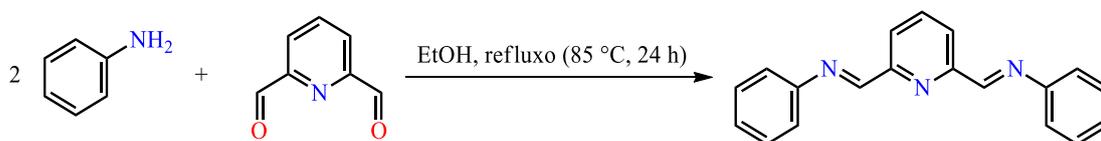
A síntese foi realizada segundo o procedimento descrito por Muller e Takeuchi [54]. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (501 mg, 1,92 mmol) foi solubilizado em 5,0 mL de solução aquosa de HCl 1,00 mol L⁻¹. A solução resultante foi aquecida até 100 °C. 5,0 mL de uma solução aquosa 1,16 mol L⁻¹ de NaNO_2 foi adicionada durante um período de aproximadamente 40 min, procurando manter a temperatura em torno dos 100 °C. Após a adição a reação foi conduzida por mais 1 hora. Em seguida, o solvente da reação foi removido sob pressão reduzida. O sólido resultante foi solubilizado em etanol (5,0 mL), resultando na formação de cristais de NaCl, os quais foram removidos por filtração. A solução resultante teve o seu solvente removido sob pressão reduzida até obter um óleo vermelho arroxeadado. Sequencialmente foram realizadas 3 etapas de solubilização e remoção de solvente sob pressão reduzida, primeiramente utilizando uma solução aquosa de HCl 6,00 mol L⁻¹ (5,0 mL), e em seguida duas etapas utilizando água (2,0 mL). O sólido resultante foi seco sob pressão reduzida em aquecimento brando (~50 °C), por um período de 6 h, ou até não ser observado variação significativa de massa. No final foi obtido um sólido de coloração bordo o qual se apresentou higroscópico, de maneira que esse foi armazenado em um tubo de Schlenk vedado para evitar sua hidratação. Rendimento: 603 mg (115%).



2.8.2 2,6-Bis[(fenilimina)metil]piridina

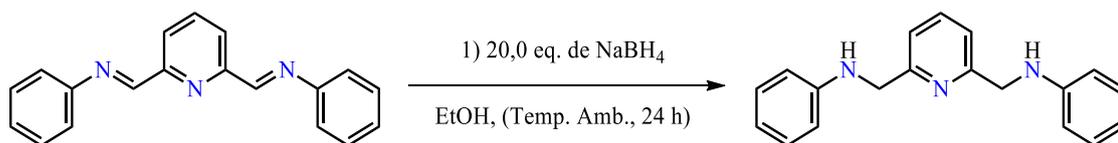
Anilina (0,740 mL, 7,85 mmol) foi solubilizada em EtOH (60,0 mL), junto de 2,6-diformil-piridina (505 mg, 3,74 mmol). A reação decorreu em refluxo (85 °C), por 24 h. Em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, o sólido obtido foi solubilizado em diclorometano (25,0 mL), e a solução gerada foi lavada com água (3 etapas de 20 mL).

A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, obtendo um sólido de coloração marrom pálido. Rendimento: 1024 mg (96,0%).



2.8.3 2,6-Bis[(anilina)metil]piridina – (L^A)

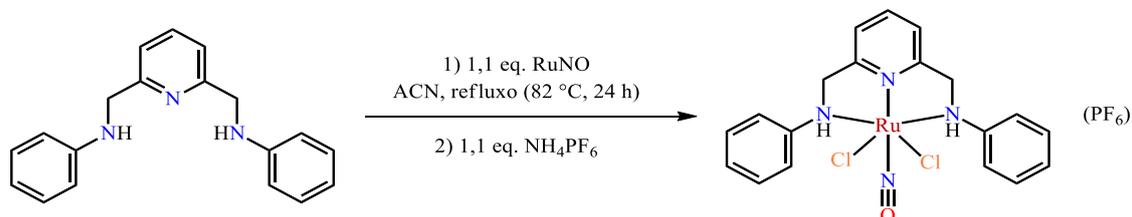
2,6-Bis[(fenilimina)metil]piridina (1024 mg, 3,59 mmol) foi solubilizado em EtOH (80,0 mL) sendo, sequencialmente, adicionado NaBH_4 (2738 mg, 72,37 mmol). O sistema permaneceu sob agitação por 24 h, à temperatura ambiente. Posteriormente, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, o sólido gerado foi solubilizado em diclorometano (25,0 mL) e a solução lavada com água (4 etapas de 20,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, obtendo um óleo de coloração âmbar. Uma etapa de purificação foi realizada em coluna cromatográfica, utilizando sílica como fase estacionária e uma mistura AcOEt:hexano (1:1) como fase móvel. Ao final obteve-se um sólido pastoso de coloração marrom alaranjado. Rendimento: 971 mg (93,5%).



2.8.4 $[\text{RuCl}_2L^A(\text{NO}^+)](\text{PF}_6) - (\text{Ru}L^A\text{NO})$

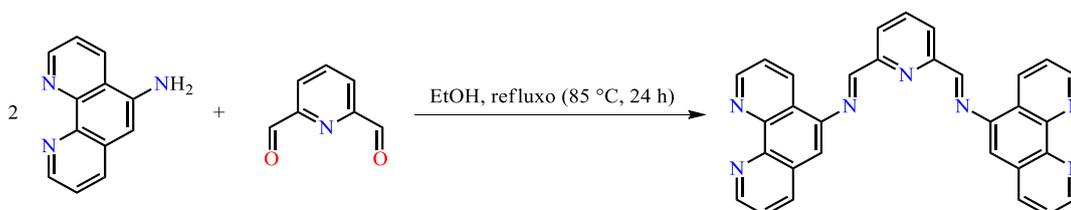
L^A (102 mg, 0,35 mmol) foi solubilizado em ACN (8,0 mL) e em sequência a solução foi aquecida até 70 °C. Uma solução de RuNO (105 mg, 0,36 mmol) em ACN (8,0 mL) foi adicionada, e a reação foi conduzida sob refluxo (82 °C) por 24 h. Posteriormente, NH_4PF_6 (64 mg, 0,39 mmol) foi adicionado, enquanto a reação permanecia sob agitação por mais 15 min. Em seguida, a solução foi filtrada, removendo o resíduo de NH_4Cl gerado. O solvente da solução foi removido por pressão reduzida, e em seguida foram adicionados Et_2O (10,0 mL), ocorrendo a formação de um precipitado. Esse foi isolado por filtração, lavado com Et_2O , e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 194 mg (88,1%). O sólido pode ser

crystalizado a partir da técnica de difusão de vapor, a baixa temperatura ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), utilizando uma solução desse em ACN submetida à difusão de vapor de diclorometano. Cristais são obtidos após um período de aproximadamente um mês.



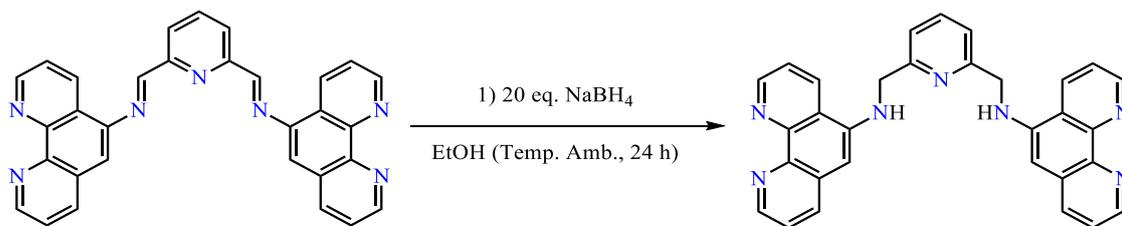
2.8.5 2,6-Bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina

5-Amina-1,10-fenantrolina (607 mg, 3,11 mmol) foi suspenso em EtOH (58,0 mL), junto a 2,6-diformil-piridina (200 mg, 1,48 mmol). A reação decorreu em refluxo ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$), durante 24 h. Em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, o sólido obtido foi solubilizado em diclorometano (25,0 mL), e a solução foi lavado com água (3 etapas de 20,0 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro e em seguida o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, obtendo um sólido de coloração marrom. Rendimento: 609 mg (84,0%).



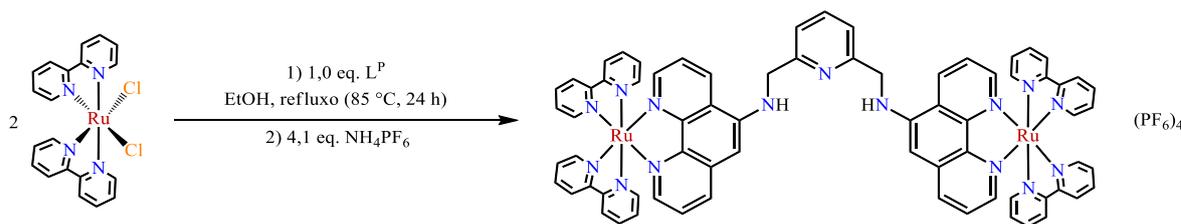
2.8.6 2,6-Bis[(1,10-fenantrolina-5-amina)metil]piridina - (L^P)

2,6-Bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina (575 mg, 1,17 mmol) foi suspenso em EtOH (82,0 mL) sendo, em seguida, adicionado NaBH₄ (889 mg, 23,50 mmol). O sistema permaneceu sob agitação por 24 h, em temperatura ambiente. Finalizado esse tempo, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, o sólido gerado foi então solubilizado em diclorometano (25,0 mL) e a solução foi lavado com água (4 etapas de 20 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, obtendo um sólido de coloração amarelo escuro. Rendimento: 431 mg (74,4%).



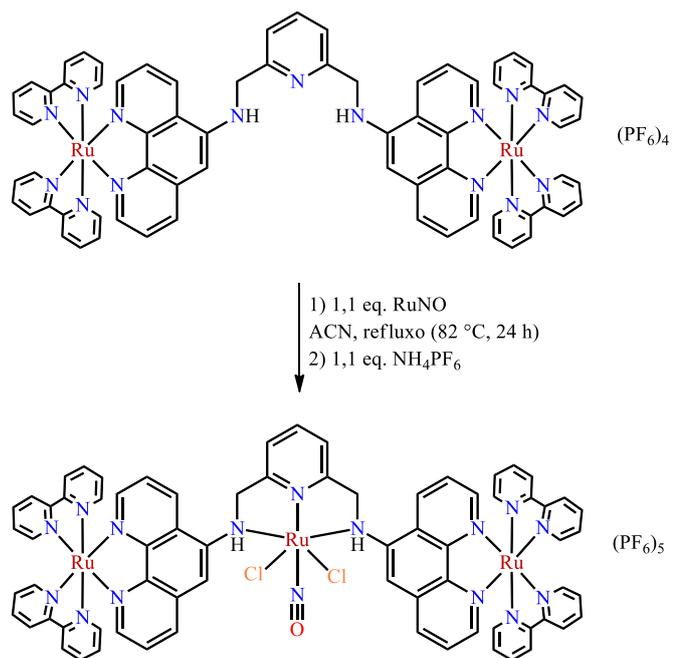
2.8.7 $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-L}^{\text{P}})](\text{PF}_6)_4 - (\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}})$

Uma mistura de *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ (846 mg, 1,75 mmol) e L^{P} (431 mg, 0,87 mmol), em EtOH (150,0 mL), foi refluxada (85 °C) por 24 h. Posteriormente, NH_4PF_6 (584 mg, 4,10 mmol) foi adicionado, enquanto a agitação permaneceu por mais 15 min. Em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O resíduo foi solubilizado em acetona (50,0 mL), gerando um precipitado de NH_4Cl , o qual foi removido a partir de filtração. A solução resultante teve o seu solvente evaporado sob pressão reduzida, o sólido obtido foi posteriormente lavado com Et_2O e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 1600 mg (87,6%).



2.8.8 $[\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)(\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}})](\text{PF}_6)_5 - (\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO})$

$\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ (250 mg, 0,13 mmol) foi solubilizado em ACN (10 mL) e posteriormente aquecido até 70 °C. Uma solução de RuNO (40 mg, 0,14 mmol) em ACN (5,0 mL) foi adicionada, e a reação foi conduzida sob refluxo (82 °C) por 24 h. Sequencialmente, NH_4PF_6 (26 mg, 0,14 mmol) foi adicionado, enquanto a reação permanecia sob agitação por mais 15 min. Em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, até a obtenção de um óleo vermelho intenso, o qual foi solubilizado em acetona (10,0 mL), ocorrendo a formação de um precipitado de NH_4Cl , que foi removido por filtração. O solvente da solução foi removido por pressão reduzida, e, em seguida, foram adicionados Et_2O (10,0 mL), ocorrendo a formação de um precipitado. Esse foi isolado por filtração, lavado com Et_2O , e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 291 mg (98,4%).



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir estão apresentadas as caracterizações estruturais, espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, os estudos de cálculos teóricos quânticos do composto $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, além dos resultados preliminares dos ensaios fotoquímicos dos compostos $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$.

As caracterizações dos compostos 2,6-Bis[(fenilimina)metil]piridina, ligante L^{A} , 2,6-Bis[(1,10-fenantrolina-5-imina)metil]piridina, ligante L^{P} e complexos $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ e RuNO estão apresentadas nos Anexos 1-6, respectivamente.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$

3.1.1 Análise elementar

Os teores elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão apresentados na Tabela 1, junto das respectivas razões molares. Os teores experimentais encontram-se condizentes com os valores calculados para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OCl}_2\text{RuPF}_6$; $\text{mm} = 636,3205 \text{ g mol}^{-1}$). Os desvios observados podem ser atribuídos a presença de moléculas de solvente ACN adsorvidos no sólido, sendo essa hipótese confirmada a partir dos valores de teores calculados para o composto $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO} \cdot 0,5 \text{ ACN}$.

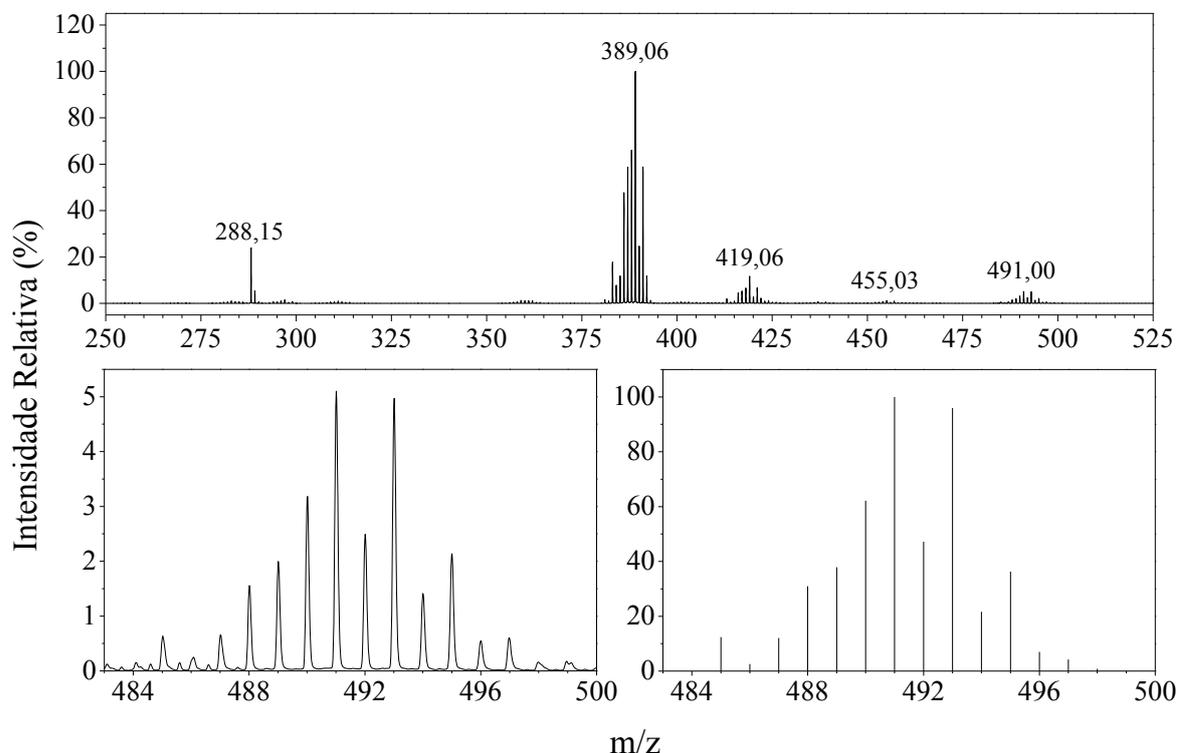
TABELA 1 - TEORES ELEMENTARES DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO E RAZÕES MOLARES, PARA O COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$

	Teor Elementar (%)			Razões Molares		
	C	H	N	C/N	H/N	C/H
Experimental	36,38	3,12	9,32	4,6	4,7	1,0
$\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$	35,86	3,01	8,80	4,8	4,8	1,0
$\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO} \cdot 0,5 \text{ ACN}$	36,57	3,15	9,60	4,4	4,5	1,0

3.1.2 Espectrometria de massas

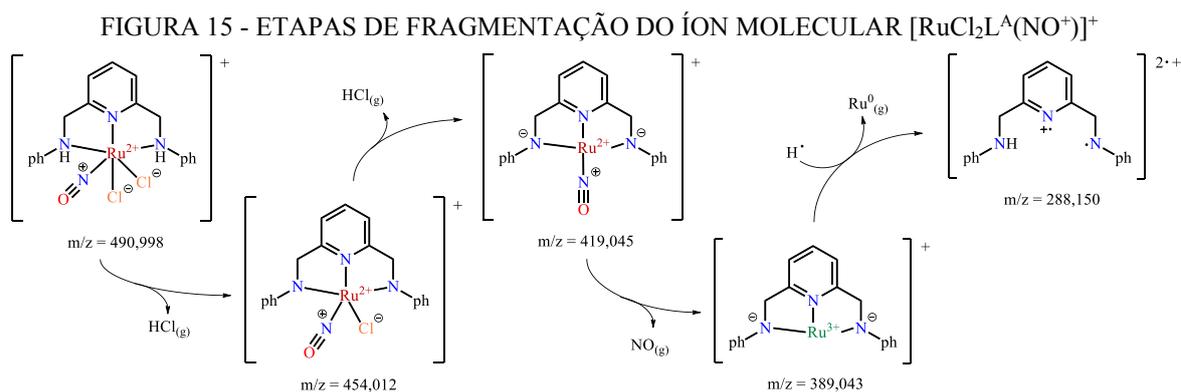
O espectro de ESI-MS, no modo positivo, para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ é apresentado na Figura 14. Observa-se o pico molecular relativo ao complexo almejado, com pico de maior intensidade centrado em 491,998 m/z, o qual corresponde ao íon $[\text{RuCl}_2\text{L}^{\text{A}}(\text{NO}^+)]^+$.

FIGURA 14 - ESPECTRO ESI(+)-MS, PARA O COMPLEXO RuL^ANO (SUPERIOR), PERFIL ISOTÓPICO DO SINAL EM 491,998 m/z (INFEIOR, ESQUERDA) E PERFIL ISOTÓPICO CALCULADO PARA O ÍON MOLECULAR [RuCl₂L^A(NO⁺)]⁺ (INFERIOR, DIREITA)



Nota-se também o padrão de distribuição isotópica ocasionado pela presença dos diferentes isótopos estáveis de rutênio, sendo esse perfil totalmente compatível com o calculado para o mesmo íon molecular.

Com relação a fragmentação do íon molecular, na Figura 15 é apresentada proposta das etapas de fragmentação envolvidas. Inicialmente é observado duas etapas de fragmentação que correspondem a uma perda total de 72 m/z, as quais estão associadas a saída sequencial de 2 moléculas de HCl_(g). Em seguida é observado uma perda de 30 m/z, correspondendo a saída de uma molécula de NO_(g). Por fim, é observado uma perda de 101 m/z, além do padrão isotópico, o que corresponde a saída de um átomo de Ru⁰_(g) e a entrada de um radical H[•], resultando no cátion radical orgânico (HL^A)^{2•+}.



3.1.3 Espectroscopia de RMN ^1H , ^{13}C e DEPT135

Na Figura 16 é apresentado o espectro registrado para a análise de RMN ^1H , ^{13}C e DEPT-135, para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em solução de CD_3CN . Os valores de deslocamento químico para os núcleos de ^1H e ^{13}C , constantes de acoplamento e integrações são apresentados na Tabela 2.

Com relação à análise de RMN ^1H , os sinais presentes no espectro podem ser divididos em três grupos: aqueles referentes aos núcleos de hidrogênios em sistemas aromáticos, sendo os sinais em 8,51 ppm e 7,87 ppm atribuídos aos hidrogênios situados no anel piridínico, e o conjunto de sinais entre 7,58 e 7,34 ppm atribuídos aos hidrogênios presentes nos grupos fenilas; aos hidrogênios amínicos, sendo o sinal atribuído a esses aquele em 8,53 ppm; e aos hidrogênios metilênicos, sendo os sinais observados em 5,65 ppm e 4,76 ppm atribuídos a esses [75].

Além desses sinais, observa-se um sinal alargado em 2,45 ppm e outro em 1,96 ppm, ambos de multiplicidade simpleto, atribuídos a moléculas de água e acetonitrila residuais, respectivamente [76].

O sinal referente aos hidrogênios amínicos, quando comparados ao ligante precursor L^{A} (5,21 ppm), apresenta um deslocamento químico de 3,32 ppm para região de maior

FIGURA 16 - ESPECTROS DE RMN ^1H (SUPERIOR), ^{13}C E DEPT-135 (INFERIOR) (200 MHZ) PARA O COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, EM SOLUÇÃO DE CD_3CN .

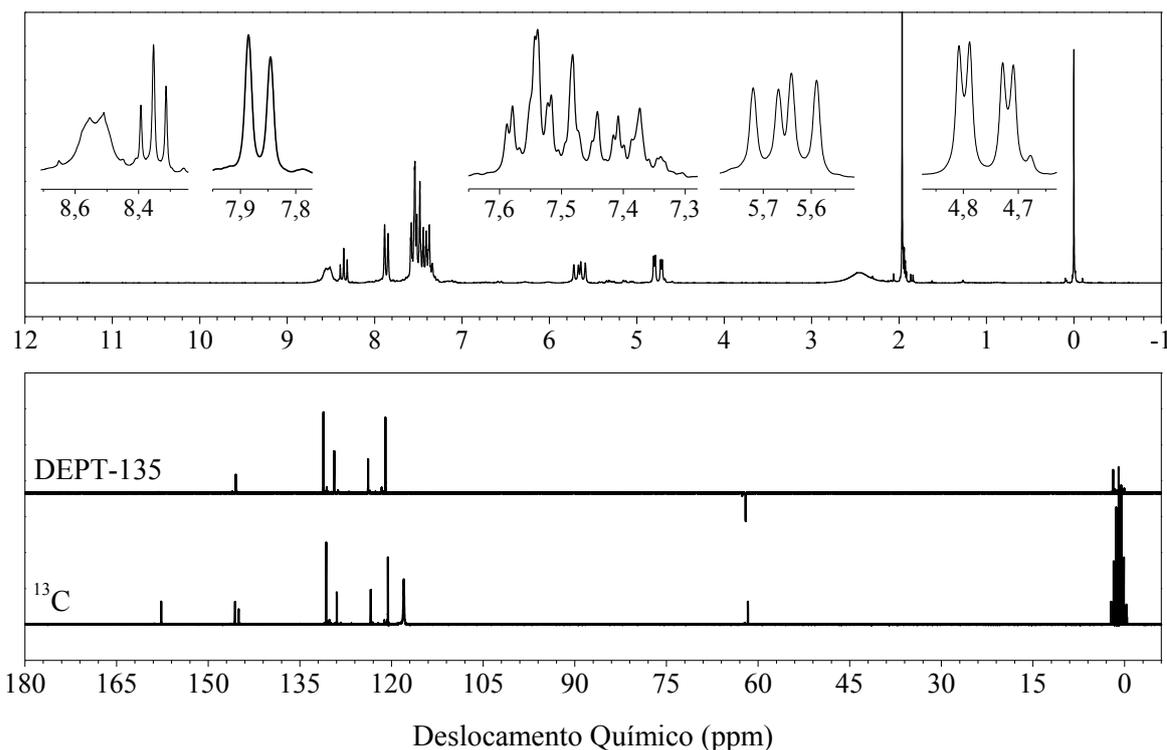


FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO COMPLEXO RuL^ANO

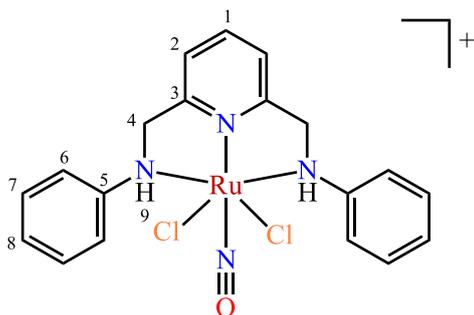


TABELA 1 - VALORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) ¹H E ¹³C (EM ppm) E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO (J) (EM Hz) REGISTRADOS PARA O COMPLEXO RuL^ANO

	δ ¹ H (ppm) (mult.; integ.)	J (Hz)	δ ¹³ C (ppm)	δ DEPT-135 (ppm)
4	4,76 (dd; 1,8 H)	15,9; 3,9	62	62 (fase contrária)
	5,65 (dd; 1,8 H)	15,9; 10,5		
6			121	121
7	7,34 – 7,58 (m; 10,9 H)	---	131	131
8			124	124
2	7,87 (d; 2,0 H)	7,9	129	129
1	8,51 (t; 1,0 H)	7,9	145	145
9	8,53 (d; 1,7 H)	8,9	---	---
5	---	---	146	---
3	---	---	158	---

deslocamento químico. Esse resultado é condizente com um comportamento σ doador de densidade eletrônica dos grupos aminas [77], que resulta em um deslocamento de densidade eletrônica desses grupos para o íon metálico de Ru²⁺, implicando na desblindagem dos núcleos de hidrogênios amínicos, deslocando o seu sinal para região de maior deslocamento químico. Esse resultado indica que provavelmente os hidrogênios amínicos são mais ácidos quando o ligante L^A se apresenta ligado ao íon metálico do que na molécula livre.

Os hidrogênios metilênicos no complexo RuL^ANO, diferentemente do ligante L^A que se apresentam como um único sinal em 4,40 ppm (d, 4 H), exprimiram-se em um conjunto de 2 sinais com multiplicidade duplo duplete. Esse comportamento se atribui a rigidez imposta ao ligante L^A quando coordenado ao íon de Ru²⁺, o que resulta no surgimento de centros diastereotópicos sobre os carbonos metilênicos, diferenciando os seus núcleos de hidrogênio entre si, o que resulta em um acoplamento geminal (J^2) entre esses, além do acoplamento vicinal (J^3) com os

hidrogênios amínicos adjacentes [75]. Além disso, ambos os sinais observados para o complexo RuL^ANO situam-se em uma região de maior deslocamento químico, em relação ao ligante precursor L^A, o que também é resultado do comportamento σ doador dos grupos aminas [77], que não só desblinda seus núcleos de hidrogênios, mas também aqueles em sua vizinhança.

Com relação a análise de RMN ^{13}C , são observados um total de 8 sinais, desses, 7 estão situados entre 115 e 160 ppm, região típica para núcleos de carbonos situados em sistemas aromáticos, além de um único sinal em 62 ppm, atribuído aos carbonos metilênicos, o que é condizente com a molécula almejada. Também foram observados sinais em 118 ppm e 1 ppm, referentes aos núcleos de carbono de moléculas de acetonitrila residuais [76].

Dentre os sinais referentes ao sistema aromático da molécula, os que são atribuídos aos carbonos pertencentes ao anel piridínico situam-se em 129, 145 e 158 ppm, sendo este último ausente no espectro de DEPT135, lhe caracterizando como carbono quaternário, portanto, atribuído aos carbonos do anel piridínico ligado aos carbonos metílicos. Por sua vez, os sinais referentes aos carbonos pertencentes dos grupos fenilas situam-se em 121, 124, 131, 146 ppm, sendo este último também ausente no espectro de DEPT135, logo, esse sinal foi atribuído aos carbonos ligados aos grupos aminas.

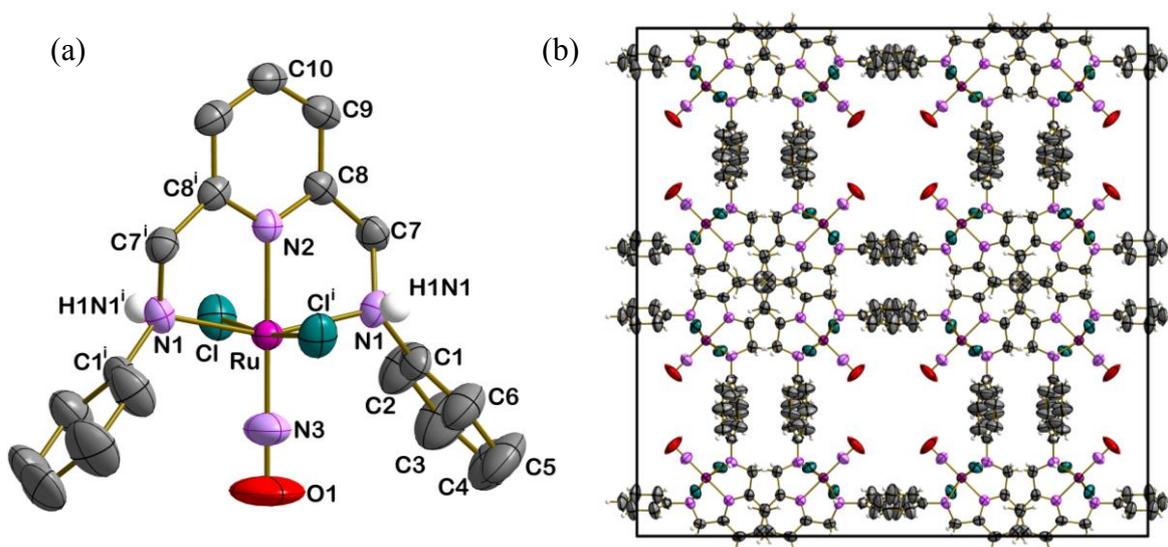
O sinal em 62 ppm, de fase contrária no espectro de DEPT135, foi atribuído aos carbonos metilênicos. Esse sinal, quando comparado ao equivalente no ligante precursor L^A , apresenta-se desloca em 13 ppm para maiores valores de deslocamento químico. Esse comportamento também se justifica pela ação σ doadora dos grupos aminas [77], assim como observado para os núcleos de hidrogênios metilênicos e amínicos no espectro de RMN ^1H .

3.1.4 Difractometria de raios-X de monocristal

O complexo RuL^ANO cristaliza em um grupo espacial tetragonal ($I4_1/acd$), com dimensões de cela unitária de $a = b = 31.7296(10) \text{ \AA}$ e $c = 12.1591(6) \text{ \AA}$ (Figura 18(b)). A estrutura cristalina confirma a composição e a estrutura química do complexo almejado, sendo esse hexacoordenado, com uma geometria octaédrica distorcida em torno do íon metálico, contendo os ligantes L^A , NO^+ e Cl^- , de formulação $[\text{RuCl}_2\text{L}^A(\text{NO})]\text{PF}_6 \cdot \text{solventes}$ de cristalização (Figura 18(a)).

A estrutura observada para o complexo RuL^ANO pertence ao grupo de ponto C_2 [78], sendo a única simetria observada além da identidade (E), aquela que dá origem ao nome do grupo, um eixo de rotação C_2 , coincidente sobre as ligações $\text{Ru-N}_{(\text{NO})}$ e $\text{Ru-N}_{(\text{py})}$, sendo que essa operação de simetria foi uma ferramenta importante na resolução da estrutura cristalina do complexo. Esse grupo de ponto é um dos que apresentam isomeria óptica, de maneira que, no complexo RuL^ANO , os centros de quiralidade estão sobre os nitrogênios amínicos.

FIGURA 18 - (a) PROJEÇÃO ORTEP DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, SENDO OS ELIPSOIDES DESENHADOS COM 30 % DE PROBABILIDADE E OS ÁTOMOS DE H COM RAIOS ARBITRÁRIOS. (b) VISÃO AO LONGO DO EIXO c DA CELA UNITÁRIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$



A respeito da geometria adotada, observa-se que os ligantes Cl^- assumem posição *trans* um em relação ao outro, assim como os nitrogênios dos grupos amina, e, por sua vez, o ligante NO^+ posiciona-se *trans* em relação ao anel piridínico. Além disso, também é possível observar que os hidrogênios amínicos, identificados a partir do mapa de densidade eletrônica, se posicionam em lados opostos da molécula, obedecendo a operação de simetria C_2 presente na estrutura. Essa conformação dos hidrogênios amínicos foi denominada como *trans*^H. Dessa forma, a geometria adotada pelo complexo é a *trans-trans*^H, uma das 5 geometrias possíveis para essa estrutura (*trans-cis*^H, *cis-trans*^H, *cis-cis*^{H(NO)} e *cis-cis*^{H(Cl)}, em que o sobrescrito ^(Cl) e ^(NO) faz referência ao ligante mais próximo dos hidrogênios amínicos).

Analisando as distâncias de ligações que envolvem o íon metálico, é observado que a ligação $\text{Ru}-\text{Cl}$ (2,367 Å) é a mais comprida, seguido da ligação $\text{Ru}-\text{N}_{(\text{amina})}$ (2,131 Å), $\text{Ru}-\text{N}_{(\text{py})}$ (2,008 Å) e $\text{Ru}-\text{N}_{(\text{NO})}$ (1,731 Å). Essa sequência está de acordo com a capacidade π receptora dos ligantes, em que quanto menor é essa capacidade do ligante, maior é a distância da ligação com o íon metálico, evidenciando assim a forte interação entre íons metálicos e ligantes π receptores, como py e, em especial, o NO^+ . Também é observado que as ligações mais curtas, $\text{Ru}-\text{N}_{(\text{NO})}$ e $\text{Ru}-\text{N}_{(\text{py})}$, se situam sobre o eixo axial (z) da molécula, enquanto as mais compridas, $\text{Ru}-\text{N}_{(\text{amina})}$ e $\text{Ru}-\text{Cl}$, se situam sobre o plano xy , o que gera uma geometria em torno do íon metálico de Ru^{2+} próximo de um octaedro achatado.

A ligação $\text{N}\equiv\text{O}$ (1,139 Å), apresentou-se 0,07 Å mais comprida que o esperado para a molécula de NO^+ livre (1,07 Å) [79], assumindo um valor mais próximo do que é

observado para a molécula de $\text{NO}_{(g)}$ (1,15 Å) [22]. Isso se deve a retrodoação da ligação $\text{Ru-N}_{(\text{NO})}$, que popula o orbital LUMO do ligante NO^+ , enfraquecendo assim a ligação $\text{N}\equiv\text{O}$.

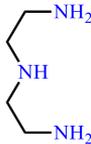
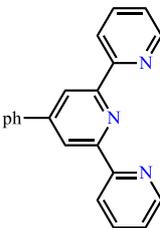
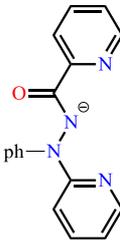
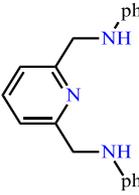
Ao analisar os valores de ângulo das ligações que envolvem o íon metálico, é observado o menor ângulo entre as ligações $\text{N}_{(\text{py})}\text{-Ru-N}_{(\text{amina})}$ (78,47 °), e, em contrapartida, o maior ângulo é observado entre as ligações $\text{N}_{(\text{NO})}\text{-Ru-N}_{(\text{amina})}$ (101,53 °). Esse comportamento pode estar relacionado com uma aproximação do nitrogênio piridínico ao íon metálico, o que diminui o ângulo entre as ligações $\text{N}_{(\text{py})}\text{-Ru-N}_{(\text{amina})}$ e, por consequência, aumenta o ângulo suplementar a esse, ou seja, aquele entre as ligações $\text{N}_{(\text{NO})}\text{-Ru-N}_{(\text{amina})}$.

Com relação ao ângulo das ligações $\text{Ru-N}\equiv\text{O}$, foi observado o valor de 180,0 °, ou seja, um alinhamento entre o íon metálico de Ru^{2+} e o ligante NO^+ . Essa situação é a mais favorável para a sobreposição orbitalar entre essas unidades, de maneira a se esperar no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ uma forte interação entre o íon metálico de Ru^{2+} e o ligante NO^+ .

Foi observado na estrutura cristalina do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ uma interação não covalente entre o ligante Cl^- e o $\text{H}_{(\text{amina})}$, com distâncias $\text{N}\cdots\text{Cl}$ e $\text{H}\cdots\text{Cl}$ iguais a 3,084 e 2,701 Å, respectivamente, e ângulo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ igual a 115,99 °. Essa interação foi determinada como uma ligação de hidrogênio intramolecular, a qual foi classificada como uma interação fraca, de acordo com os critérios de classificação apresentados em [80–82]. Por se tratar de uma interação fraca, torna-se difícil traçar uma relação entre a existência desta com a geometria apresentada na estrutura cristalina, sendo provável que outros fatores estão envolvidos na adoção desta geometria. Na Tabela 27 (Anexo 1) são apresentadas todas as interações não covalentes, intra- e intermoleculares, presentes na estrutura cristalina do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$.

Na Tabela 3 são apresentados valores selecionados de distâncias e ângulos de ligações para algumas estruturas cristalinas similares ao registrado para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. Ao comparar os valores registrados é possível observar que a estrutura do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ apresenta um dos menores valores de distância para a ligação $\text{N}\equiv\text{O}$, sendo esse valor idêntico ao registrado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)(\text{phterpy})]^+$ e maior somente para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO}^+)(\text{terpy})]^+$. Por outro lado, a estrutura do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ é o que apresenta a menor distância para a ligação $\text{Ru-N}_{(\text{NO})}$ e é a única que possui o valor de ângulo $\text{Ru-N}\equiv\text{O}$ igual a 180 °. Esse resultado indica que, dentre os complexos selecionados, o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ é o que apresenta a interação entre o íon metálico de Ru^{2+} e o ligante NO^+ mais forte. Ao analisar as ligações entre o íon metálico de Ru^{2+} e o ligante tridentado, é observado que todas as estruturas apresentam a ligação $\text{Ru-N}_{(\text{c})}$ mais curta que a ligação $\text{Ru-N}_{(\text{t})}$, contudo, o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ é o que apresentar a maior diferença entre essas ($\Delta = 0,123$ Å), o que indica que nesse complexo a interação entre o íon

TABELA 3 – VALORES SELECIONADOS DE DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DE LIGAÇÕES PARA COMPLEXOS DO TIPO *trans-mer*-[Ru(Cl)₂(L)(NO⁺)]ⁿ⁺

Ligante	dien [83]	terpy [84]	phterpy [85]	L ¹ [86]	L ^A
Representação da estrutura química					
DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO (Å)					
N≡O	1,140(7)	1,129(4)	1,139(3)	1,147(3)	1,139(8)
Ru-N _(NO)	1,745(4)	1,765(3)	1,758(2)	1,761(2)	1,731(6)
Ru-N _(c)	2,084(4)	2,015(3)	2,008(2)	1,977(2)	2,008(4)
Ru-N _(t) *	2,106	2,078	2,082	2,063	2,131
Ru-Cl *	2,350	2,364	2,361	2,378	2,367
ÂNGULO DE LIGAÇÕES (°)					
Ru-N≡O	175,5(4)	174,6(3)	176,1(2)	169,4(2)	180,0(5)
Cl-Ru-Cl	174,33(5)	172,43(4)	172,71(3)	175,55(3)	172,29(6)
N _(NO) -Ru-N _(c)	176,3(2)	175,6(1)	176,94(10)	173,51(10)	180,00(19)
N _(c) -Ru-N _(t) *	80,9	78,7	78,10(9)**	78,85	78,47

* Valor médio; ** Valor absoluto; (c) Posição central; (t) Posição terminal.

metálico de Ru²⁺ com a unidade central do ligante tridentado é a mais intensa. Por fim, as ligações Ru-Cl em todas as estruturas se apresentaram na mesma ordem de grandeza, o que pode indicar que em estruturas químicas com a geometria apresentada por esses complexos existe uma fraca interação dos ligantes Cl⁻ com os demais ligantes, sendo a interação entre o ligante tridentado e o ligante NO⁺ mais significativa.

Vale ressaltar que na estrutura cristalina resolvida não estão presentes o contra-íon PF₆⁻ e as moléculas de solvente de cristalização, o que se deve pela dificuldade de resolução destas últimas. Durante o refinamento da estrutura, utilizou-se a ferramenta SQUEEZE [58] (vide sessão 2.4.4, página 45), que resultou na remoção de densidade eletrônica com alta desordem, mesmo sendo possível a identificação do contra-íon PF₆⁻. Devido a isso, foi observada uma densidade eletrônica remanescente de 2172 elétrons, distribuídos pelo volume vacante de 5012 Å³, o que corresponde a 41% do volume da cela unitária. Desses 2172 elétrons, 1120 pertencem aos contra-íons PF₆⁻ (70 elétrons x 16 unidades por cela unitária), restando 1052 elétrons atribuídos a moléculas de solvente de cristalização, o qual

se especula ser 3 moléculas de ACN por unidade do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ ($\text{ACN} = 22$ elétrons, 1052 elétrons / 16 unidades por cela unitária = $65,75$ e $65,75 / 22$ elétrons = $2,99$ moléculas de ACN). O uso da ferramenta SQUEEZE foi importante para o refinamento da molécula discreta do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, de maneira a ser observado um decréscimo significativo de R_1 , passando de um valor acima de 30% para $5,9\%$, o que torna a convergência dos dados satisfatória.

No Anexo 1 são apresentadas imagens ampliadas da estrutura cristalina e cela unitária, bem como informações adicionais sobre os dados cristalográficos registrados.

3.1.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Nas Figura 19 e 20 são apresentadas as análises de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio e afastado, para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, respectivamente. A atribuição tentativa das bandas de absorção, apresentada na Tabela 4, foi realizada com base na literatura [75,87,88].

Nos espectros apresentados, é possível identificar sinais os quais podem ser atribuídos à porção orgânica do complexo oriunda do ligante L^{A} , ao ligante NO^+ , aos ligantes Cl^- , além dos sinais oriundos do contra-íon PF_6^- , o que torna a análise condizente com a molécula almejada.

Ao realizar um comparativo desses espectros com aqueles registrados para o complexo de partida RuNO , nota-se que os sinais referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{NO}^+)$ e $\nu(\text{Ru-Cl})$ sofrem alterações nos seus valores de número de onda, os quais podem ser justificados pelas alterações de densidade eletrônica sobre íon metálico provocado pela substituição de ligantes da esfera de coordenação.

FIGURA 19 - ESPECTRO FTIR NA REGÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA O COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$

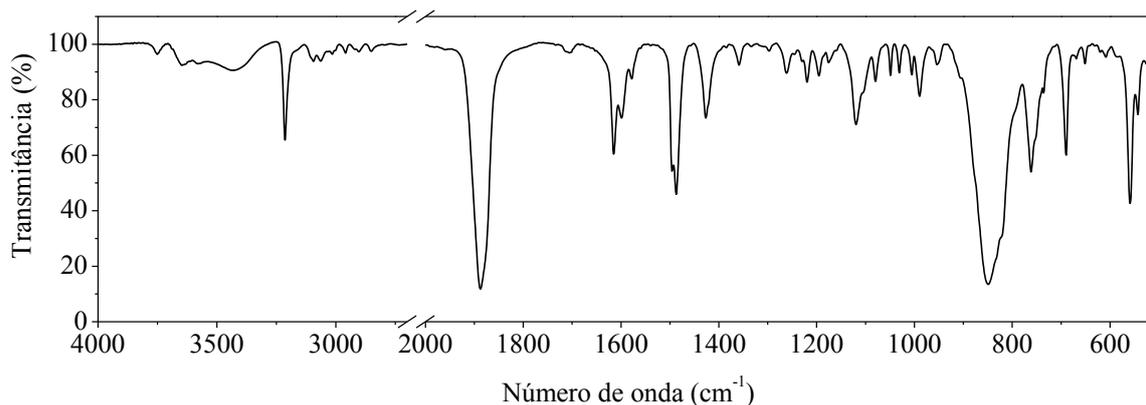


FIGURA 20 - ESPECTRO FTIR-ATR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO AFASTADO PARA O COMPLEXO RuL^ANO

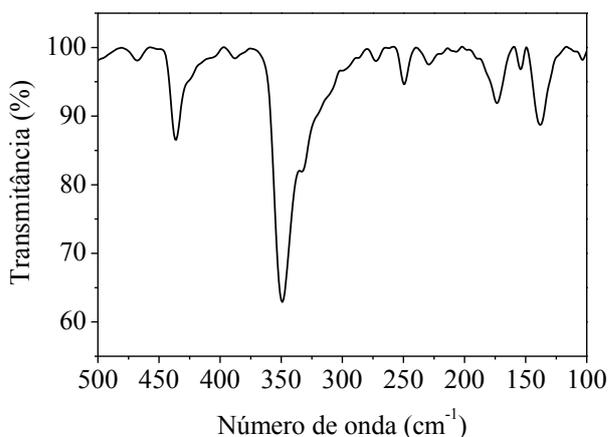


TABELA 2 - VALORES DE NÚMERO DE ONDA DOS SINAIS APRESENTADOS NOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO MÉDIO E AFASTADO DO COMPLEXO RuL^ANO

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição Tentativa
3427	$\nu(\text{N-H})$
3212 – 2850	$\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ $\nu(\text{C-H})_{\text{metilênicos}}$
1887 (1° Harmônico) 3750 (2° Harmônico)	$\nu(\text{NO}^+)$
1615 – 1426	$\nu(\text{C=N})_{\text{aromático}}$ $\nu(\text{C=C})_{\text{aromático}}$
1358	$\nu(\text{C-N})_{\text{aromático}}$
1261 – 1175	$\delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$
848 (1° Harmônico) 1705 (2° Harmônico)	$\nu(\text{P-F})$
761 e 689	$\pi(\text{C-H})_{\text{aromático}}$
650 e 608	$\pi(\text{C=C})_{\text{aromático}}$
559	$\delta(\text{F-P-F})$
542	$\delta(\text{Ru-NO})$
435	$\nu(\text{Ru-N})$
349 e 332	$\nu(\text{Ru-Cl})$

Com relação ao sinal referente ao estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$, foi observado que o seu sinal sofreu um deslocamento de 42 cm⁻¹ para maiores valores de número de onda no complexo RuL^ANO, quando comparado ao complexo precursor RuNO (307 cm⁻¹). Para entender esse comportamento, é necessário realizar uma análise das características receptoras e doadoras de densidade eletrônica dos ligantes coordenados em cada complexo.

No complexo RuNO, tem-se coordenado ao íon metálico três ligantes Cl⁻, que são ligantes π doadores [77], e um ligante NO⁺, que é um ligante π receptor forte [77]. Como consequência, os ligantes Cl⁻ doam parte de sua densidade eletrônica para o íon metálico, no contrabalanço do que é retirado pelo ligante NO⁺. Por sua vez, no complexo RuL^ANO, ocorre a substituição dos ligantes aqua e um dos ligantes Cl⁻ pelo ligante orgânico L^A. Assim, tem-se nesse complexo menos ligantes π doadores, além da coordenação do nitrogênio piridínico, que pode atuar como ligante π receptor [77]. Como consequência, os ligantes Cl⁻ precisam doar mais densidade eletrônica para o íon metálico, de maneira a fazer o contrabalanço do que é retirado pelos ligantes π receptores. Esse aumento de doação da densidade eletrônica fortifica a ligação Ru-Cl, o que implica em um aumento de energia de vibração desta.

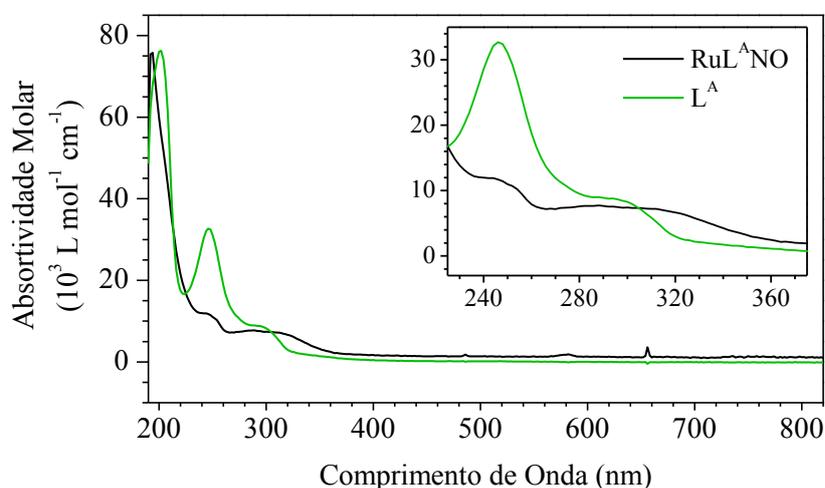
Sobre o sinal referente ao estiramento $\nu(\text{NO}^+)$ no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, esse sinal sofre um deslocamento de 7 cm^{-1} para menores valores de número de onda em relação ao complexo precursor RuNO (1894 cm^{-1}). Esse comportamento é condizente com uma intensificação da retrodoação da ligação $\text{Ru}-\text{N}(\text{NO})$ no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ em relação ao complexo RuNO . Essa intensificação da retrodoação aumenta a densidade eletrônica no orbital π^* do ligante NO^+ , o que enfraquece a ligação $\{\text{N}\equiv\text{O}\}^+$, que, por sua vez, resulta na vibração dessa em menores valores de energia (menor número de onda) [88].

3.1.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis

Na Figura 21 é apresentado o espectro de absorção na região do UV-Vis para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em solução de acetonitrila. No total são observadas 4 bandas no espectro, todas na região do ultravioleta, tendo os seus máximos de absorção situados em 194 nm ($75800\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 244 nm ($11900\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 288 nm ($7700\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) e 312 nm ($7200\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

As bandas em 194 , 244 , 288 nm são comuns com as observadas no espectro do ligante precursor L^{A} , podendo essas serem atribuídas a transições eletrônicas internas deste ligante. Além disso, é observado que os perfis dessas bandas sofrem alterações quando o ligante L^{A} é coordenado ao íon metálico, ocorrendo um deslocamento de 8 nm para maiores valores de comprimento de onda da banda em 194 nm , e supressão de intensidade das bandas de 244 e 288 nm . Essas alterações se devem tanto às mudanças de energia e simetria dos orbitais envolvidos em transições eletrônicas e que acompanham a formação do complexo.

FIGURA 21 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-Vis PARA O COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, E LIGANTE L^{A} , EM SOLUÇÃO DE ACN DE CONCENTRAÇÃO $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$



A banda em 312 nm foi atribuída a uma transição eletrônica do tipo MLCT $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$. Essa atribuição se justifica pelo fato que esta banda é ausente no espectro do ligante precursor L^{A} , logo a transição eletrônica deve envolver o íon metálico de Ru^{2+} , pela região de comprimento de onda, que é compatível para esse tipo de transição eletrônica em outros complexos de estrutura química similar [85], e pelo alto valor de absortividade molar, que é concordante com transições eletrônicas do tipo MLCT [7].

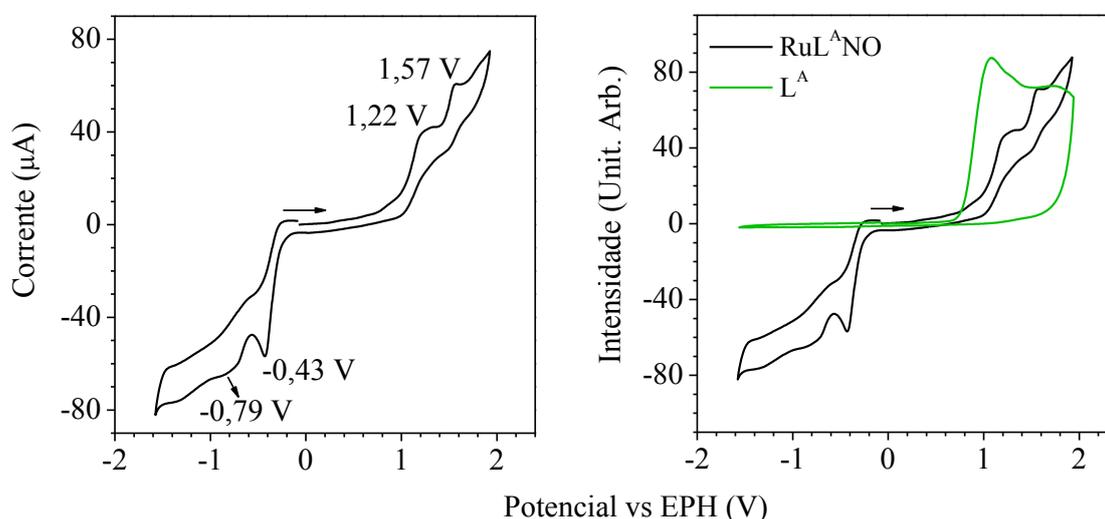
Estudos de cálculos teóricos quânticos para o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ estão sendo realizados, os quais irão auxiliar no entendimento de sua estrutura eletrônica.

Na região em torno de 580 nm é observado uma banda, de pequena intensidade, a qual pertence à produtos de decomposição, em pequena extensão, do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ quando exposto a radiação UV.

3.1.4 Perfil eletroquímico

Para o estudo eletroquímico do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ foi realizada análise de voltametria cíclica, sendo o voltamograma registrado apresentado na Figura 22. Nesse, é possível observar quatro sinais mais intensos, todos de caráter irreversível quimicamente. Na região entre -0,40 e -0,90 V são observados dois processos catódicos, situados em -0,43 e -0,79 V, os quais estão associados a processos de redução centrados no ligante NO^+ . Na região entre 1,20 e 1,60 V é possível observar dois processos anódicos, situados em 1,22 e 1,57 V, ambos associados a processos de oxidação centrado no ligante L^{A} .

FIGURA 22 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ E DO LIGANTE L^{A} , EM SOLUÇÃO DE ACN, TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) COMO ELETRÓLITO SUPORTE, FIO DE PRATA COMO PSEUDO-REFERÊNCIA, ELETRODO DE PLATINA COMO ELETRODO DE TRABALHO E FIO DE PLATINA COMO CONTRA-ELETRODO. VELOCIDADE DE VARREDURA: 100 mV s^{-1}



Os processos catódicos situados na região negativa do voltamograma estão associados a processos de redução no ligante NO^+ , uma vez que o ligante L^{A} não apresenta processo catódicos nessa região. Assim, o processo catódico em $-0,79 \text{ V}$ possivelmente está associado à redução $\text{NO}^{(+/0)}$ no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, enquanto o processo catódico situado em $-0,43 \text{ V}$ possivelmente está associado à redução $\text{NO}^{(+/0)}$ em espécies do tipo $[\text{Ru}(\text{ACN})_x\text{Cl}_{2-x}(\text{L}^{\text{A}})(\text{NO}^+)]^{1+x}$. Essa atribuição é plausível uma vez que a diferença de potencial entre os processos é pequena, o que pode estar associado a ocorrência de um processo de mesma natureza em diferentes espécies químicas, além disso, espera-se que a espécie química que sofreu a substituição de ligantes Cl^- por ACN apresente um potencial mais positivo para o processo $\text{NO}^{(+/0)}$, visto que a contribuição do ligante ACN ($E_{\text{L}} = 0,34 \text{ V}$) é mais positiva quando comparado ao ligante Cl^- ($E_{\text{L}(\text{Cl}^-)} = -0,24$) [63].

Quando comparado o sinal registrado para o processo catódico $\text{NO}^{(+/0)}$ no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ ($-0,79 \text{ V}$) com o valor calculado para o mesmo processo a partir do Parâmetro Eletroquímico de Lever ($-0,03 \text{ V}$) (Quadro 1), é observado um deslocamento de $0,76 \text{ V}$ para região de potenciais mais negativos. Essa discrepância dos valores pode indicar uma forte interação entre o ligante NO^+ e o íon metálico Ru^{2+} , o que resulta em um desvio de comportamento previsto pelo parâmetro, assim como é indicado pela literatura [63].

Os sinais anódicos em $1,22$ e $1,57 \text{ V}$ provavelmente estão associados à processos de oxidação centrados no ligante L^{A} , no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. Essa atribuição se deve ao fato que o ligante livre apresenta um conjunto de processos anódicos sobrepostos que resultam em um sinal alargado, na faixa de potencial entre $0,9$ e $1,6 \text{ V}$ (Figura 22, linha verde), sendo essa região de potencial a mesma em que os sinais anódicos em questão se situam.

QUADRO 1 - CÁLCULO DO POTENCIAL DE PICO CATÓDICO $\text{NO}^{(+/0)}$, A PARTIR DO PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER, PARA O COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$

$$\begin{aligned}
 E &= 0,62[\Sigma E_{\text{L}}] - 0,06 \\
 E &= 0,62[2E_{\text{L}(\text{Cl}^-)} + 2E_{\text{L}(\text{aminas})} + E_{\text{L}(\text{py})}] - 0,06 \\
 E &= 0,62[2(-0,24) + 2(0,14) + 0,25] - 0,06 \\
 E &= 0,62(0,05) - 0,06 \\
 E &= - 0,03 \text{ V}
 \end{aligned}$$

3.1.5 Ensaios Fotoquímicos

Foi observado empiricamente que o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ sofre degradação, em solução, quando expostos a radiação ultravioleta-visível. Diante dessa observação, foram

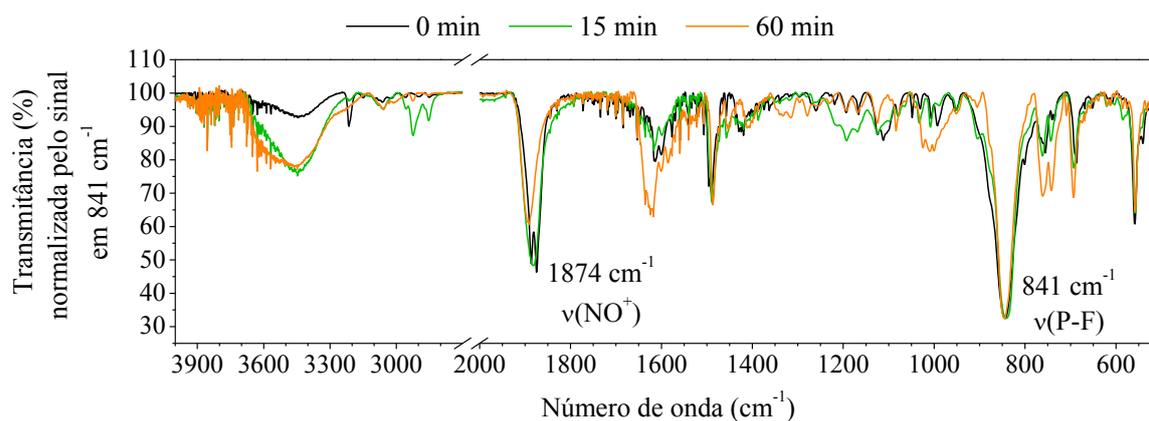
realizados uma série de ensaios fotoquímicos com o objetivo de compreender qual(is) processo(s) fotoquímico(s) ocorre(m) quando o complexo é exposto a essa radiação. Essa evidência, em um primeiro momento, mostrou-se como uma possibilidade do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ sofrer um processo de fotolabilização de NO.

Os ensaios fotoquímicos foram realizados utilizando um laser com comprimento de onda de 377 nm, com intensidade luminosa de $2,86 \times 10^{15}$ einstein s^{-1} . A escolha desse comprimento de onda de irradiação se deve as atribuições realizadas no espectro UV-Vis do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em que na região de 312 nm é observado a transição eletrônica $\text{MLCT Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$. Os ensaios foram realizados em solução de ACN.

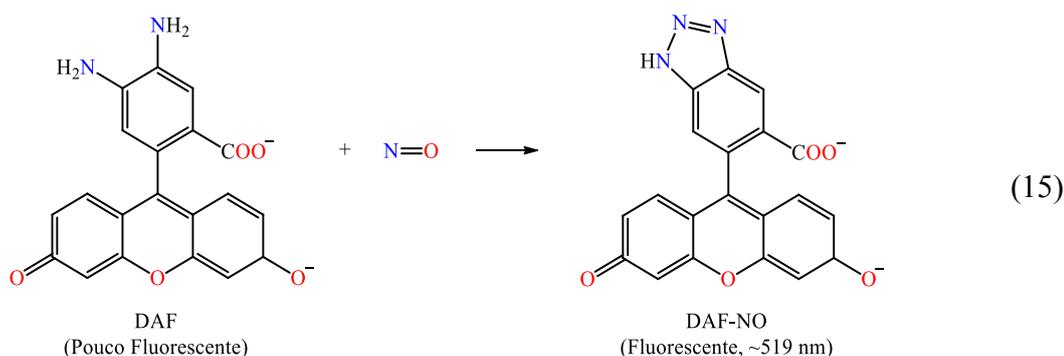
O primeiro estudo realizado foi o monitoramento do perfil espectral FTIR do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ à medida que foi realizado a irradiação em 377 nm, ao longo do tempo. Na Figura 23 são apresentados os espectros registrados com 0, 15 e 60 min de irradiação. Para poder comparar os espectros entre si foi realizado a normalização das intensidades dos sinais com relação ao sinal em 841 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu(\text{P-F})$, uma vez que o ânion PF_6^- não sofre reações fotoquímicas e, portanto, a intensidade de seu sinal deve ser constante ao longo das medidas. Feito isso, foi possível observar uma tendência de diminuição relativa da banda em 1887 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu(\text{NO}^+)$, ao longo das medidas. Esse comportamento indica a existência de um processo fotoquímico de labilização de NO quando o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ é irradiado em 377 nm, todavia, esse processo ocorre a uma taxa muito lenta, sendo necessário um longo período de irradiação para ser observado variação significativa de intensidade da banda $\nu(\text{NO}^+)$, e, mesmo assim, não foi observado o desaparecimento total dessa.

Para mensurar a quantidade de NO labilizado foi realizado um segundo estudo com acompanhamento fluorimétrico à medida que foi realizado a irradiação em 377 nm, da

FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DOS SÓLIDOS OBTIDOS APÓS ENSAIOS DE IRRADIAÇÃO DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ EM 377 nm, EM SOLUÇÃO DE ACN, POR DIFERENTES PERÍODOS DE TEMPO

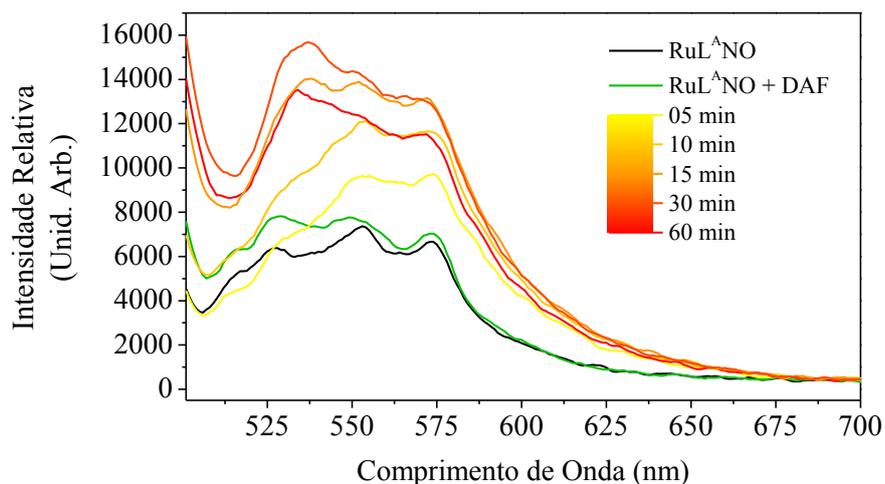


solução do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, ao longo do tempo. Para esse ensaio foi utilizado o composto DAF, que é um sensor molecular fluorescente seletivo para NO. A reação entre esses resulta na formação de um produto benzotriazólico fluorescente em 519 nm (Equação 15). Na Figura 24 são apresentados os espectros de emissão do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, da mistura $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO} + \text{DAF}$, e da mesma após irradiada em 377 nm por diferentes períodos de tempo.



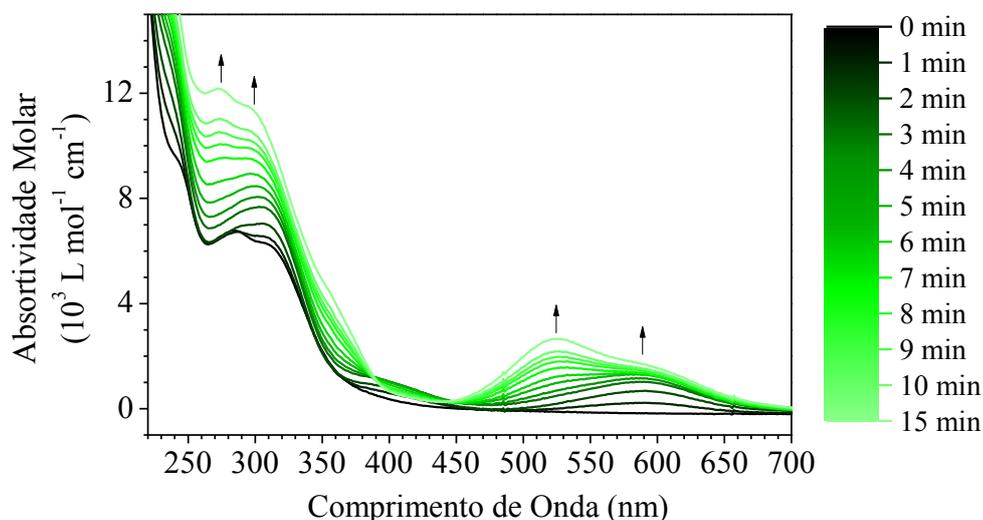
É possível observar um aumento de luminescência com o passar do tempo de irradiação, na região em aproximadamente 525 nm, que é uma região de emissão próxima do que é esperado para o produto DAF-NO, o que sugere a ocorrência do processo de labilização de NO com o aumento do tempo de irradiação.

FIGURA 24 - ESPECTROS DE EMISSÃO DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ SEM, COM ADIÇÃO DE DAF E APÓS IRRADIAÇÃO EM 377 nm POR DIFERENTES PERÍODOS DE TEMPO, EM SOLUÇÃO DE ACN. $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm



Em seguida foi realizado o monitoramento do perfil espectral UV-Vis do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ à medida que foi realizado a irradiação ao longo do tempo. Na Figura 25 são apresentados os espectros registrados em diferentes períodos de tempo de irradiação.

FIGURA 25 - ACOMPANHAMENTO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, EM SOLUÇÃO DE ACN DE CONCENTRAÇÃO $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, APÓS DIFERENTES PERÍODOS DE IRRADIAÇÃO EM 377 nm.

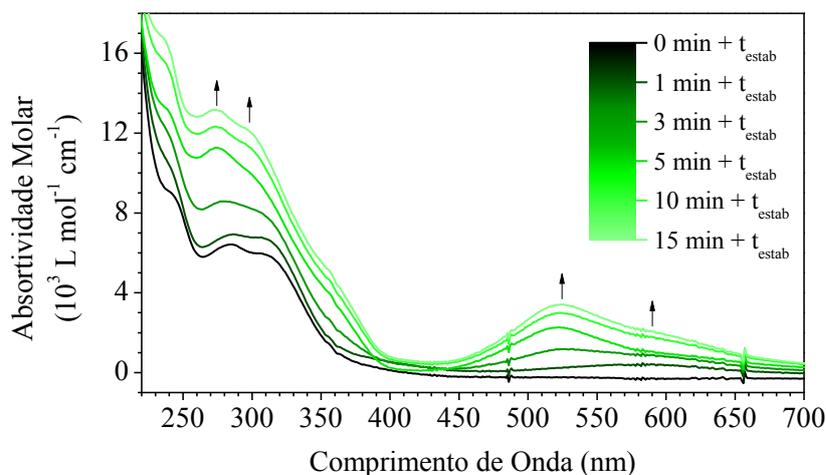


Foi observado nos primeiros minutos de irradiação o aparecimento de uma banda em 590 nm e o aumento de intensidade da banda em 295 nm. Após 4 min de irradiação essas bandas deixam de apresentar variações significativas de intensidade, sendo observado o aparecimento de uma nova banda em 525 nm e o aumento de intensidade da banda em 273 nm. Este comportamento está de acordo com o surgimento de duas espécies químicas, uma referente ao par 295/590 nm e outra referente ao par 273/525 nm. A natureza mais provável dessas espécies é a de complexos Ru-Solvente, que está associado a substituição de ligantes decorrente do processo de irradiação.

Para verificar a estabilidade das espécies formadas foi realizado um segundo ensaio no qual foi adicionado um período de tempo de estabilização após cada período de tempo de irradiação. Na Figura 26 são apresentados os espectros registrados para este ensaio. A partir destes é possível observar que nos primeiros 4 minutos de irradiação a espécie predominante é a 295/590 nm, e após 4 minutos de exposição a espécie 273/525 nm passa a predominar. Esse resultado pode ser um indicativo de que a espécie 273/525 nm é o produto termodinamicamente mais estável, enquanto a espécie 295/590 nm pode ser um produto cinético da reação.

Tendo em vista a lenta taxa de labilização de NO observado no monitoramento por FTIR apresentado anteriormente, pode-se esperar que as mudanças do perfil espectral UV-Vis esteja associada a labilização de outro ligante da esfera de coordenação do íon metálico de Ru^{2+} , sendo o mais provável a substituição do ligante Cl^- , que está mais fracamente ligado quando comparado aos outros ligantes. Diante disso, foi realizado um

FIGURA 26 - ESPECTROS UV-Vis DO COMPLEXO RuL^ANO, EM SOLUÇÃO DE ACN, COM DIFERENTES PERÍODOS DE TEMPO DE IRRADIAÇÃO EM 377 nm, APÓS PERÍODO DE TEMPO DE ESTABILIZAÇÃO

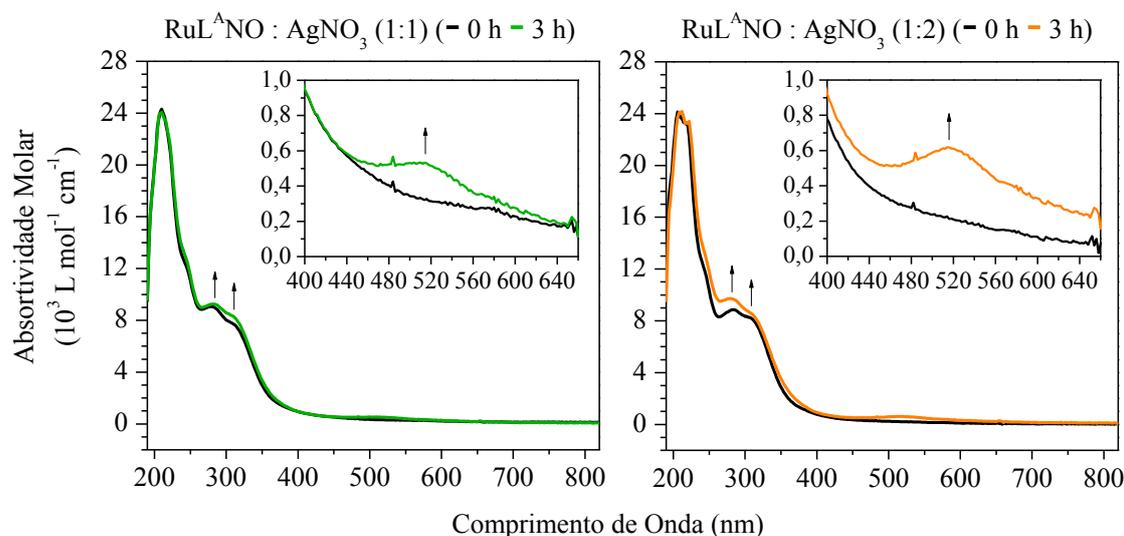


ensaio de reatividade do complexo RuL^ANO com AgNO₃, visto que, se a hipótese da labilização dos ligantes Cl⁻ e estiver correta, os produtos formados a partir dessa reação devem possuir um perfil espectral UV-Vis semelhante aos produtos observados na fotólise. Na Figura 27 são apresentados os espectros UV-Vis registrados para os produtos das reações do complexo RuL^ANO com AgNO₃, nas proporções estequiométricas 1:1 e 1:2, respectivamente.

Em ambos os ensaios foi observado o surgimento de uma banda em 520 nm, além da intensificação da banda em 273 nm, o que corresponde a formação da segunda espécie na fotoquímica (273/525 nm). A partir desses resultados é possível chegar as seguintes conclusões: 1) os processos fotoquímicos observados através da espectroscopia UV-Vis estão associados a labilização do(s) ligante(s) Cl⁻; 2) a espécie 273/525 nm é a termodinamicamente mais estável, e a sua formação independe da estequiometria da reação com AgNO₃; 3) A labilização do(s) ligante(s) Cl⁻ é energeticamente mais favorável por vias radiativas do que através da reação por AgNO₃, visto o longo período de tempo necessário para ser observado mudanças no perfil espectral UV-Vis nestes ensaios.

Todavia, o ensaio de reatividade do complexo RuL^ANO com AgNO₃ não foi capaz de indicar se a espécie 273/525 nm está associada à labilização de um ligante Cl⁻ ou de ambos os ligantes, isso pelo fato que a reação se apresentou lenta, além dos sinais observados possuírem baixa intensidade, o que demonstra que a reação não se apresenta em uma situação de equilíbrio termodinâmico. Estão sendo realizados outros ensaios de reatividade de mesma natureza procurando modificar as condições reacionais, como, por exemplo, de temperatura, para se alcançar o ponto de equilíbrio químico.

FIGURA 27 - ESPECTROS UV-Vis DAS REAÇÕES ENTRE O COMPLEXO RuL^ANO E AgNO₃, NAS PROPORÇÕES ESTEQUÍOMETRICAS 1:1 E 1:2, RESPECTIVAMENTE



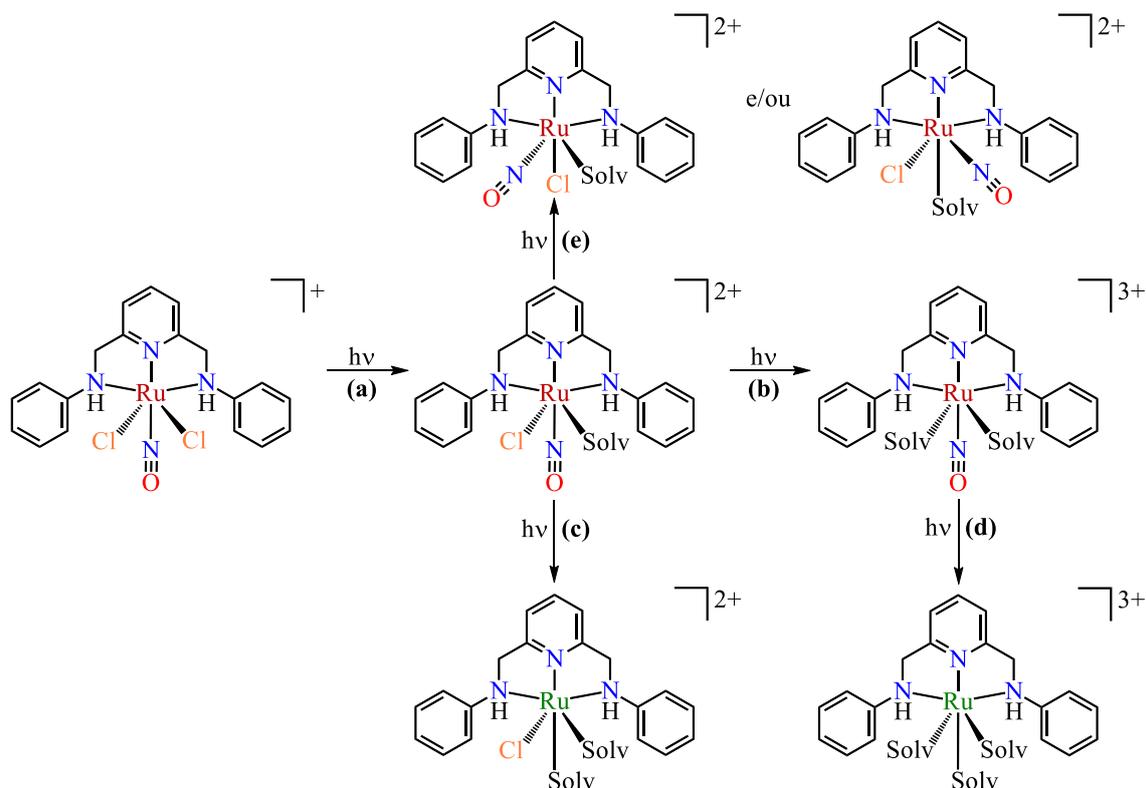
Diante de todos os ensaios apresentados até aqui, foi possível elencar duas hipóteses mais prováveis para o comportamento fotoquímico observado na espectroscopia UV-Vis, sendo elas: 1) a ocorrência da liberação de um ligante Cl⁻ com uma posterior reorganização estrutural do complexo, o que resultaria na formação de isômeros; 2) a liberação sequencial dos dois ligantes Cl⁻. Essas hipóteses são esquematizadas na Figura 28.

Para uma melhor compreensão das possíveis vias de fotólise apresentadas, é importante ter em mente quais são os tipos de estados excitados permitidos a partir da excitação óptica de um complexo de rutênio(II). Dito isto, existem 3 tipos de estados excitados permitidos para esses complexos, os quais são originadas a partir: 1) da promoção de um elétron do orbital π_M para o orbital σ^*_M , que dá origem a um estado MC; 2) da promoção de um elétron entre orbitais centrados no íon metálico e no ligante, que dão origem a um estados MLCT, os quais são mais favorecidos em relação a um estado LMCT, visto que o íon Ru²⁺ é facilmente oxidado; 3) da promoção de um elétron entre orbitais centrados nos ligantes ($\pi_L \rightarrow \pi^*_L$), que resulta em um estado LC, que, em geral, é ocasionado a partir da excitação na região do ultravioleta. Vale destacar que os estados MLCT e o LC são, em geral, deslocalizados sobre os ligantes aromáticos aqui investigados (L^A).

Levando em consideração o que foi apresentado, as vias de fotólise do complexo RuL^ANO devem estar enquadradas a duas rotas mais prováveis, sendo uma a fotodissociação de ligante(s) envolvendo o estado excitado MC, e a outra a fotoredox seguida da fotodissociação de ligante(s) envolvendo estado(s) excitado(s) MLCT.

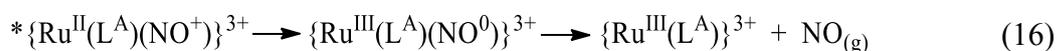
As vias (a) e (b) na Figura 28 provavelmente envolvem o estado excitado MC. Nessas vias, a excitação óptica não altera o NOX do íon de rutênio(II), mas resulta na população de

FIGURA 28 – ESQUEMA DAS POSSÍVEIS VIAS DE FOTÓLISE DO COMPLEXO RuL^ANO QUANDO IRRADIADO EM 377 nm, EM SOLUÇÃO DE ACN



orbitais antiligantes, que desestabilizam a ligações metal-ligante, de maneira a promover a quebra dessas ligações. No caso do complexo RuL^ANO as ligações afetadas são as Ru-Cl, visto que é pouco provável a quebra das ligações Ru-L^A, devido à estabilização conferida pelo efeito quelato, e da ligação Ru-NO, devido à estabilidade conferida pela retrodoação dessa ligação.

As vias (c) e (d) provavelmente envolvem o estado excitado MLCT. Considerando primeiramente a excitação na transição MLCT Ru → py, essa resulta na formação do estado formal {Ru^{III}-py^(*)}, sendo muito provável que o orbital molecular esteja deslocalizado sobre ligante L^A como um todo, de forma a não se esperar a quebra das ligações Ru-L^A. Por sua vez, a excitação da transição MLCT Ru → NO⁺, assim como a transição MLCT Ru → py, podem levar à formação do estado formal {Ru^{III}L^ANO⁰}, o que culminaria com a posterior liberação de NO_(g) (Equação 16).



A via (e), por sua vez, provavelmente está associada ao uso da energia radiativa para o rearranjo estrutural, devido a uma barreira energética baixa entre os isômeros.

A reatividade fotoquímica apresentada até o momento ainda requer elucidação complementar, ainda assim os resultados sugerem a fotolabilização dos ligantes Cl^- e NO^+ . Pretende-se realizar novos experimentos utilizando feixes de radiação com comprimentos de onda na faixa de 300 a 360 nm, região a qual compreende a transição eletrônica MLCT $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+$ no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. Espera-se que nessa faixa de comprimento de onda ocorra um aumento do rendimento quântico do processo de fotolabilização de NO. Além disso, a realização de estudos do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ por cálculos teóricos quânticos, os quais já estão em andamento, permitirão fazer atribuições mais definitivas das transições eletrônicas presente no espectro eletrônico experimental, o que contribuirá para uma melhor compreensão dos processos fotoquímicos observados.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

3.2.1 Análise elementar

Os teores elementares experimentais de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão apresentados na Tabela 5, os quais são coerentes com os valores calculados para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ ($\text{C}_{71}\text{H}_{55}\text{N}_{16}\text{OCl}_2\text{Ru}_3\text{P}_5\text{F}_{30}$; $\text{mm} = 2247,2399 \text{ g mol}^{-1}$).

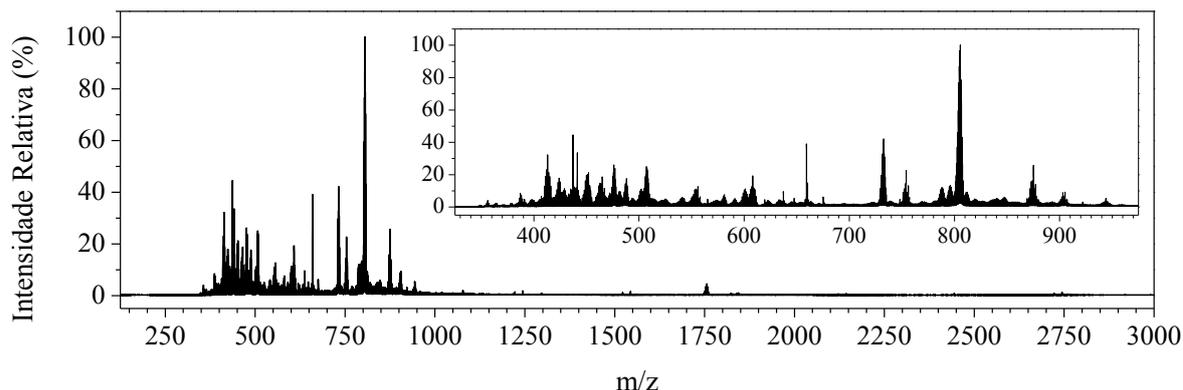
TABELA 5 - TEORES ELEMENTARES DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO E RAZÕES MOLARES, PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

	Teor Elementar (%)			Razões Molares		
	C	H	N	C/N	H/N	C/H
Experimental	37,67	2,80	9,94	4,4	3,9	1,1
$\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$	37,95	2,47	9,97	4,4	3,4	1,3

3.2.2 Espectrometria de massas

O complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ foi submetido a análise de espectrometria de massas (ESI-MS), em modo positivo, sendo o gráfico registrado apresentado na Figura 29.

Neste é possível notar dois grupos grandes de sinais situados nas regiões entre 350 e 675 m/z e entre 725 e 950 m/z , além de um sinal situado em 1756 m/z . Sobre esse perfil espectral rico em sinais foi elencado a hipótese de que, devido ao complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ possuir um número de carga elevado (+5), este se apresenta instável nas condições em que

FIGURA 29 - ESPECTRO ESI(+)-MS, PARA O COMPLEXO Ru₃L^PNO

a análise é realizada (estado gasoso), o que implica em um número grande de fragmentos, resultando em um conjunto grande de picos, como observado.

Na Tabela 7 são apresentados os fragmentos identificados no espectro ESI(+)-MS. O íon molecular referente complexo Ru₃L^PNO não foi identificado, sendo o fragmento 507,13 m/z aquele com estrutura mais próxima. Além deste, foram observados outros três fragmentos

estruturalmente semelhantes ao complexo precursor Ru₂L^P (1756,16, 805,59 e 488,06 m/z), e também um fragmento (465,13 m/z) estruturalmente semelhante ao complexo Ru₃L^PNO, em que sofreu a perda de uma unidade $\{[Ru^{2+}(bpy)(phen^*)]\}^{2+}$.

TABELA 3 - VALORES DE RAZÃO m/z PARA OS POSSÍVEIS ÍONS MOLECULARES DO COMPLEXO Ru₃L^PNO

Íon Molecular	m/z
$\{Ru_3L^PNO\}^{5+}$	304,22
$\{Ru_3L^PNO(PF_6)\}^{4+}$	416,52
$\{Ru_3L^PNO(PF_6)_2\}^{3+}$	603,68
$\{Ru_3L^PNO(PF_6)_3\}^{2+}$	978,01
$\{Ru_3L^PNO(PF_6)_4\}^+$	2100,98

3.2.3 Espectroscopia RMN ¹H, ¹³C e DEPT135

Os espectros registrados para as análises de RMN de ¹H, ¹³C e DEPT-135, para o complexo Ru₃L^PNO, em solução de CD₃CN, estão apresentados na Figura 30.

Inicialmente, na análise de RMN ¹H, é possível notar uma gama de sinais na região entre 7,00 e 8,60 ppm, dentre os quais são observados com maior intensidade aqueles em 7,08 ppm (s), 7,25 ppm (m), 7,46 ppm (m), 7,56 ppm (m), 7,69 ppm (d), 7,83 ppm (dd), 7,98 ppm (m), 8,09 ppm (m) e 8,52 ppm (m), sendo esses atribuídos aos núcleos de hidrogênios ligados à sistemas aromáticos [75]. A presença desses sinais é condizente para a molécula almejada, uma vez que, com exceção dos hidrogênios amínicos e metilênicos, os demais hidrogênios presentes na molécula estão ligados à sistemas aromáticos.

TABELA 4 - FRAGMENTOS OBSERVADOS NO ESPECTRO ESI(+)-MS REGISTRADO PARA O COMPLEXO Ru_3L^PNO

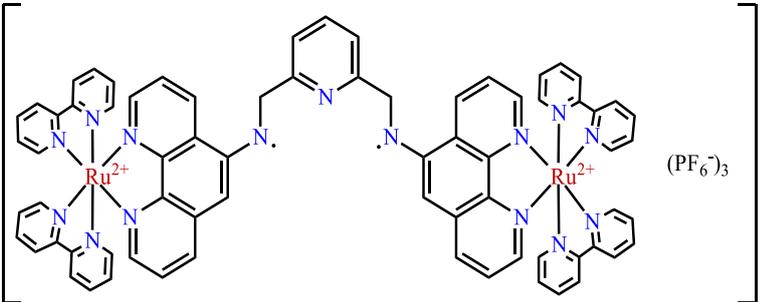
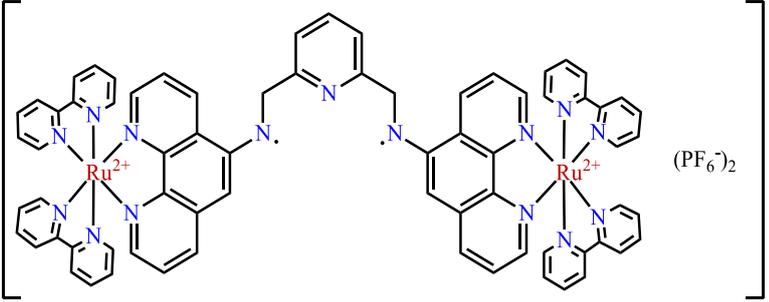
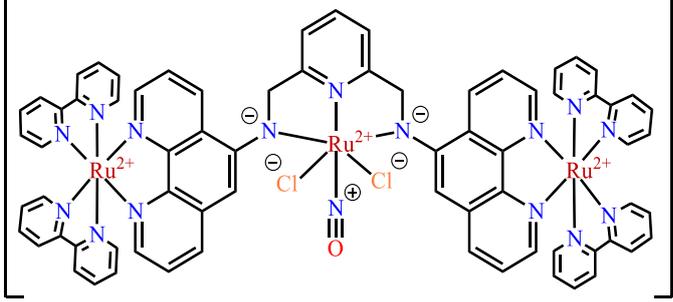
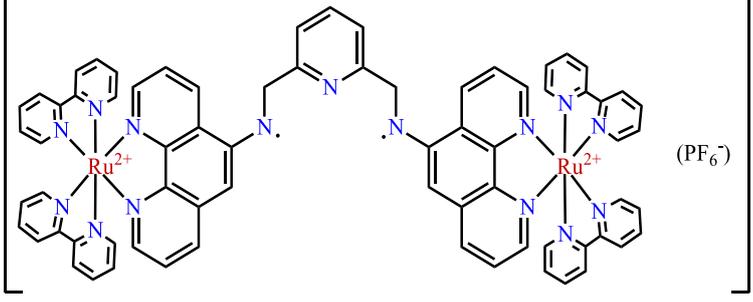
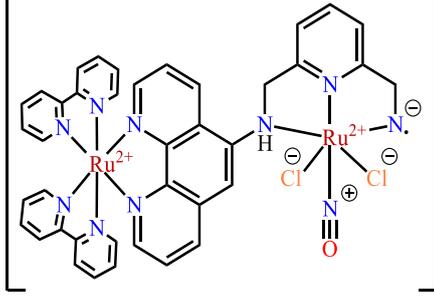
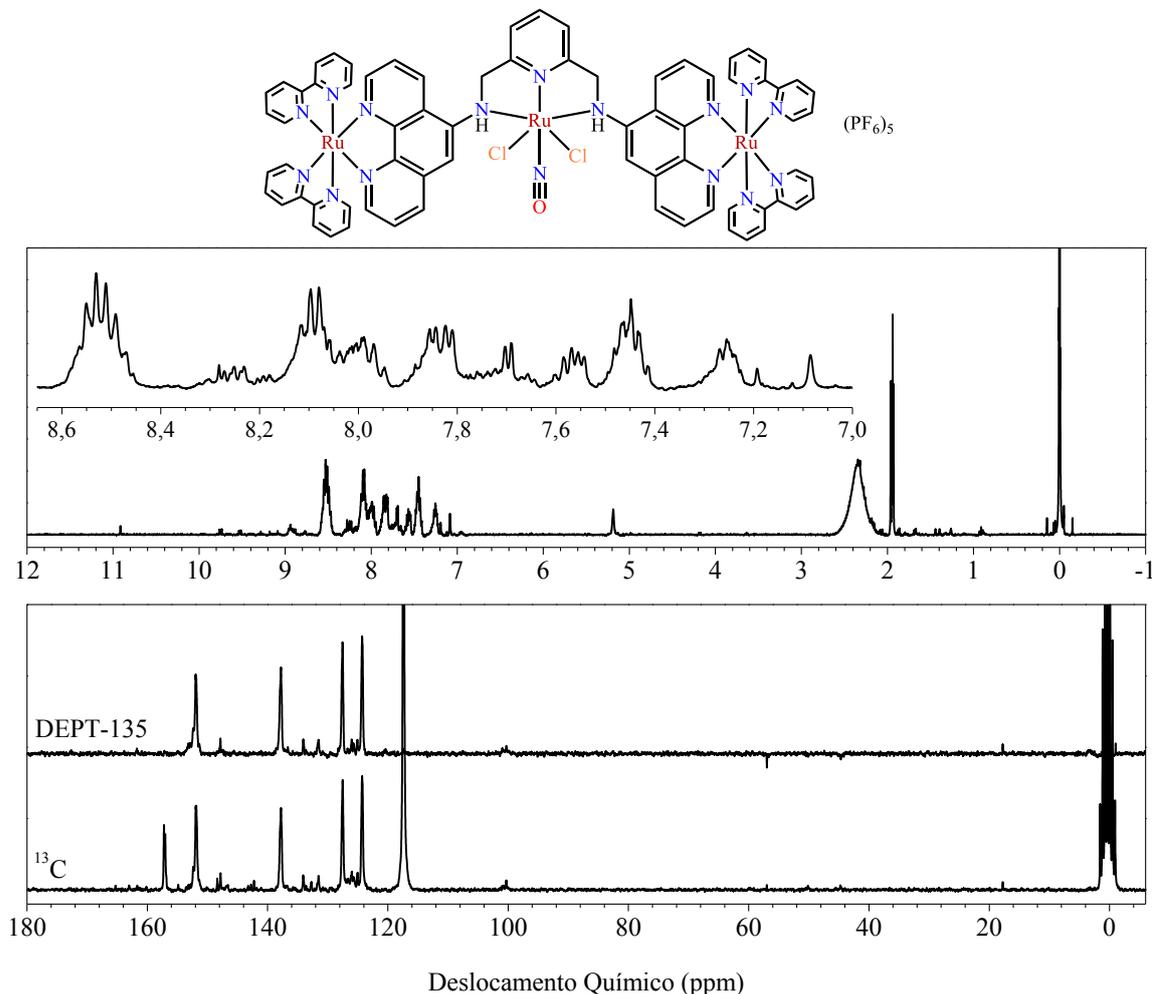
m/z	Fragmento
1756,16	
805,59	
507,13	
488,06	
465,13	

FIGURA 30 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ (SUPERIOR). ESPECTROS DE RMN ^1H (400 MHz) (MEIO), ^{13}C E DEPT-135 (200 MHz) (INFERIOR), PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ EM SOLUÇÃO DE CD_3CN



O sinal em 5,18 ppm (s) é atribuído aos hidrogênios metilênicos [75]. Quando confrontado esse sinal ao correspondente no complexo precursor $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ (4,78 ppm), é observado um deslocamento de 0,4 ppm para região de maior deslocamento químico. Este comportamento se deve à coordenação do terceiro íon metálico de Ru^{2+} no complexo precursor $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, o que resulta em deslocamento de densidade eletrônica do agregado $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ para esse íon, implicando em um efeito de desblindagem dos núcleos de hidrogênio em sua vizinhança, similar ao que foi observado na comparação entre o complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e o ligante precursor L^{A} . Por sua vez, quando comparado esse sinal com o seu equivalente no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, é observado que o número de sinais associados a esses núcleos, bem como as multiplicidades desses, se diferem entre si. Isso se deve pelo fato que, no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, é observado um acoplamento geminal entre os hidrogênios metilênicos, devido a rigidez do ligante L^{A} quando coordenado ao íon metálico de Ru^{2+} , o que não ocorre no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, uma vez que o sinal registrado se apresenta como simpleto. Portanto,

pode-se concluir que no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ a porção metilênica possui maior grau de liberdade de movimentação, o que torna os seus hidrogênios equivalentes.

Ademais, o sinal referente aos hidrogênios amínicos não foram identificáveis. Tendo em vista o que foi observado no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, em que, quando ocorre a coordenação do íon metálico ao ligante precursor L^{A} , o sinal dos seus hidrogênios amínicos sofre um deslocamento significativo para a região de maior deslocamento químico, mesclando-se entre os sinais de hidrogênios aromáticos, espera-se comportamento similar para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$. Todavia, como a região em questão para este composto apresenta-se complexa, a identificação do sinal referente aos hidrogênios amínicos torna-se difícil.

Por fim, os sinais na região abaixo de 3,0 ppm não pertencem a molécula, sendo esses sinais atribuídos a moléculas de solventes acetonitrila (1,94 ppm) e água (2,33 ppm) residuais [76].

Com relação a análise de RMN ^{13}C foram identificados 18 sinais situados na região entre 115 e 160 ppm, característica para carbonos em sistemas aromáticos [75], e 1 sinal em 57 ppm, sendo esse resultado condizente com o esperado para a molécula almejada. Os sinais situados em 118 e 1 ppm são atribuídos aos núcleos de carbono de moléculas de acetonitrila residuais [76].

Dentre os 18 sinais observados, 5 são mais intensos e podem ser identificados em 124, 128, 138, 152 e 157 ppm, sendo este último ausente no espectro de DEPT135. Todos os sinais foram atribuídos aos carbonos pertencentes aos ligantes bpy, sendo o sinal em 157 ppm referente aos carbonos que realizam a ponte entre os anéis piridínicos nos ligantes bpy [75].

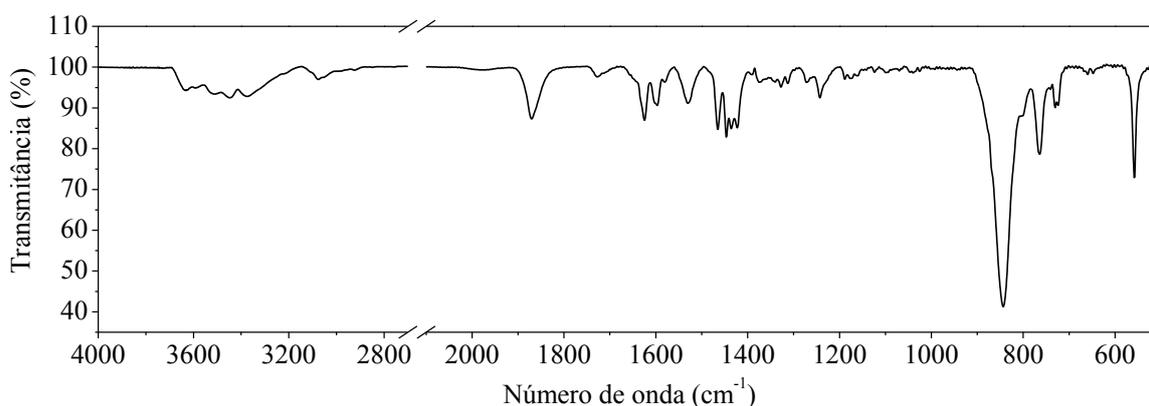
Os demais sinais presentes nessa região são atribuídos aos carbonos presentes na estrutura do ligante L^{P} , os quais possuem uma intensidade relativa menor se comparados aos sinais pertinentes aos carbonos dos ligantes bpy, devido, principalmente, a proporção estequiométrica entre os ligantes L^{P} e bpy, a qual é de 1 para 4, respectivamente.

O único sinal fora da região de carbonos aromáticos, em 57 ppm, foi atribuído aos carbonos metilênicos do ligante L^{P} , uma vez que no espectro de DEPT-135 o sinal referente a este carbono se apresenta em fase contrária aos demais, característico de carbonos secundários [75]. Esse sinal encontra-se deslocado em 9 ppm para região de maior deslocamento químico, quando comparado ao complexo precursor $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ (48 ppm) [53], sendo esse comportamento resultado da transferência de densidade eletrônica do agregado $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ para o íon metálico de Ru^{2+} central, o qual tornar os núcleos de carbono da sua vizinhança mais desblindados.

3.2.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Na Figura 31 e 32 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho médio e afastado, para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, respectivamente. As atribuições tentativas das bandas de absorção, apresentadas na Tabela 8, foram realizadas com base na literatura [75,87,88].

FIGURA 31 - ESPECTRO FTIR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$



Nos espectros apresentados, é possível identificar sinais os quais podem ser atribuídos à porção orgânica oriunda do complexo precursor $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, ao ligante NO^+ , aos ligantes Cl^- , além dos sinais referentes aos contra-íons PF_6^- , o que torna a análise condizente com a molécula almejada.

Na Figura 33 é apresentado um comparativo entre os sinais referentes aos modos vibracionais $\nu(\text{NO}^+)$ e $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$ dos complexos $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e RuNO . Tal comparação torna-se interessante para avaliar as diferentes contribuições de cada ligante sobre a densidade eletrônica do íon metálico de Ru^{2+} central.

Com relação ao modo vibracional $\nu(\text{NO}^+)$, o sinal observado para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ situa-se em 1870 cm^{-1} . Esse se encontra deslocado em 24 cm^{-1} para menores valores de número de onda, quando comparado ao complexo precursor RuNO (1894 cm^{-1}), e em 17 cm^{-1}

FIGURA 32 - ESPECTRO FTIR-ATR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO AFASTADO PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

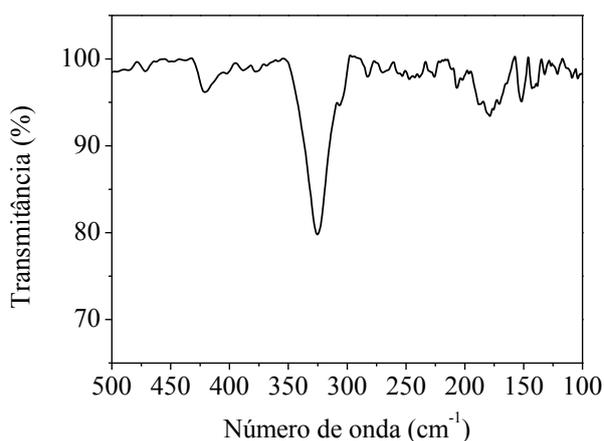
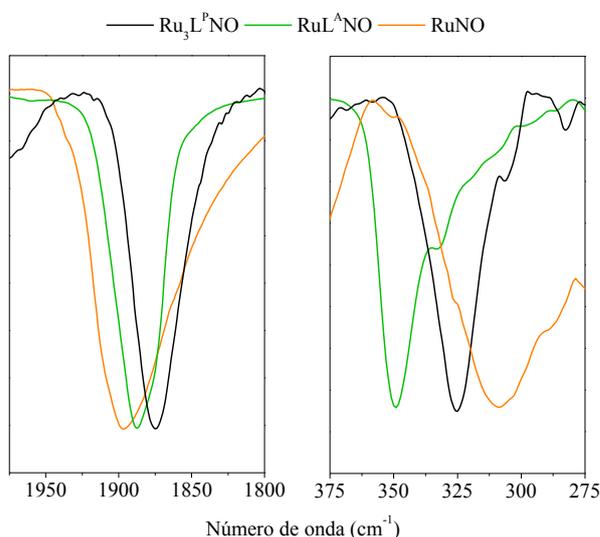


TABELA 5 - ATRIBUIÇÕES TENTATIVA DOS SINAIS APRESENTADOS NOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO MÉDIO E AFASTADO REGISTRADO PARA O COMPLEXO

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição Tentativa
3638 – 3274	$\nu(\text{N-H})$
3075	$\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ $\nu(\text{C-H})_{\text{metilênicos}}$
1870	$\nu(\text{NO}^+)$
1624 – 1421	$\nu(\text{C=N})_{\text{aromático}}$ $\nu(\text{C=C})_{\text{aromático}}$
1330 – 1312	$\nu(\text{C-N})_{\text{aromático}}$
1279 – 1159	$\delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$
844 (1° Harmônico) 1726 (2° Harmônico)	$\nu(\text{P-F})$
802 – 723	$\pi(\text{C-H})_{\text{aromático}}$
661 e 647	$\pi(\text{C=C})_{\text{aromático}}$
556	$\delta(\text{F-P-F})$
420	$\nu(\text{Ru-N})$
325 e 306	$\nu(\text{Ru-Cl})$

FIGURA 33 - COMPARAÇÃO DOS SINAIS REFERENTES AOS MODOS VIBACIONAIS $\nu(\text{NO}^+)$ (ESQUERDA) E $\nu(\text{Ru-Cl})$ (DIREITA) PARA OS COMPLEXOS RuNO, RuL^ANO E Ru₃L^PNO



para menores valores de número de onda, quando comparado ao complexo RuL^ANO (1887 cm⁻¹). Esse comportamento indica que dentre os três complexos, o composto Ru₃L^PNO é o que possui a ligação $\{\text{N}\equiv\text{O}\}^+$ mais enfraquecida, indicando que a retrodoação da ligação Ru-N(NO) no complexo Ru₃L^PNO é a mais intensa, visto que a diminuição da energia de vibração da ligação $\{\text{N}\equiv\text{O}\}^+$ é reflexo do aumento de doação de densidade eletrônica do íon metálico de Ru²⁺ central para o orbital π^* do ligante NO⁺, o que fortalece a ligação Ru-N(NO).

Sobre o modo vibracional $\nu(\text{Ru-Cl})$, o complexo Ru₃L^PNO apresenta um sinal em 325 cm⁻¹. Esse sinal se encontra deslocado em 18 cm⁻¹ para maiores valores de número de onda, quando comparado ao complexo precursor RuNO (307 cm⁻¹), e em 24 cm⁻¹ para menores valores de número de onda, quando comparado ao complexo RuL^ANO (349 cm⁻¹). Esse comportamento está associado a força da ligação Ru-Cl nesses complexos, em que está associado a ação π doadora dos ligantes Cl⁻. Assim, o complexo Ru₃L^PNO, apresenta a ligação Ru-Cl mais forte quando comparado ao complexo RuNO, porém mais fraca quando comparado ao complexo RuL^ANO.

Diante do exposto, pode-se concluir que o íon metálico Ru²⁺ no complexo RuL^ANO está em um ambiente

químico mais eletrodeficiente que o íon metálico Ru^{2+} central no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, uma vez que este último complexo possui os menores valores de número de onda para os modos vibracionais $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$ e $\nu(\text{NO}^+)$ dentre os dois, o que significa que íon metálico Ru^{2+} central no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ recebe menos densidade eletrônica por parte dos ligantes Cl^- e é o que mais doa densidade eletrônica para o ligante NO^+ , ao contrário do íon metálico Ru^{2+} no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. Assim, entende-se que os *synthons* $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{+2}$ no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ têm como efeito líquido o aumento da densidade eletrônica em torno do íon metálico Ru^{2+} central, uma vez que a principal diferença estrutural entre os complexos $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ e $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ está na presença ou não desses *synthons*.

3.2.5 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Na Figura 34 é apresentado o espectro de absorção na região do UV-Vis para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, juntamente com os espectros dos compostos $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$, todos em solução de ACN, em concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de comprimento de onda de absorção máxima, juntamente com a absorptividade molar correspondente, são apresentados na Tabela 9. As atribuições tentativas das bandas de absorção foram realizadas com base na literatura [53].

Inicialmente, é notável que o perfil espectral dos complexos $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$ são semelhantes entre si. Além disso, os valores de absorptividade molar das bandas apresentadas pelos complexos $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ e $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ também são próximos entre si, sendo esses aproximadamente o dobro dos valores apresentados pelo complexo

FIGURA 34 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO UV-VIS PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ E $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$, EM SOLUÇÃO DE ACN DE CONCENTRAÇÃO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

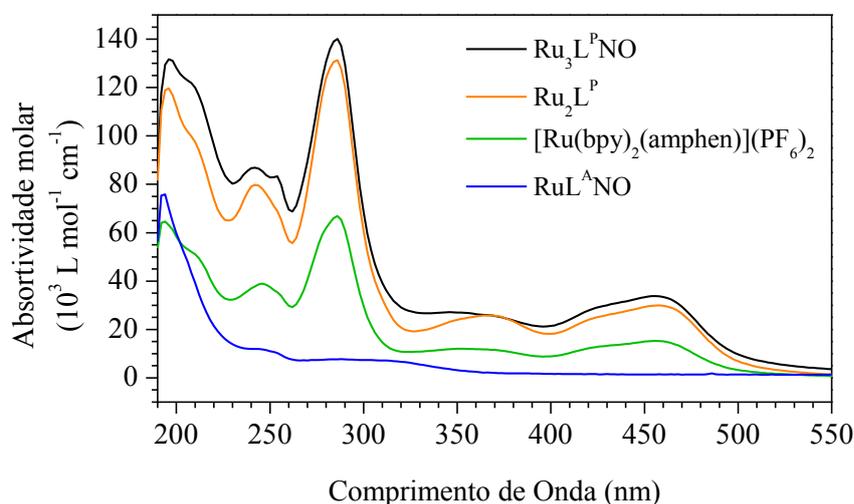


TABELA 6 - COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA, EM nm, E ABSORTIVIDADE MOLAR, EM PARENTESSES, EXPRESSOS COMO $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, PARA OS COMPOSTOS $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$, $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$ E RuL^{ANO}

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$	$\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$	$\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$	RuL^{ANO}
194 (64)	196 (119)	196 (131)	194 (75)
206 (52)	206 (101)	206 (122)	---
246 (38)	242 (79)	242 (86)	244 (12)
---	254 (68)	254 (83)	---
286 (67)	286 (131)	286 (140)	288 (7)
---	---	---	312 (7)
352 (12)	---	350 (27)	---
---	368 (25)	---	---
426 (12)	426 (25)	426 (29)	---
458 (15)	458 (30)	456 (33)	---

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$. Esse comportamento se dá pelo fato que os complexos $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$ e $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ apresentam em sua estrutura duas unidades idênticas ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$, logo, espera-se que os perfis espectrais sejam semelhantes entre si, com valores de absorvidade molar proporcionais ao número de unidades $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$ presentes em cada complexo.

As bandas em 458 e 426 nm, presentes nos três complexos citados anteriormente, estão associadas à transição eletrônica MLCT d Ru^{II} (periféricos) $\rightarrow \pi^*$ bpy + phen e ao seu correspondente vibrônico, respectivamente. Essas transições eletrônicas são classicamente descritas para complexos de rutênio(II) polipiridínico, como para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [12], sendo que no caso desses complexos a porção 1,10-fenantrolina não sofre distinção eletrônica dos ligantes 2,2'-bipiridina, contribuindo na composição do orbital LUMO envolvido na transição eletrônica.

As bandas em 196, 206, 242, 254 e 286 nm, todas na região do UV, são comuns para os complexos $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$, $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$. Por se tratar a uma região de alta energia, normalmente associada a transições eletrônicas internas de ligantes orgânicos,

espera-se que essas transições eletrônicas envolvam orbitais moleculares centrados nos ligantes bpy e porção phen, que são porções comuns a esses três complexos.

Além disso, observa-se que o complexo $RuL^A NO$ também apresenta bandas de absorção nas regiões de 190, 240 e 280 nm, comum ao complexo $Ru_3L^P NO$, porém em menor intensidade, as quais foram atribuídas a transições eletrônicas internas do ligante L^A . Assim, espera-se que as bandas em 196, 242 e 286 nm, no complexo $Ru_3L^P NO$, possuam contribuições de transições eletrônicas envolvendo orbitais moleculares centrados na porção 2,6-dimetilamina-piridina, o qual é comum aos ligantes L^A e L^P .

A respeito da banda em 350 nm, presente somente para o complexo $Ru_3L^P NO$, espera-se que essa esteja associado a um deslocamento da banda em 368 nm presente no complexo Ru_2L^P , que está associada a uma transição eletrônica interna das unidades bpy e phen. Esse deslocamento, para região de maior energia (menor comprimento de onda), é condizente com uma estabilização do estado fundamental do sistema após a coordenação do terceiro centro metálico à unidade Ru_2L^P .

Por fim, não foi possível associar nenhuma banda de absorção com uma possível transição eletrônica do tipo MLCT $Ru^{2+} \rightarrow NO^+$. Diante disso, o estudo de cálculos teóricos quânticos do complexo $Ru_3L^P NO$ torna-se uma ferramenta importante para uma melhor compreensão de seu espectro eletrônico.

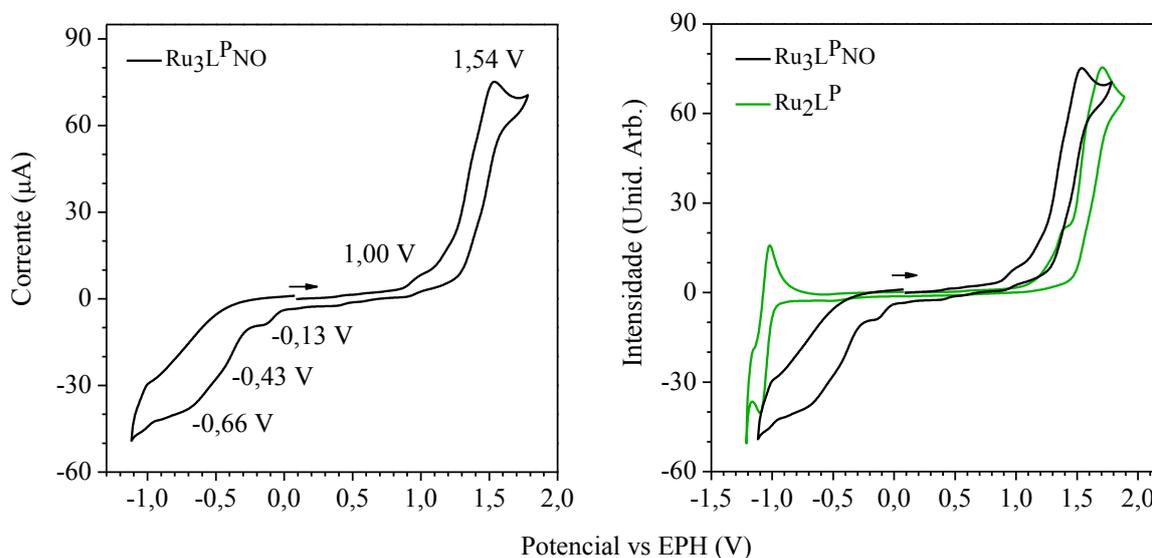
TABELA 7 - ATRIBUIÇÕES TENTATIVA DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS ENVOLVIDAS EM CADA BANDA APRESENTADA NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DO COMPLEXO

Ru ₃ L ^P NO	
λ (nm)	Transição Eletrônica
194, 242 e 286	$\pi \rightarrow \pi^* + n \rightarrow \pi^*$ (bpy + phen + {py(CH ₂ NH) ₂ })
206, 254 e 350	$\pi \rightarrow \pi^* + n \rightarrow \pi^*$ (bpy + phen)
426 e 456	MLCT Ru^{2+} (periféricos) \rightarrow bpy + phen

3.2.7. Perfil eletroquímico

O voltamograma registrado para o complexo $Ru_3L^P NO$ está apresentado na Figura 35. Nesse, são identificados processos, anódicos e catódicos, todos irreversíveis quimicamente. Na região de potencial entre 0,80 e 1,75 V é identificado um processo anódico, com máximo de corrente em 1,54 V, atribuído à oxidação dos íons Ru^{2+} periféricos, juntamente com à oxidação do ligante L^P . Na região de potencial entre 0,00 e -0,90 V são identificados 3 processos catódicos, em -0,66 V, atribuído à redução do ligante NO^+ no complexo $Ru_3L^P NO$, e em -0,43 e -0,13 V, atribuído à redução do ligante NO^+ em espécies do tipo

FIGURA 35 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS COMPLEXOS $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ E $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, EM SOLUÇÃO DE ACN, TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) COMO ELETRÓLITO SUPORTE, FIO DE PRATA COMO PSEUDO-REFERÊNCIA, ELETRODO DE PLATINA COMO ELETRODO DE TRABALHO E FIO DE PLATINA COMO CONTRA ELETRODO. VELOCIDADE DE VARREDURA: 100 mV s^{-1}



$[\text{Ru}(\text{ACN})_x\text{Cl}_{2-x}(\text{NO}^+)(\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}})]^{5+x}$. As atribuições tentativas encontram-se resumidas na Tabela 11.

O sinal de pico anódico em $1,54 \text{ V}$, atribuído para a oxidação $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ dos íons periféricos apresenta suporte no cálculo de potencial para esse processo no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, a partir do parâmetro eletroquímico de Lever ($1,55 \text{ V}$, Quadro 2), sendo os valores experimental e teórico praticamente coincidentes. Além disso, ao analisar o voltamograma do complexo precursor $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ (Figura 35, linha verde) é possível notar a presença de um processo anódico de potencial de pico igual a $1,71 \text{ V}$, o qual é atribuído ao processo de oxidação $\text{Ru}^{(2+/3+)}$, o que reforça a atribuição realizada para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$.

Um comportamento interessante com relação ao processo de oxidação $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ dos íons de Ru^{2+} periféricos é o fato que esse envolve um único sinal com valor de corrente muito elevado em relação aos demais sinais. Esse comportamento é um indicativo que os dois íons de Ru^{2+} periféricos sofrem o processo de oxidação simultaneamente, e, por tanto, não existe uma comunicação eletrônica significativa entre os íons metálicos. Também se

TABELA 8 - VALORES DE POTENCIAIS DE PICO ANÓDICO E CATÓDICO (EM V), EXPERIMENTAIS E A PARTIR DO PARAMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER, PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

Experimental	Calculado	Atribuição
1,54	1,55	$\text{Ru}^{(2+/3+)}$ (íons periféricos)
1,00	---	$\text{L}^{\text{P}} (0/+)$
-0,13	---	---
-0,43	---	---
-0,66	-0,03	$\text{NO}^{(+/0)}$

QUADRO 2 - CÁLCULO DOS POTÊNCIAL DE PICO ANÓDICO $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ PARA OS ÍONS DE Ru^{2+} PERIFÉRICOS, A PARTIR DO PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER, PARA O COMPLEXO

$\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

$$\begin{aligned}
 E &= 0,97[\Sigma E_L] + 0,04 \\
 E &= 0,97[4E_L(\text{bpy}) + 2E_L(\text{phen})] + 0,04 \\
 E &= 0,97[4(0,259) + 2(0,26)] + 0,04 \\
 E &= 0,97(1,556) + 0,04 \\
 E &= + 1,55 \text{ V}
 \end{aligned}$$

observa que o processo de oxidação dos íons periféricos é irreversível quimicamente, o que deve estar associado a uma inércia termodinâmica no processo de transferência de elétron, visto que os íons periféricos estão fortemente ligados às porções bpy e phen, as quais estabilizam o estado de oxidação 2+.

O sinal de pico anódico em 1,00 V, o qual apresenta uma intensidade corrente baixa, pode ser atribuído a um processo de oxidação centrado no ligante L^{P} . Essa atribuição foi realizada devido ao fato que o ligante L^{A} , que é estruturalmente semelhante ao ligante L^{P} , apresenta um conjunto de processos anódicos em potenciais na faixa de 0,9 e 1,6 V, os quais ainda se fazem presente no voltamograma do complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$, logo, é esperado um comportamento semelhante para o ligante L^{P} e o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$. Importante destacar que não foi possível realizar a análise de voltametria cíclica para o ligante L^{P} nas condições utilizadas neste trabalho, visto que este se apresentou insolúvel em acetonitrila.

Com relação aos processos catódicos, o sinal em -0,66 V foi atribuído ao processo de redução $\text{NO}^{(+/0)}$ no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, enquanto os sinais em -0,43 e -0,13 V foram atribuídos ao mesmo processo de redução, mas dessa vez em espécies do tipo $[\text{Ru}(\text{ACN})_x\text{Cl}_{2-x}(\text{NO}^+)(\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}})]$, que são originados a partir de reações de substituição dos ligantes Cl^- por moléculas de ACN, no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$. Essas atribuições são plausíveis uma vez que a diferença de potencial entre os processos é pequena, o que pode estar associado a ocorrência de um processo de mesma natureza em diferentes espécies químicas. Espera-se que o processo redução $\text{NO}^{(+/0)}$ no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ seja mais negativo que o mesmo processo nos produtos de substituição, uma vez que a troca dos ligantes Cl^- da esfera de coordenação do íon Ru^{2+} central por moléculas de ACN implica em um deslocamento de potencial para valores mais positivos, visto que a contribuição esperada para o ligante ACN ($E_L = 0,34 \text{ V}$) é mais positiva quando comparado ao ligante Cl^- ($E_{L(\text{Cl}^-)} = -0,24 \text{ V}$) [63].

Quando comparado o valor registrado para o processo de redução $\text{NO}^{(+/0)}$ no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ com aquele obtido a partir do parâmetro eletroquímico de Lever

(-0,03 V, Quadro 3), é observado um deslocamento de 0,63 V para região de potenciais mais negativos. Essa discrepância dos valores pode indicar uma forte interação entre o ligante NO^+ e o íon metálico Ru^{2+} central, o que resulta em um desvio de comportamento previsto pelo parâmetro, assim como é indicado pela literatura [63].

QUADRO 3 - CÁLCULO DO POTENCIAL DE PICO CATÓDICO $\text{NO}^{(+0)}$, A PARTIR DO PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER, PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

$$E = 0,62[\Sigma E_L] - 0,06$$

$$E = 0,62[2E_L(\text{Cl}^-) + 2E_L(\text{aminas}) + E_L(\text{py})] - 0,06$$

$$E = 0,62[2(-0,24) + 2(0,14) + 0,25] - 0,06$$

$$E = 0,62(0,05) - 0,06$$

$$E = - 0,03 \text{ V}$$

Quando comparado os valores de potencial de pico catódico $\text{NO}^{(+0)}$ entre as espécies $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ e $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ (Tabela 12), observa-se que o processo de redução é mais espontâneo para a espécie trinuclear. Esse comportamento, por sua vez, se apresenta contraditório com a espectroscopia FTIR, em que sugere no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ uma retrodoação da ligação $\text{Ru}-\text{N}(\text{NO})$ mais intensa que no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. Essa intensificação da retroação deveria, a princípio, tornar o ligante NO^+ menos eletrodeficiente, o que exigira potenciais mais negativos para que a sua redução ocorra, e, por outro lado, estabilizar o estado de oxidação $2+$ do íon de rutênio, o que torna o processo de oxidação menos espontâneo, ocorrendo em potenciais mais positivos.

A aparente discordância entre os valores de potenciais de pico catódico $\text{NO}^{(+0)}$ demonstram a dificuldade de uma atribuição definitiva dos sinais observados, que têm potenciais muito próximos entre si. Somado a isso, destacam-se as prováveis etapas de troca de ligantes com moléculas do solvente, que geram equilíbrios simultâneos entre várias espécies químicas, além da dificuldade intrínseca do método de Lever [63,64] para a previsão dos potenciais de ligantes eletroativos, como o ligante NO^+ .

3.2.6 Estudo de cálculos teóricos quânticos

Cálculos teóricos quânticos para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ foram realizados visando obter informações quanto as possíveis conformações geométricas adotadas pelo complexo, bem como também sua estrutura eletrônica e energia.

TABELA 9 - VALORES DE POTENCIAIS DE PICO ANÓDICO E CATÓDICO (EM V), REGISTRADOS PARA OS COMPLEXOS $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$ E $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, TODOS EM SOLUÇÃO DE ACN, TBAPF_6 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) COMO ELETRÓLITO SUPORTE, FIO DE PRATA COMO PSEUDO-REFERÊNCIA, ELETRODO DE PLATINA COMO ELETRODO DE TRABALHO E FIO DE PLATINA COMO CONTRA-ELETRODO. VELOCIDADE DE VARREDURA: 100 mV s^{-1}

$\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$	$\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$	$\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$
---	---	1,71 ^a
1,54 ^a	1,57	---
---	---	1,39
---	1,22	---
1,00	---	---
-0,13	---	---
-0,43	-0,43	---
-0,66 ^b	---	---
---	-0,79 ^b	---
---	---	-1,10 (E^{red}) ^c
---	---	-1,02 (E^{ox})

^a $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ (periférico); ^b $\text{NO}^{(+/0)}$; ^c $\text{bpy}^{(0/-)}$

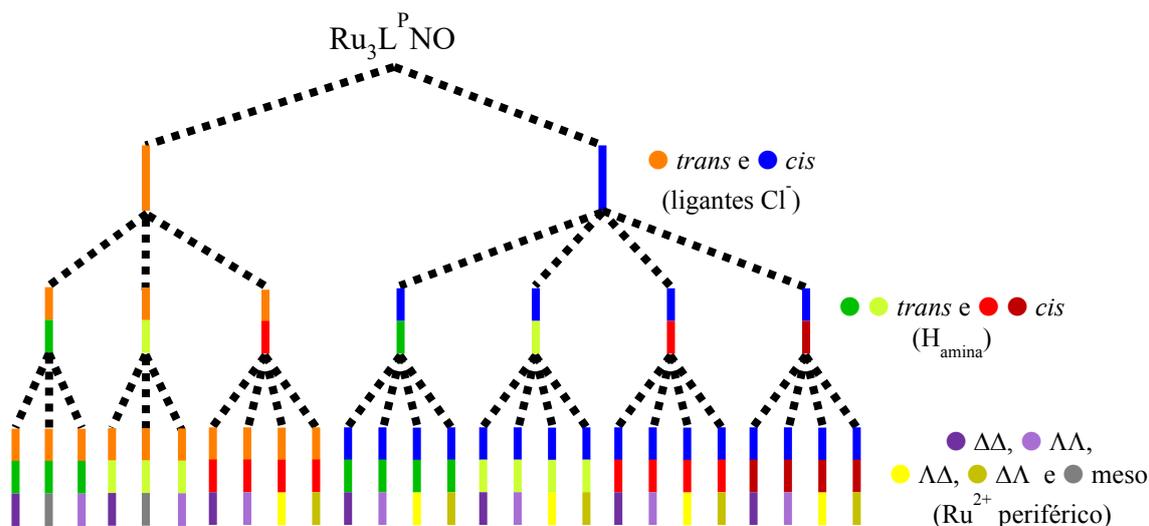
Inicialmente, para realizar a primeira etapa desse estudo é necessário determinar quais são os isômeros possíveis que o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ pode assumir. Dessa forma, ao analisar a estrutura do complexo, é notável a possibilidade dos ligantes Cl^- e NO^+ assumirem diferentes modos de ligação com o íon metálico Ru^{2+} central; que os hidrogênios amínicos (H_{amina}) podem se situar em lados opostos da molécula, ou não (sendo essas configurações denominadas como *trans*^H e *cis*^H); além do fato que o modo de coordenação dos ligantes bpy dos íons metálicos Ru^{2+} periféricos dão origem a diferentes isômeros ópticos. Realizando todas as combinações possíveis entre essas entidades (esquematizado na Figura 36), são esperados um total de 26 isômeros para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$.

Todavia, este estudo tem como foco o íon Ru^{2+} central, uma vez que a fotolabilização de NO se dá a partir deste,

enquanto os íons Ru^{2+} periféricos podem, eventualmente, servir de apoio para tal processo. Desse modo, a primeira etapa do cálculo relaciona-se em identificar qual é a geometria mais provável para o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ com relação ao íon metálico Ru^{2+} central, visto que as análises realizadas não mostram evidências concretas da configuração geométrica deste íon.

Tendo isso em mente, foi determinado que para este estudo as unidades periféricas $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$ devem assumir configurações geométricas fixas, o que reduz o número de isômeros de 26 para 5, sendo estes representados na Figura 37. Dentre os 5, dois são oriundos da combinação entre a conformação *trans* dos ligantes Cl^- com os confôrmeros dos H_{amina} (denominados *trans-trans*^H e *trans-cis*^H), e os outros três da combinação entre a conformação *cis* dos ligantes Cl^- com os confôrmeros dos H_{amina} (denominados *cis-trans*^H, *cis-cis*^{H(Cl)}} e *cis-cis*^{H(NO)}}, em que o sobrescrito ^(Cl) e ^(NO) faz referência ao ligante mais próximo dos H_{amina}). Vale ressaltar que a conformação *trans*^H trata-se de uma conformação

FIGURA 36 - ESQUEMA REPRESENTATIVO INDICANDO OS POSSÍVEIS ISÔMEROS PARA O COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$



quiral, o que mudaria o número de isômeros de 5 para 7, contudo, essas conformações não modificam a estrutura eletrônica do complexo, e, desse modo, elas foram tratadas como equivalentes.

Uma vez estabelecido quais os isômeros serão avaliados no estudo, deu-se início a etapa de otimização de geometria molecular de cada um. Até o momento da escrita deste documento 4 geometrias foram otimizadas, sendo elas os isômeros *trans-cis*^H, *cis-trans*^H, *cis-cis*^{H(Cl)} e *cis-cis*^{H(NO)}, apresentadas nas Figura 38 e 39.

FIGURA 37 - REPRESENTAÇÕES DAS GEOMETRIAS DOS 5 ISÔMEROS AVALIADOS NO ESTUDO DE CÁLCULO TEÓRICO QUÂNTICO DO COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

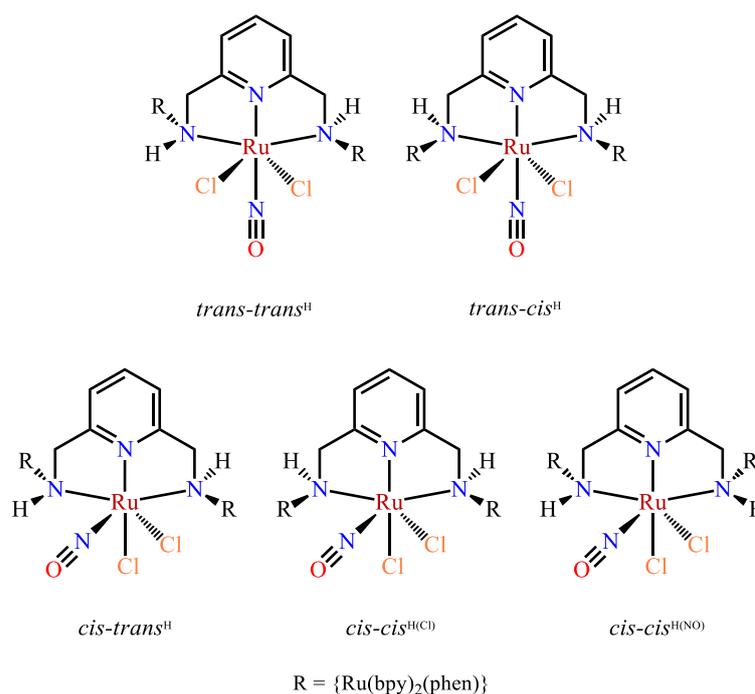


FIGURA 38 - IMAGEM DAS GEOMETRIAS OTIMIZADAS, ACOMPANHADAS DAS VISÕES SUPERIORES, INFERIORES, FRONTAIS E LONGITUDINAIS DO ÍON DE Ru^{2+} CENTRAL, PARA OS ISÔMEROS $\text{trans-cis}^{\text{H}}$ - E $\text{cis-trans}^{\text{H}}$ - $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$.

● H; ● C; ● N; ● O; ● Cl; ● Ru^{2+}

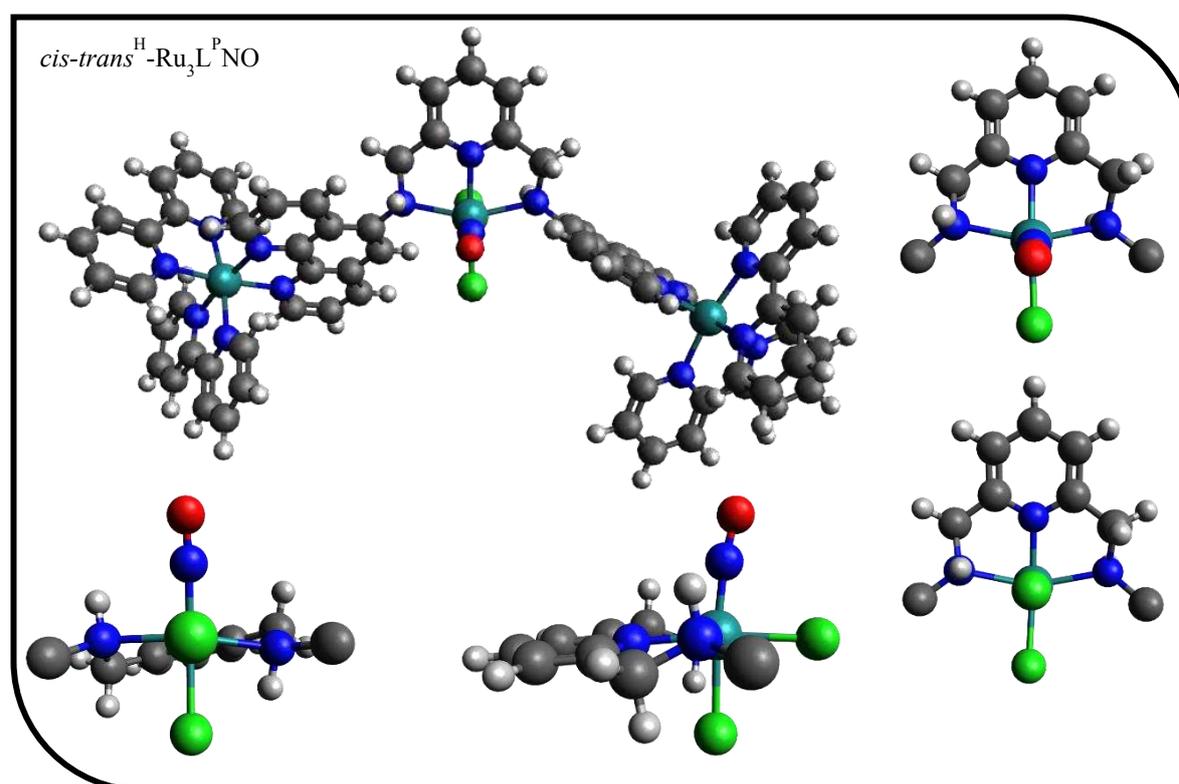
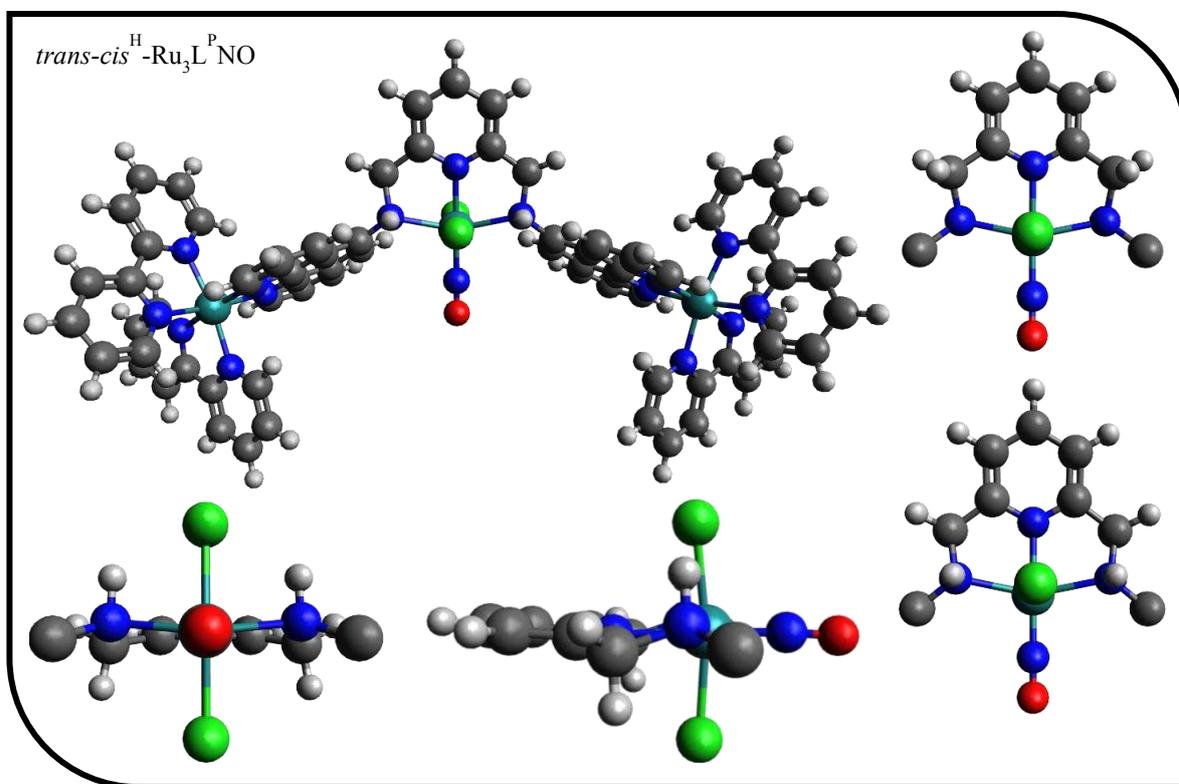
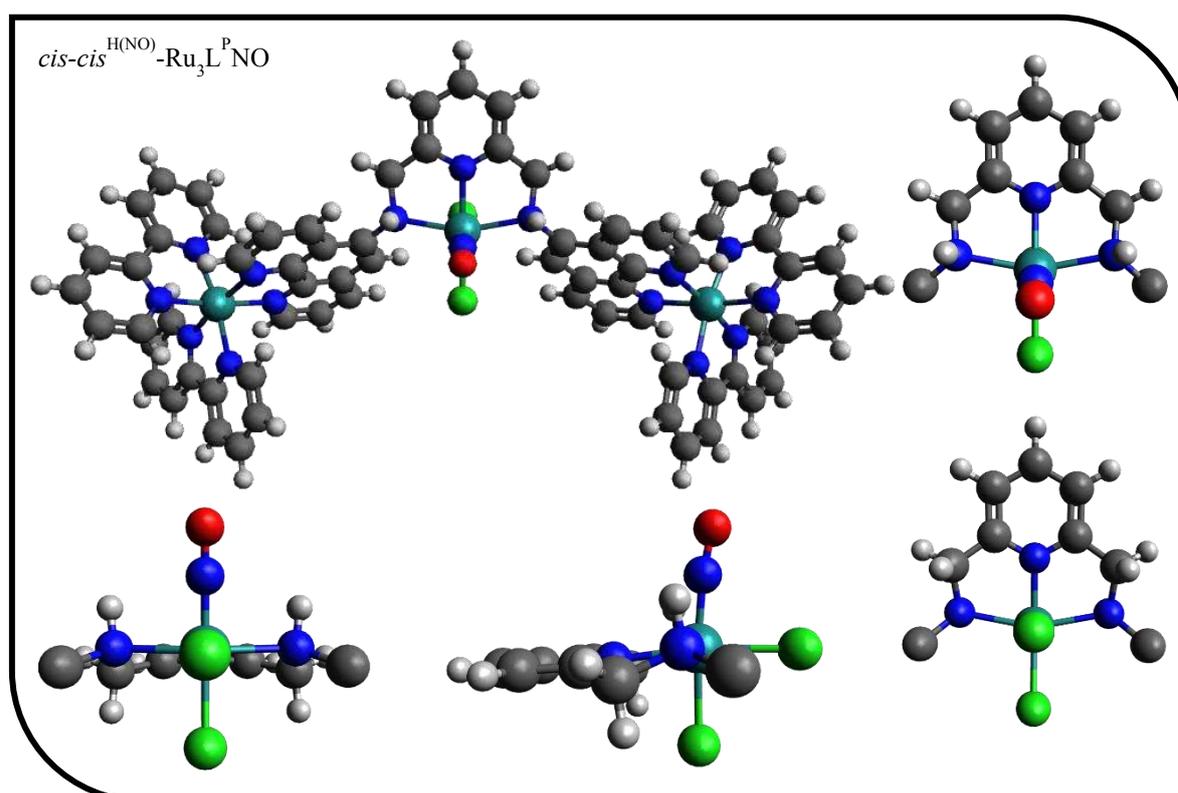
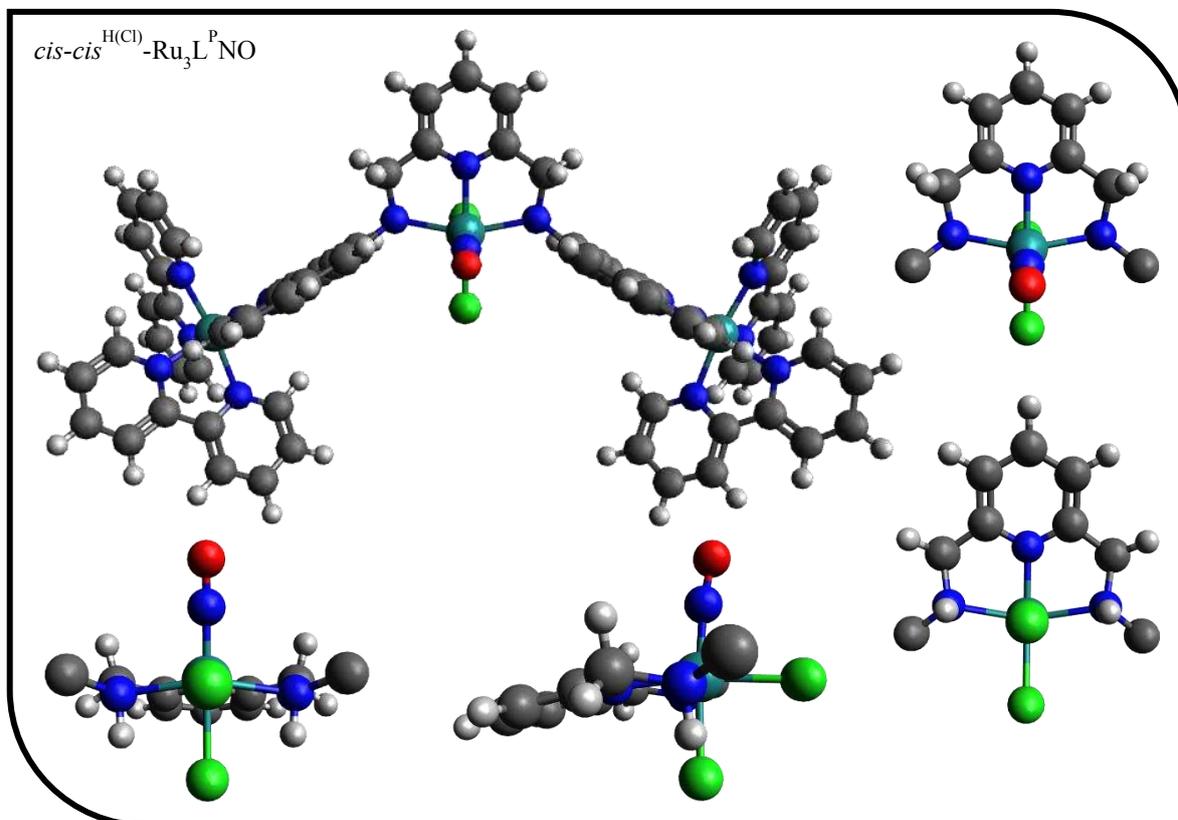


FIGURA 39 - IMAGEM DAS GEOMETRIAS OTIMIZADAS, ACOMPANHADAS DAS VISÕES SUPERIOR, INFERIOR, FRONTAL E LONGITUDINAL DO ÍON DE Ru^{2+} CENTRAL, PARA OS ISÔMEROS $\text{cis-cis}^{\text{H}(\text{Cl})}$ E $\text{cis-cis}^{\text{H}(\text{NO})}$ - $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$.

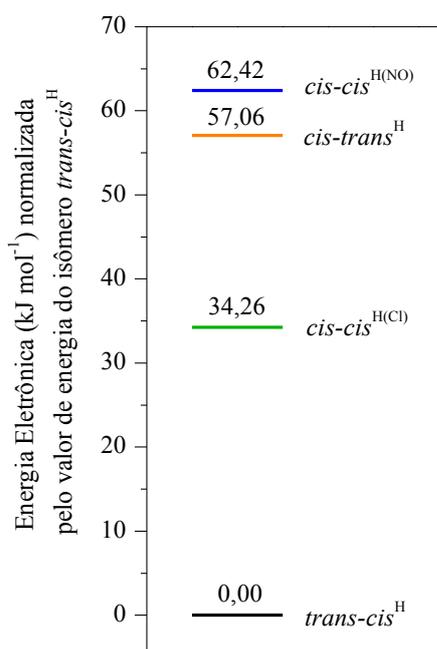
● H; ● C; ● N; ● O; ● Cl; ● Ru^{2+}



Na Figura 40 são apresentados os valores de energia eletrônica calculadas para as geometrias otimizadas de cada isômero. Dentre esses, o isômero *trans-cis*^H possui o menor valor de energia eletrônica, em seguida aparece o isômero *cis-cis*^{H(Cl)}, com um salto de energia de 34,26 kJ mol⁻¹, depois o isômero *cis-trans*^H, com 57,06 kJ mol⁻¹ acima do isômero *trans-cis*^H e 22,80 kJ mol⁻¹ acima do isômero *cis-cis*^{H(Cl)}, e por fim, aparece o isômero *cis-cis*^{H(NO)} como o isômero de maior energia eletrônica, possuindo energia 62,42 kJ mol⁻¹ acima do isômero *trans-cis*^H, 28,16 kJ mol⁻¹ acima do isômero *cis-cis*^{H(Cl)} e 5,36 kJ mol⁻¹ acima do isômero *cis-trans*^H.

É possível traçar uma relação entre os saltos energéticos envolvendo os isômeros, dois a dois, com as diferenças de estrutura geométrica entre esses, o que gera pistas sobre quais fatores estão envolvidos na escala energética observada. Seguindo esse raciocínio, o primeiro salto, sendo esse o mais energético e que abrange os isômeros *trans-cis*^H e *cis-cis*^{H(Cl)}, envolve a mudança de configuração do ligante Cl⁻. Por sua vez o segundo salto, que abrange os isômeros *cis-cis*^{H(Cl)} e *cis-trans*^H, envolve a mudança de posicionamento de um dos H_{amina} para próximo do ligante NO⁺. Por fim o terceiro salto, de menor energia e que abrange os isômeros *cis-trans*^H e *cis-cis*^{H(NO)}, envolve a mudança de posicionamento do segundo H_{amina} para próximo do ligante NO⁺. Essa tendência, à primeira vista, mostrou-se contrária ao que é comumente observado na literatura, em que complexos de rutênio(II) nitrosil que possuem ligantes doadores (π e σ), como o Cl⁻, posicionado *trans* ao ligante NO⁺

FIGURA 40 - ESCALA DE ENERGIA ELETRÔNICA DOS ISÔMEROS DO COMPLEXO Ru₃L^PNO



são preferenciais, devido à influência *trans* proporcionada por essa geometria [34,38,47]. Contudo, o fato do isômero *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO ser o isômero de menor energia eletrônica é condizente com a estrutura cristalina do complexo RuL^ANO, o qual ambos possuem ambiente químico em torno do íon de Ru²⁺ similares entre si e apresentam a porção py *trans* ao ligante NO⁺.

Na Tabela 13 são apresentados os valores de distância e ângulo de ligação para as geometrias otimizadas dos isômeros *trans-cis*^H, *cis-trans*^H, *cis-cis*^{H(Cl)} e *cis-cis*^{H(NO)}-Ru₃L^PNO.

Primeiramente, quando comparado os diferentes tipos de ligações em um mesmo isômero, as quatro geometrias apresentaram o mesmo padrão de

TABELA 13 - DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DAS LIGAÇÕES ENVOLVENDO O ÍON METÁLICO DE Ru²⁺ CENTRAL E LIGANTE NO⁺, DAS GEOMETRIAS OTIMIZADOS PARA OS ISÔMEROS DO COMPLEXO Ru₃L^pNO

DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO (Å)				
Ligação	<i>trans-cis</i> ^H	<i>cis-cis</i> ^{H(Cl)}	<i>cis-trans</i> ^H	<i>cis-cis</i> ^{H(NO)}
N≡O	1,143	1,148	1,149	1,149
Ru-N _(NO)	1,781	1,771	1,774	1,780
Ru-N _(py)	2,069	2,058	2,062	2,056
Ru-N _(amina)	2,221	2,231	2,235 ^c 2,269 ^d	2,265
Ru-Cl	2,425 2,434 ^c	2,399 ^a 2,416 ^b	2,379 ^a 2,422 ^b	2,364 ^a 2,422 ^b
N _(amina) -H	1,023	1,022	1,026 ^c 1,021 ^d	1,020
H _(amina) ·····Cl	2,453	2,373	2,325	---
H _(amina) ·····N _(NO)	---	---	2,652	2,549
ÂNGULO DE LIGAÇÕES (°)				
Ligações	<i>trans-cis</i> ^H	<i>cis-cis</i> ^{H(Cl)}	<i>cis-trans</i> ^H	<i>cis-cis</i> ^{H(NO)}
O≡N-Ru	177,011	173,180	172,032	172,550
N _(NO) -Ru-N _(amina)	101,532	98,965 98,970	98,888 ^c 92,300 ^d	89,763 89,754
N _(NO) -Ru-Cl	92,925 95,899 ^c	87,738 ^b	86,295 ^b 82,121 ^{a c}	86,519 ^b 91,100 ^a
N _(amina) -Ru-Cl	94,800 83,451 ^c	81,750 ^a 98,8834 ^b	88,752 ^{a d} 98,818 ^{b c} 103,160 ^{b d}	100,492 ^b 100,500 ^b
N _(py) -Ru-Cl	84,681 86,494 ^c	84,476 ^a	84,574 ^a	82,643 ^a
N _(py) -Ru-N _(amina)	78,707	80,012	77,986 ^c 78,992 ^d	79,754 79,757
Ru-N _(amina) -H	93,959	93,130	89,449 ^c 99,884 ^d	98,942
N _(NO) -Ru-N _(py)	---	100,112	100,854	102,063
Cl-Ru-Cl	---	87,674	88,279	88,775

^a Cl⁻ posicionado *trans* em relação ao ligante (NO)⁺; ^b Cl⁻ posicionado *cis* em relação ao ligante (NO)⁺;

^c H_{amina} estão próximos ao ligante Cl⁻; ^d H_{amina} estão próximos ao ligante (NO)⁺.

comportamento, em que é observado que a ligação Ru-N_(NO) é a ligação mais curta, seguido da ligação Ru-N_(py), Ru-N_(amina) e Ru-Cl. Essa sequência, a qual também foi observada na estrutura cristalina do complexo RuL^ANO, está relacionada com a capacidade π receptora dos ligantes, em que quanto menor é essa capacidade do ligante, mais fraca é a ligação e maior é a distância de ligação com o íon metálico. Essa sequência de distância de ligações, combinadas com as geometrias de cada isômero, resulta em diferentes distorções em torno do íon de Ru²⁺ central entre os isômeros, de maneira que no isômero *trans-cis*^H a geometria adotada é mais próxima de um octaedro achatado, algo similar ao observado para a estrutura cristalina do complexo RuL^ANO, enquanto os demais isômeros assumem uma geometria de octaedro distorcido.

Com relação a ligação N \equiv O, o isômero *trans-cis*^H é o que apresenta a menor distância (1,143 Å), e, por outro lado, os isômeros *cis-trans*^H e *cis-cis*^{H(NO)} são os que apresentam os maiores valores (1,149 Å), embora todos se apresentem com distâncias maiores do que a observada no íon NO⁺ livre (1,07 Å) [79], assumindo valores mais próximos do observado para molécula NO_(g) (1,15 Å) [22], algo similar ao observado na estrutura cristalina do complexo RuL^ANO (1,139 Å). Esse comportamento pode estar associado a retrodoação da ligação Ru-N_(NO), que popula o orbital LUMO do ligante NO⁺, enfraquecendo assim a ligação N \equiv O. Logo, isso pode ser um indicativo de que essa retrodoação é menos favorecida para o isômero *trans-cis*^H.

Ao tratar da ligação Ru-N_(NO) o isômero *trans-cis*^H é o que possui a maior distância de ligação (1,781 Å), o que reafirma a possibilidade de sua retrodoação ser a mais fraca dentre os isômeros, embora este possua o ângulo entre as ligações O \equiv N-Ru mais próximo do valor ideal de 180° (177,011 °), o que permitiria uma melhor sobreposição orbitalar entre o ligante NO⁺ e o íon metálico Ru²⁺, favorecendo a retrodoação. O isômero *cis-cis*^{H(NO)} apresenta distância de ligação Ru-N_(NO) próxima do isômero *trans-cis*^H (1,780 Å), mas esse comportamento se deve a uma repulsão entre os H_{amina}, que possuem densidade de carga positiva, e o ligante NO⁺, que possui uma carga formal positiva. Essa hipótese se justifica pelas distâncias H_(amina).....Cl observadas serem menores que as distâncias H_(amina).....N_(NO), e também pelos ângulos das ligações Ru-N_(amina)-H observados, em que no isômero *cis-cis*^{H(NO)} esse ângulo é próximo ao valor registrado para o isômero *cis-trans*^H, quando o H_{amina} está próximo do ligante NO⁺, o que não ocorre quando o H_{amina} está próximo do ligante Cl⁻, sendo o valor registrado menor e mais próximo do que é observado para os isômeros *trans-cis*^H e *cis-cis*^{H(Cl)}.

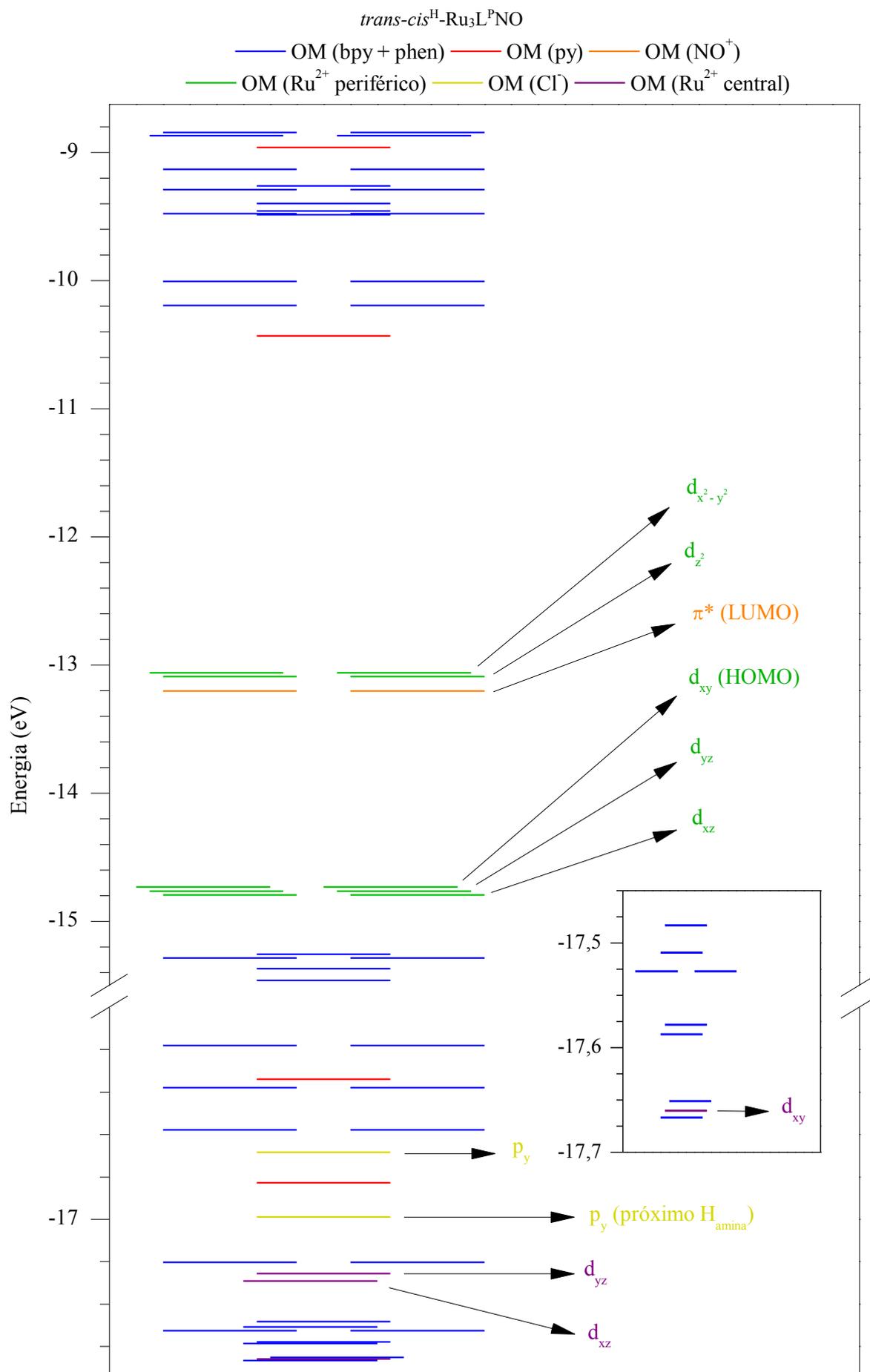
A respeito da ligação Ru-N_(py), é observado que o isômero *trans-cis*^H é o que apresenta o maior valor de distância de ligação (2,069 Å), ao mesmo tempo que os demais isômeros assumem valores próximos entre si. Esse fenômeno se justifica pela influência *trans*, uma vez que no isômero *trans-cis*^H o ligante posicionado *trans* ao anel piridínico é o NO⁺, enquanto para os demais isômeros é um ligante Cl⁻. Dessa forma, espera-se que no isômero *trans-cis*^H os ligantes py e NO⁺, ambos π receptores, compitam entre si por densidade eletrônica, o que enfraquece a ligação Ru-N_(py), algo que não acontece nos demais isômeros, visto que o ligante Cl⁻ é π-doador. Esse argumento está de acordo com os valores de distância de ligação Ru-N_(NO) e N≡O registrados para o isômero *trans-cis*^H, o qual indicaram uma retrodoação da ligação Ru-N_(NO) menos favorecida.

Acerca das distâncias de ligações Ru-N_(amina), nota-se que os valores registrados se dividem em dois grupos, um de ligações mais curtas, observado quando H_{amina} está próximo do ligante Cl⁻ (isômeros *trans-cis*^H e *cis-cis*^{H(Cl)}); e outro de ligações mais compridas, observado quando H_{amina} está próximo do ligante NO⁺ (isômero *cis-cis*^{H(NO)}). O isômero *cis-trans*^H, que apresenta ambas as situações, tem os valores de distância de ligação Ru-N_(amina) nos dois grupos. Essa distinção entre os valores se deve ao fato que quando os H_{amina} estão próximos do ligante Cl⁻ ocorre uma interação de atração entre os dois, resultando na aproximação dos N_(amina) do íon metálico de Ru²⁺, e por sua vez, quando estão próximos do ligante NO⁺ ocorre uma interação de repulsão o que implica no afastamento dos N_(amina) do íon metálico de Ru²⁺.

Por fim, as ligações Ru-Cl. O isômero *trans-cis*^H apresenta valores de distâncias de ligações Ru-Cl próximos entre si, sendo a ligação com o Cl⁻ que interage com os H_{amina} levemente maior, justamente por essa interação existir. Os demais isômeros apresentam dois valores distintos de distância de ligação Ru-Cl, sendo aquela realizada com o ligante Cl⁻ *cis* ao ligante NO⁺ com valores próximos ao observado ao isômero *trans-cis*^H e maiores do que aquela com ligante Cl⁻ *trans* ao ligante NO⁺. Esse fenômeno se deve a influência *trans*, em que o ligante Cl⁻, que é π-doador, doa parte de sua densidade eletrônica para o íon Ru²⁺, no contraponto do que é retirado pelo ligante NO⁺. Dessa forma espera-se que a ligação Ru-Cl posicionado *trans* ao ligante NO⁺ seja fortalecida e, portanto, mais curta.

Como dentre as 4 geometrias otimizadas o isômero *trans-cis*^H apresentou-se com a menor energia eletrônica, optou-se por realizar o estudo de sua estrutura eletrônica. Na Figura 41 é apresentado o diagrama de orbitais moleculares calculado para o isômero *trans-cis*^H-Ru₃L^{PNO}. Nesse, é apresentado somente um recorte do conjunto total de orbitais moleculares calculados, tendo como foco os orbitais de fronteira, ou seja, aqueles que podem

FIGURA 41 – DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES CALCULADOS PARA O ISÔMERO



participar de transições eletrônicas observadas na espectroscopia de absorção UV-Vis. No Anexo 2 (página 140) são apresentadas as imagens de contorno dos principais orbitais moleculares.

Inicialmente, observa-se que os orbitais HOMO possuem maior caráter dos orbitais d_{xy} dos íons de Ru^{2+} periféricos, os quais possuem mesma energia por se situarem em posições equivalentes dentro da estrutura química do complexo. Por sua vez, os orbitais LUMO possui maior caráter dos orbitais π^*_{xz} e π^*_{yz} do ligante NO^+ , os quais são degenerados. Além desses orbitais, também é possível observar a presença de orbitais de caráter π e π^* das porções bpy, phen e py, 2p dos ligantes Cl^- , os demais orbitais de caráter 4d dos íons de Ru^{2+} periféricos e 3 dos 5 orbitais de caráter 4d do íon de Ru^{2+} central (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

Com relação aos orbitais pertencentes aos íons de Ru^{2+} periféricos, é possível observar que esses se dispõem de acordo com o que é previsto pela teoria do campo ligante [77], com os orbitais de caráter t_2 (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) com energia menor do que os orbitais de caráter e (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$), sendo observado um desdobramento do campo ligante (Δ_o) de 1,64 eV ($13\,252\text{ cm}^{-1}$). É possível notar uma pequena quebra de degenerescência entre os orbitais t_2 e e , sendo a disposição dos orbitais condizente com um afastamento dos ligantes no eixo z, resultando em uma diminuição de energia dos orbitais que possuem contribuição nesse eixo. Essa distorção de geometria em torno dos íons de Ru^{2+} periféricos, indicada pelos orbitais moleculares, é plausível, uma vez que todos os ligantes da esfera de coordenação desses íons são quelatos (bpy e phen), o que limita distribuição espacial desses em torno do íon metálico.

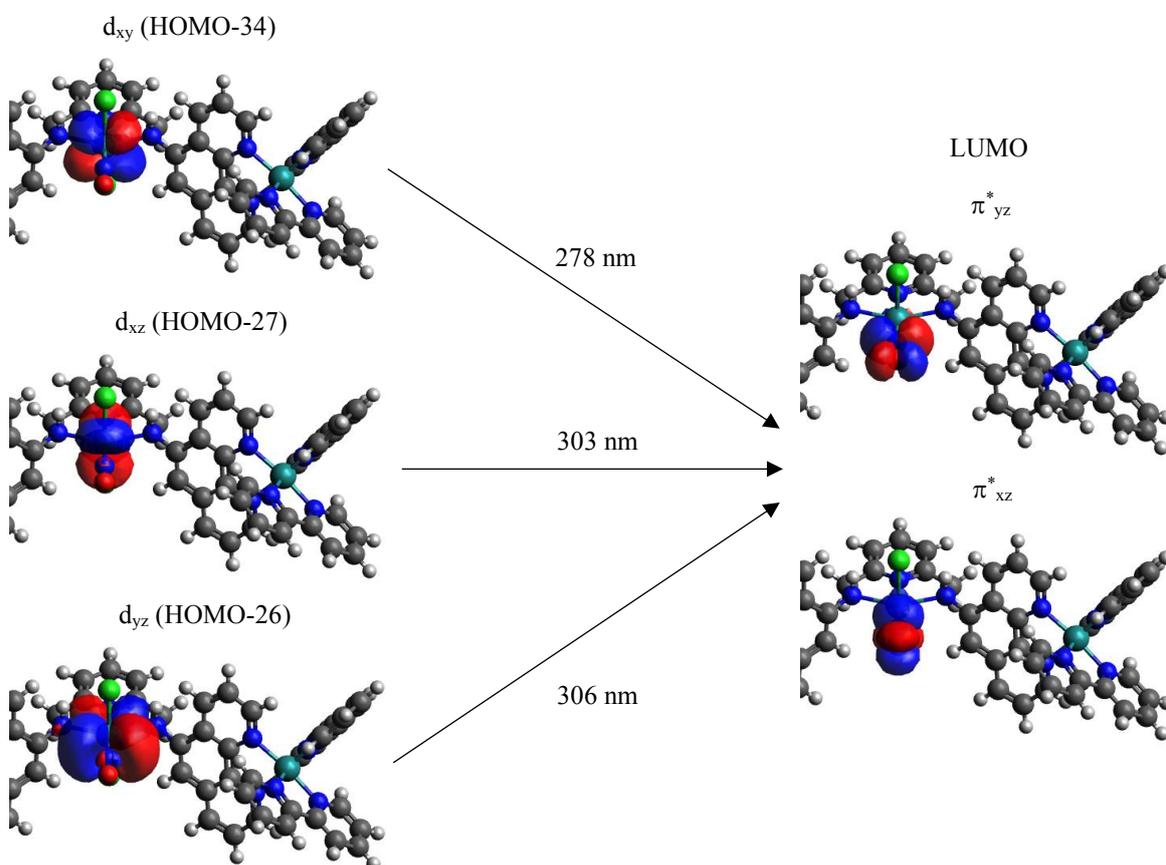
Ao analisar as energias dos orbitais t_2 dos íons de Ru^{2+} periféricos e π^* do ligante NO^+ é observado uma separação energética na faixa de 1,52 a 1,59 eV, que convertido para comprimento de onda corresponde a faixa de 810 a 779 nm. Assim, ao supor a possibilidade de uma transição eletrônica do tipo MLCT d Ru^{2+} (periférico) $\rightarrow \pi^* NO^+$ espera-se que essa deva ocorrer nessa faixa de comprimento de onda. Como não foi observada nenhuma banda de absorção nessa faixa de comprimento de onda no espectro UV-Vis do complexo Ru_3L^PNO , logo conclui-se que a probabilidade dessa transição eletrônica ocorrer é muito pequena.

Sobre os orbitais pertencentes ao íon de Ru^{2+} central, foi observado somente 3 dos 5 orbitais 4d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), sendo esses menos energéticos que os mesmos orbitais 4d dos íons de Ru^{2+} periféricos, situando-se todos 2,52 eV ($20\,350\text{ cm}^{-1}$) abaixo do orbital HOMO. A baixa energia dos orbitais 4d ligantes do íon de Ru^{2+} central pode ser atribuído à forte

interação entre esse íon e o ligante NO^+ presente em sua esfera de coordenação, o qual estabiliza os orbitais 4d ligantes, diminuindo assim sua energia, e, por outro lado, desestabiliza os orbitais 4d* (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$), aumentando sua energia, de maneira a não serem observados na janela de energia selecionada. Entre os orbitais 4d ligantes é observado que o orbital d_{xy} possui menor energia, seguido do orbital d_{xz} e d_{yz} , sendo essa ordem praticamente a inversa do que é observado entre os mesmos orbitais dos íons de Ru^{2+} periféricos. Essa sequência é condizente com uma geometria octaédrica achatada, que é prevista pelo cálculo de otimização de geometria do isômero *trans-cis*^H- $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, de maneira que os orbitais que possuem contribuições no eixo z são mais perturbados do que aqueles que se situam sobre o plano xy, devido a aproximação dos ligantes axiais NO^+ e py ao íon metálico.

Ao analisar as energias dos orbitais t_2 do íon de Ru^{2+} central e π^* do ligante NO^+ é observado uma separação energética de 4,05 eV (d_{yz}), 4,09 eV (d_{xz}) e 4,45 (d_{xy}) eV, que convertido para comprimento de onda correspondem a 306, 303 e 278 nm, respectivamente (Figura 42). Portanto, espera-se que a transição eletrônica MLCT d Ru^{2+} (central) $\rightarrow \pi^*$ NO^+ ocorra nessa faixa de comprimento de onda, que é uma região de banda de absorção no

FIGURA 42 – TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS MLCT Ru^{2+} (central) $\rightarrow \text{NO}^+$ PREVISTAS A PARTIR DO DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES CALCULADO PARA O ISÔMERO *trans-cis*^H- $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$



espectro UV-Vis do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$, além de ser uma faixa de comprimento de onda próximo ao que é observado para a mesma transição eletrônica no complexo RuL^{ANO} .

A respeito dos orbitais referente aos ligantes Cl^- , são observados na janela de energia apresentada somente os orbitais p_y de cada ligante, os quais são orbitais π ligantes. O orbital do ligante Cl^- situado próximo dos H_{amina} se apresenta com energia 0,30 eV menor que ao mesmo orbital do outro ligante Cl^- . Isso pode ser um indicativo de interação entre o ligante Cl^- e os H_{amina} , o que resultaria em uma estabilização dos orbitais envolvidos.

Uma vez estabelecido os orbitais moleculares, foi possível simular o espectro UV-Vis, com foco na região do visível, para o isômero *trans-cis*^H- $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$. Na Figura 43 é apresentado o espectro calculado, que é composto por uma única banda com máximo de absorção em 449 nm.

Quando comparado o espectro calculado com o experimental é possível notar uma boa correlação entre esses, com a diferença que no espectro calculado observa-se somente uma banda, enquanto o experimental apresenta um ombro na região de menor comprimento de onda, referente ao correspondente vibrônico da banda mais intensa (vide sessão 3.2.5, página 82). Este ombro não se faz presente no espectro calculado pelo fato que a simulação não leva em consideração transições eletrônicas dessa natureza.

Na Tabela 14 são apresentados os valores de máximo de absorção que compõem a banda apresentada no espectro calculado, sendo a absorbância representada pela força do oscilador. Também são apresentados as transições eletrônicas mais prováveis para cada máximo de absorção, além do caráter de cada transição eletrônica. A Figura 44 representa as transições eletrônicas no diagrama de orbitais moleculares.

Inicialmente, observa-se que todas as transições eletrônicas resultam na população de orbitais moleculares com energia acima dos orbitais LUMO, que é de caráter π^* do ligante NO^+ . Além disso, nota-se que essas transições podem ser enquadradas em 3 conjuntos.

O primeiro, sendo esse composto pelas transições menos energéticas, do tipo d-d, as quais ganham intensidade devido ao acoplamento spin-orbita em elementos da segunda série de transição.

FIGURA 43 - ESPECTRO UV-VIS SIMULADO E EXPERIMENTAL PARA O COMPOSTO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{PNO}}$

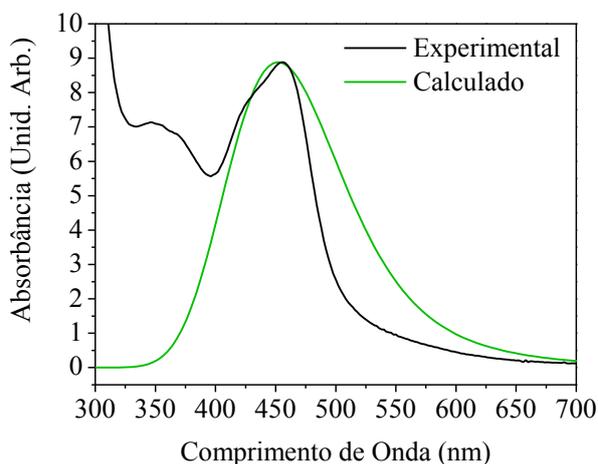


TABELA 14 – VALORES DE MÁXIMO DE ABSORÇÃO, JUNTO DAS PROVÁVEIS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DE CADA ESTADO EXCITADO E SEU CARÁTER, QUE COMPÕEM O ESPECTRO UV-VIS SIMULADO DO COMPLEXO *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO

λ (nm) (força do Oscilador)	Transições Eletrônicas	Caráter
445 (0,0881)	HOMO \rightarrow LUMO+1 (48%)	d-d Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow Ru ²⁺ (periférico)
	HOMO \rightarrow LUMO+3 (16%)	MLCT Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow py
	HOMO \rightarrow LUMO+4 (21%)	MLCT Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow phen
449 (0,1857)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (15%)	d-d Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow Ru ²⁺ (periférico)
	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (35%)	MLCT Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow py
457 (0,0481)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (42%)	d-d Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow Ru ²⁺ (periférico)
470 (0,0400)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (33%)	MLCT Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow py
	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (29%)	MLCT Ru ²⁺ (periférico) \rightarrow phen

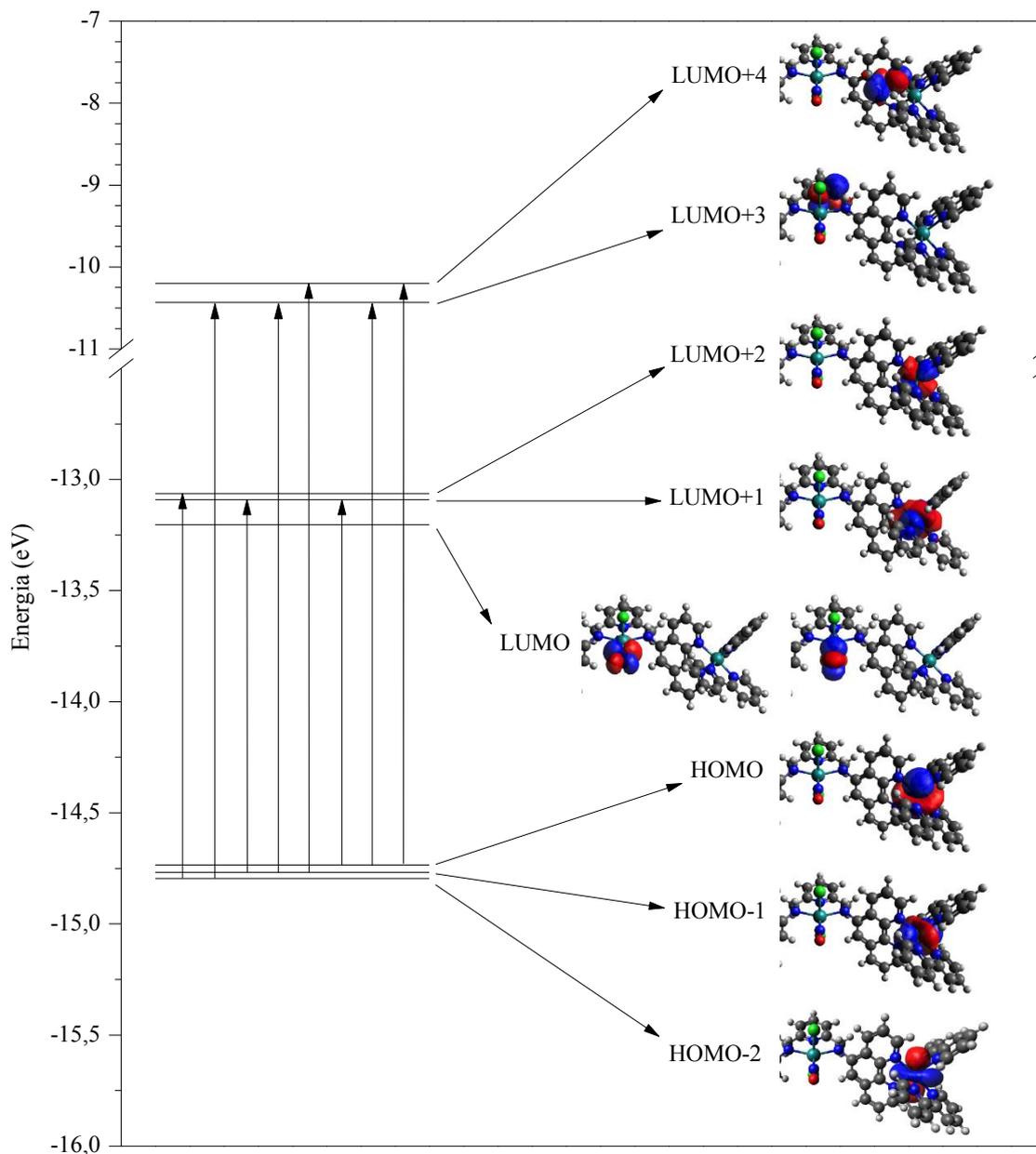
O segundo conjunto, composto pelas transições mais energéticas, são do tipo MLCT d Ru²⁺ (periférico) \rightarrow π^* phen. Transições eletrônicas desse tipo eram esperadas uma vez que essa região de comprimento de onda é conhecida por apresentar bandas do tipo MLCT em complexos do tipo rutênio(II) polipiridínico [12], o que reforça a atribuição realizada no espectro UV-Vis experimental.

O último conjunto envolve de transições do tipo MLCT d Ru²⁺ (periférico) \rightarrow π^* py. Essas transições, até então inesperadas, mostram a possibilidade de comunicação entre os íons de Ru²⁺ periféricos com a unidade central. Assim, essas transições eletrônicas ganham destaque em vista da possibilidade das unidades periféricas {Ru(bpy)₂(phen)}²⁺ atuarem como unidades cromóforas, o que poderia resultar na sensibilização da unidade central {RuCl₂(NH)₂(NO⁺)(py)}⁺. Outro ponto a se destacar aqui é o fato dessas transições serem mais acessíveis que as transições MLCT d Ru²⁺ (central) \rightarrow π^* py, as quais, segundo o diagrama de orbitais moleculares, devem apresentar energia entre 6,82 e 7,22 eV, o que corresponde a 182 e 172 nm, respectivamente.

3.2.7 Ensaios Fotoquímicos

Os estudos fotoquímicos do complexo Ru₃L^PNO tiveram início e se encontram em andamento durante a escrita deste documento. Os resultados preliminares indicaram nenhum comportamento fotoquímico, em especial a fotolabilização de NO, do complexo Ru₃L^PNO,

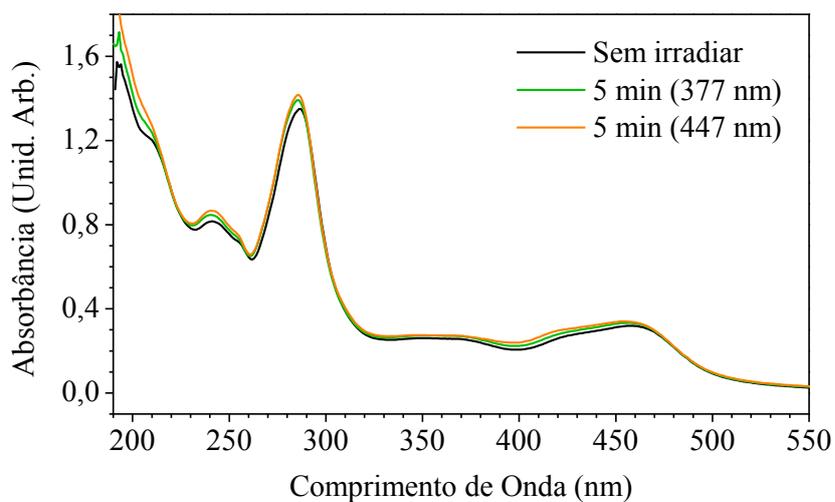
FIGURA 44 - REPRESENTAÇÃO DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS NO DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES DO ISÔMERO *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO



em solução de ACN, quando irradiado em 377 nm (mesmo comprimento de onda utilizado nos ensaios fotoquímicos do complexo RuL^ANO), e em 447 nm (Figura 45). Esses comprimentos de onda, por sua vez, se situam em uma região de absorção predominante das unidades periféricas {Ru(bpy)₂(phen)}²⁺, de maneira que esse resultado indica a possibilidade de não haver uma comunicação eletrônica eficiente entre os íons de Ru²⁺ periféricos com o íon de Ru²⁺ central, o que estaria de acordo com os resultados obtidos nos estudos eletroquímicos.

Além disso, e a luz dos resultados obtidos no estudo de cálculo teórico quântico do complexo Ru₃L^PNO, os quais indicaram a ausência de uma transição eletrônica

FIGURA 45 - ESPECTROS UV-VIS DO COMPLEXO $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$, EM SOLUÇÃO DE ACN, SEM SER IRRADIADO, 5 min APÓS SER IRRADIADO EM 377 nm E 447 nm



MLCT Ru^{2+} (central) \rightarrow NO^+ na região de comprimento de onda investigado aqui, situando-se provavelmente em uma região de comprimento de onda menor que 310 nm, pode ser mais uma pista da inatividade do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ nos estudos fotoquímicos realizados até então.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Para alcançar o objetivo do projeto de pesquisa, a primeira etapa do plano de trabalho teve como foco a preparação dos ligantes L^A e L^P , dos complexos precursores $RuNO$, Ru_2L^P e dos complexos $RuL^A NO$ e $Ru_3L^P NO$.

Tanto a síntese do ligante L^P , quanto do complexo precursor Ru_2L^P foram realizadas de acordo com as metodologias já utilizadas pelo grupo de pesquisa. As análises realizadas (RMN 1H e ^{13}C e espectroscopia FTIR) apontaram a formação dos compostos de interesse.

Para a síntese do ligante L^A foi realizado uma adaptação da rota sintética utilizada para o ligante L^P , sendo que as análises realizadas (RMN 1H e ^{13}C e espectroscopia FTIR) apontaram a formação do composto de interesse, com rendimento superior as rotas sintéticas já descritas na literatura.

A síntese do complexo $RuNO$ foi realizada seguindo um procedimento já descrito na literatura. A partir de análises como espectroscopias FTIR-ATR e UV-vis, ESI-MS e titulação ácido/base foi possível comprovar que a sua síntese foi alcançada com sucesso. O perfil eletroquímico deste, avaliado através da análise de voltametria cíclica, mostrou processos eletroquímicos centrados no *synthon* $\{Ru(NO^+)\}^{+3}$.

Com relação ao complexo $RuL^A NO$, até então inédito na literatura, foi obtido com rendimento apreciável, em um grau de pureza satisfatório. As análises de espectroscopia RMN 1H , ^{13}C e DEPT135 e FTIR, espectrometria ESI-MS, análise elementar, e DRXM indicaram a obtenção do complexo de interesse. A análise de UV-Vis demonstrou a presença de bandas em uma região de alta energia (região do UV), associadas a transições eletrônicas internas do ligante L^A e MLCT $Ru^{2+} \rightarrow NO^+$. O perfil eletroquímico registrado pela análise de voltametria cíclica indicou a presença de processos eletroquímicos centrados no *synthon* $\{Ru(NO^+)\}^{+3}$, além de um processo oxidativo centrado no ligante L^A .

Os ensaios fotoquímicos indicaram a presença de um processo lento de fotolabilização de NO, quando o complexo $RuL^A NO$ é irradiado em 377 nm em solução de ACN. Esse comportamento se deve ao fato desse processo ser precedido por outros dois processos fotoquímicos, os quais estão associados a labilização do(s) ligante(s) Cl⁻.

Por sua vez, o complexo $Ru_3L^P NO$ foi analisado pelas técnicas de RMN 1H , ^{13}C e DEPT135, espectrometria ESI-MS e análise elementar, as quais apresentaram fortes indícios de formação do complexo $Ru_3L^P NO$. A análise de espectroscópica FTIR indicou que o ambiente químico entorno do íon de Ru^{2+} central é mais rico em elétrons do que o equivalente no complexo $RuL^A NO$, o que pode estar associado a uma doação de densidade

eletrônica por parte dos *synthons* $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$. Além disso, a análise indicou que a retrodoação da ligação Ru-N(NO) é mais intensa no complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ do que no complexo $\text{RuL}^{\text{A}}\text{NO}$. A espectroscopia UV-Vis apresentou um perfil similar ao observado nos complexos $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{amphen})](\text{PF}_6)_2$, com grande contribuição de transições eletrônicas internas dos ligantes L^{P} e bpy, além da transição MLCT d $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \pi^*$ (bpy + phen). Seu perfil eletroquímico, registrado a partir da análise de voltametria cíclica, apresentou tanto processos eletroquímicos situados nos *synthons* $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})\}^{2+}$, quanto no *synthon* $\{\text{Ru}(\text{NO}^+)\}^{+3}$, sendo que os potenciais observados puderam ser racionalizados em função das estruturas eletrônicas respectivas de cada bloco construtor.

O estudo de cálculo quântico do complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ indicaram que a geometria *trans-cis*^H, em que os ligantes Cl^- se apresentam em configuração *trans*, possui menor energia. Quando analisado o diagrama de orbitais moleculares calculado para esse isômero é observado que os orbitais 4d dos íons de Ru^{2+} periféricos se apresentam em energia semelhante aos orbitais π^* do ligante NO^+ , e a simulação da espectroscopia UV-Vis indicou absorção na região em torno de 450 nm, em concordância com o espectro experimental, envolvendo predominantemente transições eletrônicas do tipo d-d, MLCT d Ru^{2+} (periférico) $\rightarrow \pi^*$ phen e d Ru^{2+} (periférico) $\rightarrow \pi^*$ py.

Os resultados preliminares dos ensaios fotoquímicos demonstraram que o complexo $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$ se apresenta inerte quando irradiado a 377 e 447 nm, em solução de ACN. Esse resultado se apresenta concordante com os estudos eletroquímicos, os quais indicaram que não há uma comunicação eletrônica significativa entre os íons de Ru^{2+} periféricos e centrais, e com os estudos de cálculo teórico quântico, os quais indicam a presença de uma transição MLCT d Ru^{2+} (central) $\rightarrow \pi^*$ NO^+ em comprimentos de onda abaixo de 310 nm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Adamson, A.W. Properties of excited states. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 797–802, 1983.
- [2] Porter, G.B. Introduction to inorganic photochemistry: Principles and methods. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 785–790, 1983.
- [3] Frischmann, P.D.; Mahata, K.; et al. Powering the future of molecular artificial photosynthesis with light-harvesting metallosupramolecular dye assemblies. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1847–1870, 2013.
- [4] McCusker, J.K. Electronic structure in the transition metal block and its implications for light harvesting. **Science**, v. 363, n. 6426, p. 484–488, 2019.
- [5] Nelson, D.L., Cox, M.M. Fotossíntese: Capturando Energia Luminosa. In: **Lehninger principles of biochemistry**. New York: W.H.Freeman and Company, 2013, p. 769–791.
- [6] Orgel, L.E. Charge-transfer spectra and some related phenomena. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 8, n. 4, p. 422–450, 1954.
- [7] Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. Regras de seleção e intensidades. In: **Química Inorgânica**. 2006, p. 507–509.
- [8] Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. Bandas de Transferencia de Carga. In: **Química Inorgânica**. Oxford: Oxford University Press., 2006, p. 505–507.
- [9] Pierloot, K.; Tsokos, E.; et al. Optical spectra of Ni(CO)₄ and Cr(CO)₆ revisited. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 41, p. 16545–16550, 1996.
- [10] Zayat, L.; Filevich, O.; et al. Ruthenium polypyridyl phototriggers: from beginnings to perspectives. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 371, n. 1995, p. 20120330, 2013.

- [11] Sizova, O. V.; Ivanova, N. V.; et al. Chemistry of ruthenium polypyridine complexes: VIII. Electronic structure and reactivity of $\text{cis-}[\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(\text{L})\text{Cl}]^+$ complexes in excited states. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1846–1856, 2003.
- [12] Watts, R.J. Ruthenium polypyridyls: A case study. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 834–842, 1983.
- [13] McCusker, J.K. Femtosecond Absorption Spectroscopy of Transition Metal Charge-Transfer Complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, n. 12, p. 876–887, 2003.
- [14] Pal, A.K.; Hanan, G.S. Design, synthesis and excited-state properties of mononuclear Ru(II) complexes of tridentate heterocyclic ligands. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 17, p. 6184–6197, 2014.
- [15] Wardle, B. Some Aspects of the Chemical Properties of Excited States. In: **Principles and Applications of Photochemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2009, p. 119–145.
- [16] Cheng, F.; Ren, M.; et al. Luminescent chemosensor for Hg^{2+} ion based on a dinuclear Ru(II) complex containing open chain azacrown ether. **Inorganica Chimica Acta**, v. 450, p. 170–175, 2016.
- [17] He, C.; Yu, S.; et al. A novel ruthenium(II) polypyridyl complex bearing 1,8-naphthyridine as a high selectivity and sensitivity fluorescent chemosensor for Cu^{2+} and Fe^{3+} ions. **Molecules**, v. 24, n. 22, 2019.
- [18] Saha, D.; Das, S.; et al. Synthesis, structural characterization and anion-, cation- and solvent-induced tuning of photophysical properties of a bimetallic Ru(II) complex: Combined experimental and DFT/TDDFT investigation. **RSC Advances**, v. 3, n. 38, p. 17314–17334, 2013.
- [19] Brown, C.M.; Auvray, T.; et al. Controlling photocatalytic reduction of CO_2 in Ru(II)/Re(I) dyads: Via linker oxidation state. **Chemical Communications**, v. 56, n. 73, p. 10750–10753, 2020.

- [20] Bustamante, N.; Ielasi, G.; et al. Optimization of temperature sensing with polymer-embedded luminescent Ru^(II) complexes. **Polymers**, v. 10, n. 3, p. 234–250, 2018.
- [21] Sen, A.; Kupfer, S.; et al. The role of anchoring groups in ruthenium(II) -bipyridine sensitized p-type semiconductor solar cells — a quantum. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics PAPER**, v. 53, p. 234001–234013, 2020.
- [22] Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. Óxido de Nitrogênio (II). In: **Química Inorgânica**. Oxford: Oxford University Press., 2006, p. 387–388.
- [23] Palmer, R.M.J.; Ashton, D.S.; et al. Vascular endothelial cells synthesize nitric oxide from L-arginine. **Nature**, v. 333, n. 6174, p. 664–666, 1988.
- [24] Pagliaro, P. Differential biological effects of products of nitric oxide (NO) synthase: It is not enough to say NO. **Life Sciences**, v. 73, n. 17, p. 2137–2149, 2003.
- [25] Bredt, D.S.; Hwang, P.M.; et al. Localization of nitric oxide synthase indicating a neural role for nitric oxide. **Nature**, v. 347, n. 6295, p. 768–770, 1990.
- [26] Bogdan, C. Nitric oxide and the immune response. **Nature immunology**, v. 2, n. 10, p. 907–916, 2001.
- [27] Kanner, J.; Harel, S.; et al. Nitric oxide as an antioxidant. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 289, n. 1, p. 130–136, 1991.
- [28] Das, S.; Kumar, K.N. Nitric oxide: Its identity and role in blood pressure control. **Life Sciences**, v. 57, n. 17, p. 1547–1556, 1995.
- [29] The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1998. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1998/summary/>>; Acessado em: 7 de Jan. de 2020
- [30] Hughes, M.N. Relationships between nitric oxide, nitroxyl ion, nitrosonium cation and peroxynitrite. **Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics**, v. 1411, p. 263–272, 1999.

- [31] Bartberger, M.D.; Liu, W.; et al. The reduction potential of nitric oxide (NO) and its importance to NO biochemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. 17, p. 10958–10963, 2002.
- [32] Toledo, J.C.; Santos Lima Neto, B. Dos; et al. Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center and ancillary ligands upon coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 3- 4 SPEC. ISS., p. 419–431, 2005.
- [33] Bottomley, F. Nitrosyl Complexes of Ruthenium. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 26, p. 7–32, 1978.
- [34] Mingos, D.M.P. Historical Introduction to Nitrosyl Complexes. In: **Applications Of Evolutionary Computation In Chemistry**. v.141.2014, p. 1–44.
- [35] Ampßler, T.; Monsch, G.; et al. Not Guilty on Every Count: the ‘Non-Innocent’ Nitrosyl Ligand in the Framework of IUPAC’s Oxidation-State Formalism. **Angewandte Chemie International Edition**, p. 1–7, 2020.
- [36] Butin, K.P.; Beloglazkina, E.K.; et al. Metal complexes with non-innocent ligands. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 6, p. 531–553, 2005.
- [37] Jørgensen, C.K. Differences between the four halide ligandes, and discussion remarks on trigonal-bipyramidal complexes, on oxidation states, and on diagonal elements of one-electron energy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 1, p. 164–178, 1966.
- [38] Silva, R.S. da; Lima, R.G. de; et al. Design, reactivity, and biological activity of ruthenium nitrosyl complexes. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 67, p. 265–294, 2015.
- [39] Burdett, J.K.; Albright, T.A. Trans Influence and Mutual Influence of Ligands Coordinated to a Central Atom. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2112–2120, 1979.
- [40] Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. A Geometria do Estado de Transição. In: **Química Inorgânica**. Oxford: Oxford University Press., 2006, p. 525–528.

- [41] Roncaroli, F.; Ruggiero, M.E.; et al. Kinetic, mechanistic, and DFT study of the electrophilic reactions of nitrosyl complexes with hydroxide. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 22, p. 5760–5769, 2002.
- [42] Tfouni, E.; Truzzi, D.R.; et al. Biological activity of ruthenium nitrosyl complexes. **Nitric Oxide**, v. 26, n. 1, p. 38–53, 2012.
- [43] Rose, M.J.; Mascharak, P.K. Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 18–20, p. 2093–2114, 2008.
- [44] Fry, N.L.; Mascharak, P.K. Photoactive Ruthenium Nitrosyls as NO Donors : How To Sensitize Them toward Visible Light. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 4, p. 289–298, 2011.
- [45] Sauaia, M.G.; Lima, R.G. de; et al. Nitric Oxide Production by Visible Light Irradiation of Aqueous Solution of Nitrosyl Ruthenium Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 26, p. 9946–9951, 2005.
- [46] Fry, N.L.; Heilman, B.J.; et al. Dye-tethered ruthenium nitrosyls containing planar dicarboxamide tetradentate N₄ ligands: Effects of in-plane ligand twist on NO photolability. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 317–324, 2011.
- [47] Patra, A.K.; Rose, M.J.; et al. Photolabile Ruthenium Nitrosyls with Planar Dicarboxamide Tetradentate N₄ Ligands: Effects of In-Plane and Axial Ligand Strength on NO Release . **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 14, p. 4487–4495, 2007.
- [48] Carvalho, A.N. De; Fornari, E.C.; et al. The bimolecular sensitization of nitric oxide release from weak interacting ruthenium units. **Inorganica Chimica Acta**, v. 370, n. 1, p. 444–448, 2011.
- [49] Feelisch, M.; Kelm, M. Biotransformation of organic nitrates to nitric oxide by vascular smooth muscle and endothelial cells. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 180, n. 1, p. 286–293, 1991.

- [50] Rangel-Galván, V.; Castro, M.E.; et al. Effect of the alkyl substituent in NONOates derivatives on the reaction mechanism of NO liberation. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 138, n. 5, p. 1–11, 2019.
- [51] Zhou, Y.; Tan, J.; et al. Synthesis and nitric oxide releasing properties of novel fluoro S-nitrosothiols. **Chemical Communications**, v. 55, n. 3, p. 401–404, 2019.
- [52] Bourassa, J.; DeGraff, W.; et al. Photochemistry of Roussin's red salt, $\text{Na}_2[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]$, and of Roussin's black salt, $\text{NH}_4[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]$. In situ nitric oxide generation to sensitize γ -radiation induced cell death. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 12, p. 2853–2860, 1997.
- [53] Soek, R.N. **Compostos de Coordenação com Base de Schiff e Íons dos Blocos d e f. Preparação e Correlações entre Estrutura Molecular e Propriedades Espectroscópicas e Magnéticas**. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR), 2019.
- [54] Muller, J.G.; Takeuchi, K.J. Preparation and Characterization of trans-Bis(α -dioximato)ruthenium Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 2185–2188, 1990.
- [55] WI, M. Program APEX3, Bruker AXS Inc., 2015.
- [56] Sheldrick, G.M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 64, n. 1, p. 112–122, 2008.
- [57] Sheldrick, G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015.
- [58] Spek, A.L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 9–18, 2015.
- [59] **International Tables for X-ray Crystallography**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.

- [60] Farrugia, L.J. WinGX and ORTEP for Windows : an update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, n. 4, p. 849–854, 2012.
- [61] Brandenburg, K. Diamond, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany 2016.
- [62] Gagne, R.R.; Koval, C.A.; et al. Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 2854–2855, 1980.
- [63] Lever, A.B.P. Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, Using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple To Generate a Ligand Electrochemical Series A. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 1271–1285, 1990.
- [64] Dodsworth, E.S.; Vlcek, A.A.; et al. Factorization of Ligand-Based Reduction Potentials. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 1045–1049, 1994.
- [65] Skoog, D.A.; West, D.M.; et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Stamford: Cengage Learning, 2014.
- [66] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Fox, D.J.G., et al. Gaussian 16, Revision C.01., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [67] Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- [68] Stephens, P.J.; Devlin, F.J.; et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- [69] Kim, K.; Jordan, K.D. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 40, p. 10089–10094, 1994.

- [70] Hay, P.J.; Wadt, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985.
- [71] Hariharan, P.C.; Pople, J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. **Theoretica Chimica Acta**, v. 28, n. 3, p. 213–222, 1973.
- [72] Rabek, J.K. **Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1982.
- [73] Šima, J.; Makáňová, J. Photochemistry of iron(III) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 160, p. 161–189, 1997.
- [74] Montalti, M.; Credi, A.; et al. **Handbook of Photochemistry**. CRC Press, 2006.
- [75] Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. New Jersey: 2005.
- [76] Fulmer, G.R.; Miller, A.J.M.; et al. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, 2010.
- [77] Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. Teoria do campo ligante. In: **Química Inorgânica**. 2006, p. 490–494.
- [78] Shriver, D.F., Atkins, P.W., et al. Os grupos de pontos das moléculas. In: **Química Inorgânica**. 2006, p. 221–223.
- [79] Dunkin, D.B.; Fehsenfeld, F.C.; et al. Three-Body Association Reactions of NO^+ with O_2 , N_2 , and CO_2 . **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 9, p. 3817–3822, 1971.
- [80] Varshey, D.B., Sander, J.R.G., et al. Supramolecular Interactions. In: **Supramolecular Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012,

- [81] Desiraju, G.; Steiner, T. **The Weak Hydrogen Bond**. Oxford University Press. Oxford, 2010.
- [82] MacLeod, J.M., Rosei, F. Directed Assembly of Nanostructures. In: **Comprehensive Nanoscience and Technology**. Elsevier, 2011, p. 13–68.
- [83] Asanuma, R.; Tomizawa, H.; et al. Preparation and Characterization of Nitrosylruthenium(III) Complexes Containing Diethylenetriamine. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 67, n. 5, p. 1274–1280, 1994.
- [84] Hirano, T.; Ueda, K.; et al. Reactions of $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{terpy})]^+$ (terpy = 2,2': 6',2''-terpyridine) with mono anions such as NO_2^- , Br^- and N_3^- , and structural studies on terpyridineruthenium having a nitrosyl ligand. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 2, n. 16, p. 2341–2345, 2001.
- [85] Amabilino, S.; Tasse, M.; et al. Photorelease of nitric oxide (NO) on ruthenium nitrosyl complexes with phenyl substituted terpyridines. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 15, p. 7371–7383, 2017.
- [86] Ghosh, K.; Kumar, R.; et al. Syntheses, structures and properties of ruthenium complexes of tridentate ligands: Isolation and characterization of a rare example of ruthenium nitrosyl complex containing $\{\text{RuNO}\}^5$ moiety. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 37, p. 13444–13452, 2013.
- [87] Nakamoto, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. New Jersey: 2009.
- [88] Lewandowska, H. Spectroscopic Characterization of Nitrosyl Complexes. In: Springer (Ed.); **Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine I. Structure and Bonding**. Berlin: 2013, p. 115–165.

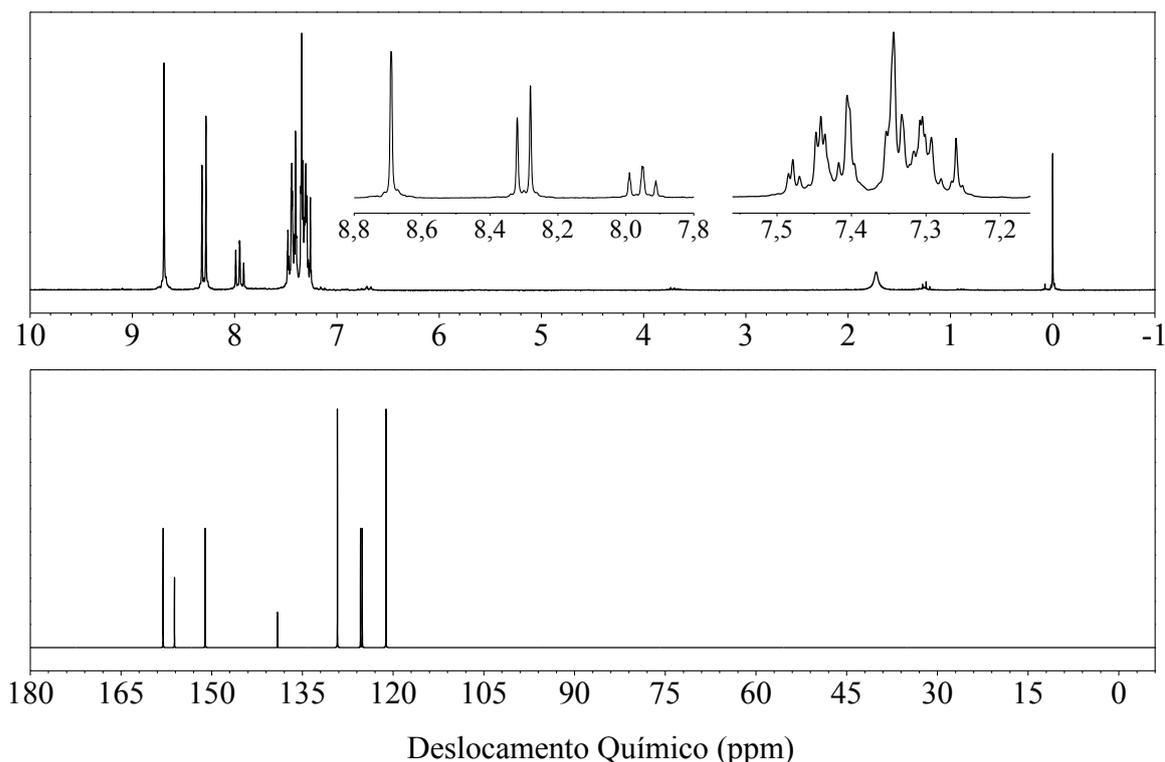
[89] Gwizdala, C.; Basa, P.N.; et al. Increasing the dynamic range of metal ion affinity changes in Zn²⁺ photocages using multiple nitrobenzyl groups. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 15, p. 8483–8494, 2013.

[90] Mercer, E.E.; Campbell, W.M.; et al. Chloro Complexes of Nitrosylruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 1018–1024, 1964.

APÊNDICE 1 – CARACTERIZAÇÃO DA MOLÉCULA
2,6-BIS[(FENILIMINA)METIL]PIRIDINA

As análises de RMN ^1H e ^{13}C são apresentadas na Figura 46. quanto ao espectro de RMN ^1H , esse apresentou todos os sinais referente a molécula na região entre 7,2 a 8,8 ppm, região típica tanto para hidrogênios ligados a sistemas aromáticos, quanto para alcenos [75]. devido a simetria c_{2v} da molécula, todos os sinais apresentam área relativa a dois hidrogênios, exceto o sinal para o hidrogênio 1, em 7,95 ppm, por se localizar coincidente com os planos de reflexão. Por sua vez, o espectro de RMN ^{13}C apresentou os sinais referente a molécula na região entre 120 a 150 ppm, região típica para carbonos de sistemas aromáticos e alcenos⁵⁴. na Tabela 15 são apresentados os sinais registrados em ambos os espectros, bem como a atribuição tentativa destes com base na literatura⁵⁴, o qual mostrou-se compatível com a molécula de interesse.

FIGURA 46 - ESPECTROS DE RMN ^1H (SUPERIOR) E ^{13}C (INFERIOR), EM FREQUÊNCIA DE 200 MHz, PARA O COMPOSTO 2,6-BIS[(FENILIMINA)METIL]PIRIDINA, EM SOLUÇÃO DE CDCl_3

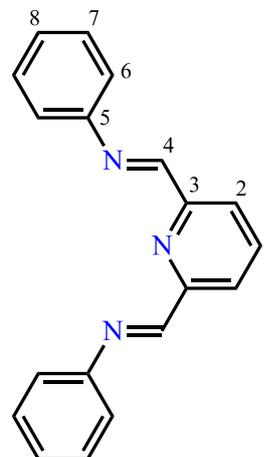


A análise de FTIR para o composto (Figura 48) apresenta uma série de sinais característicos para sistemas aromáticos [75], como na região entre 3050 a 2880 cm^{-1} , referente aos diferentes modos vibracionais $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$, a faixa de 2000 a 1700 cm^{-1} , referente aos

TABELA 10 - VALORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) ^1H E ^{13}C (EM PPM) E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO (J) (EM HZ) REGISTRADOS

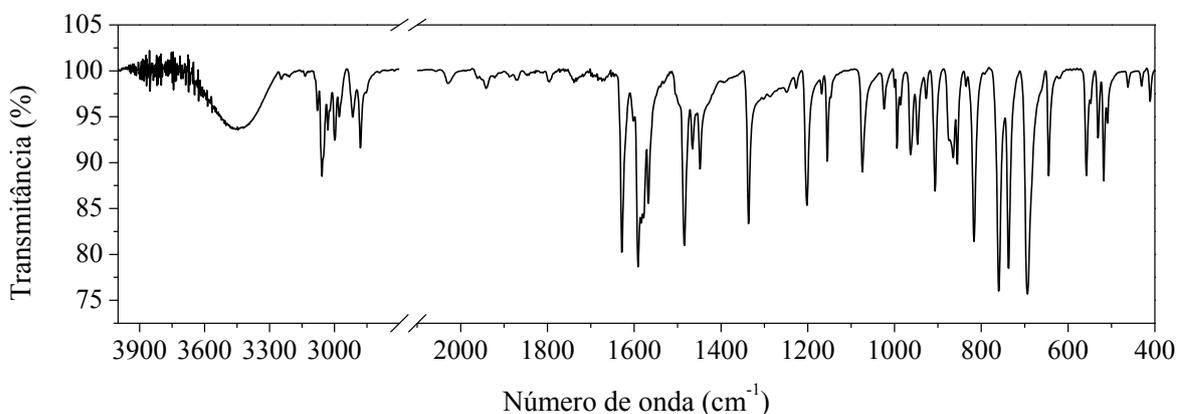
PARA MOLÉCULA			
2,6-BIS[(FENILIMINA)METIL]PIRIDINA			
	δ ^1H (ppm)	J (hz)	δ ^{13}C (ppm)
	(mult., integ.)		
1	7,95 (t, 1,0 H)	7,9	137
2	8,30 (d, 1,8 H)	7,8	123
3	---	---	155
4	8,69 (s, 1,7 H)	---	160
5	---	---	151
6			121
7	7,48 – 7,28	---	129
	(m, 9,5 H)		
8			127

FIGURA 47 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO COMPOSTO 2,6-BIS[(FENILIMINA)METIL]PIRIDINA



sinais harmônicos de sistemas aromáticos, em 1631 cm^{-1} , pertinente ao modo vibracional da função imina ($\nu(\text{C}=\text{N})$), na região de 1590 e 1446 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{aromático}}$, a região de 1338 a 1200 cm^{-1} , a que se refere aos modos vibracionais $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$, a região em torno de 1000 cm^{-1} , pertinente aos modos vibracionais $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}}$, e a região de 757 a 640 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais $\pi(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}}$. O sinal alargado em torno 3400 cm^{-1} refere-se aos modos vibracionais $\nu(\text{O}-\text{H})$ das moléculas de EtOH e H_2O adsorvidos no sólido. Com base na literatura [16,53], pode-se dizer que o espectro em questão se apresenta concordante com o composto almejado.

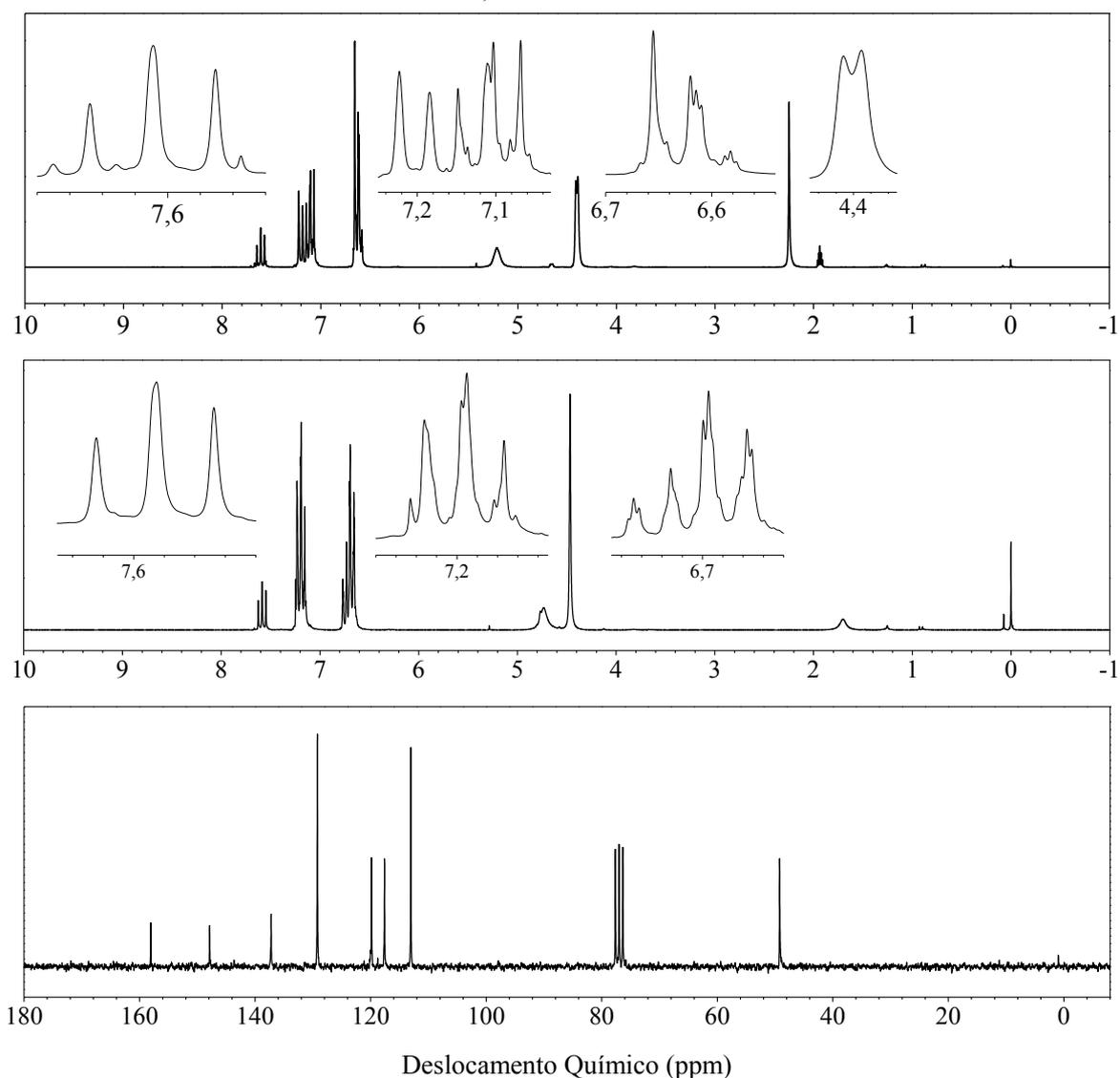
FIGURA 48 - ESPECTRO DE FTIR PARA MOLÉCULA 2,6-BIS[(FENILIMINA)METIL]PIRIDINA



APÊNDICE 2 – CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE L^A

As análises de RMN ¹H e ¹³C são apresentadas na Figura 49. Quanto ao espectro de RMN ¹H, esse apresentou sinais na região entre 6,5 a 7,7 ppm, região típica para hidrogênios ligados a sistemas aromáticos, além de dois sinais na região de 4,4 a 5,4, sendo o sinal mais alargado atribuído aos hidrogênios amínicos e o sinal mais estreito aos hidrogênios metilênicos [75]. Devido a simetria C_{2v} da molécula, todos os sinais apresentam área relativa à metade do valor esperado, exceto o sinal para o hidrogênio 1, por se localizar coincidente com os planos de reflexão. Quando comparado os espectros de RMN ¹H registrados em diferentes solventes (CDCl₃ e CD₃CN) é observado deslocamento dos sinais, sendo o mais significativo para aquele referente aos hidrogênios amínicos ($\Delta\delta = 0,48$ ppm), e algumas

FIGURA 49 - ESPECTROS DE RMN ¹H EM SOLUÇÃO DE CD₃CN (SUPERIOR) E ¹H E ¹³C EM SOLUÇÃO DE CDCl₃ (MEIO E INFERIOR, RESPECTIVAMENTE), TODOS EM FREQUÊNCIA DE 200 MHz, PARA O LIGANTE L^A



mudanças de multiplicidade, o que se deve as diferentes interações da molécula com o solvente. Por sua vez, o espectro de RMN ^{13}C apresentou os sinais na região entre 115 a 160 ppm, região típica para carbonos de sistemas aromáticos, além de um sinal em 49 ppm, referente aos carbonos metilênicos⁵⁴. Na Tabela 16 são apresentados os sinais registrados em ambos os espectros, bem como a atribuição tentativa, o qual mostrou-se compatível com o que é descrito na literatura [89].

FIGURA 50 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO LIGANTE L^A

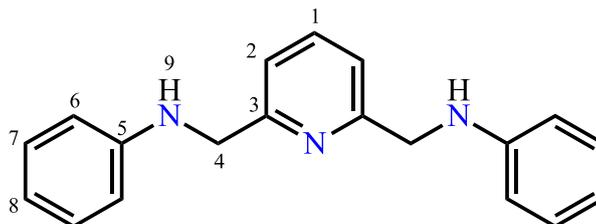
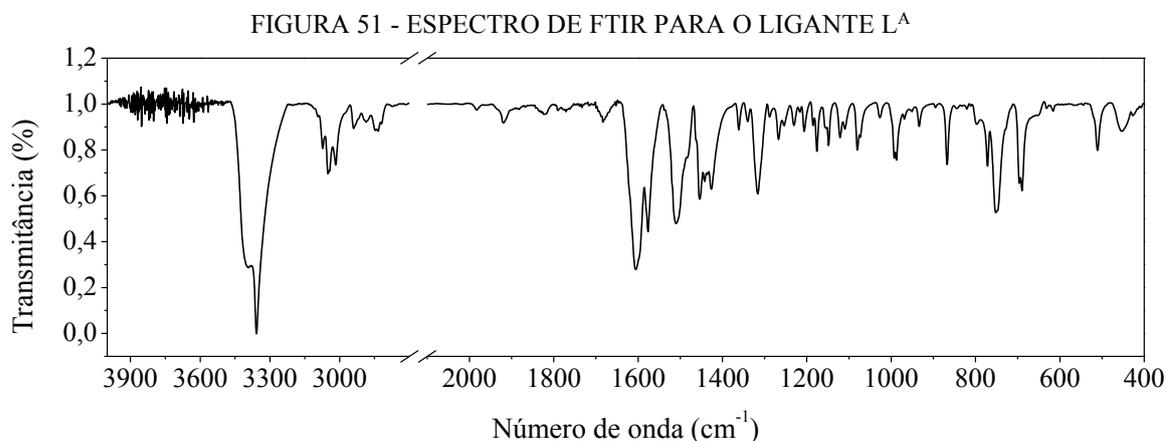


TABELA 16 - VALORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) ^1H E ^{13}C (EM ppm) E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO (J) (EM Hz) REGISTRADOS PARA O LIGANTE L^A

	CD_3CN		CDCl_3		
	δ ^1H (ppm) (mult.; integ.)	J (Hz)	δ ^1H (ppm) (mult.; integ.)	J (Hz)	δ ^{13}C (ppm)
1	7,61 (t; 1,0)	7,8	7,59 (t; 1,0)	7,9	137
3	---	---	---	---	158
4	4,40 (d; 4,4)	4,1	4,47 (s; 4,1)	---	49
5	---	---	---	---	148
6	6,66 – 6,58	---	6,77 – 6,66	---	113
8	(m; 6,1)	---	(m; 6,0)	---	118
7	7,11 (dd; 4,0)	1,5; 7,5	7,25 – 7,14	---	129
2	7,20 (d; 1,9)	7,7	(m; 6,1)	---	120
9	5,21 (s; 1,8)	---	4,73 (s; 1,9)	---	---

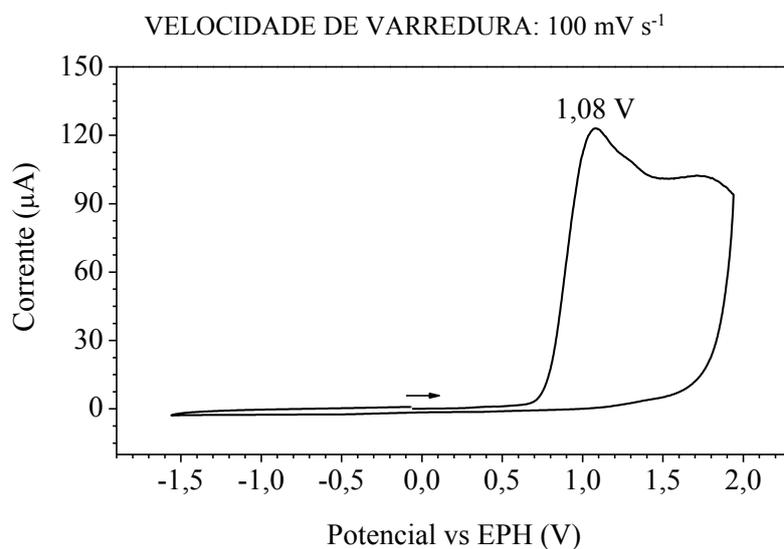
A análise de FTIR para o composto (Figura 51) apresenta uma série de sinais característicos para sistemas aromáticos [75], como na região entre 3050 a 2835 cm^{-1} , referente aos diferentes modos vibracionais $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$, a faixa de 1985 a 1683 cm^{-1} , referente aos sinais harmônicos de sistemas aromáticos, na região de 1605 a 1426 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{aromático}}$, a região de 1316, a que se refere ao modo vibracional $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$, a região em torno de 1080 cm^{-1} , pertinente aos modos vibracionais $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}}$, e a região de 752 a 689 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais $\pi(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}}$. O sinal alargado em torno 3395 cm^{-1} , juntamente com ao sinal

em 3357 cm^{-1} , referem-se aos modos vibracionais ν (N-H) do ligante L^A mais ν (O-H) das moléculas de EtOH e H_2O adsorvidos no sólido. O espectro registrado mostrou-se compatível com o que é descrito na literatura.



Análise de voltametria cíclica foi realizada para o ligante L^A , o voltamograma registrado é apresentado na Figura 52. Nesse é possível observar um processo anódico mais intenso, de caráter irreversível quimicamente, com potencial de pico anódico igual a 1,08 V.

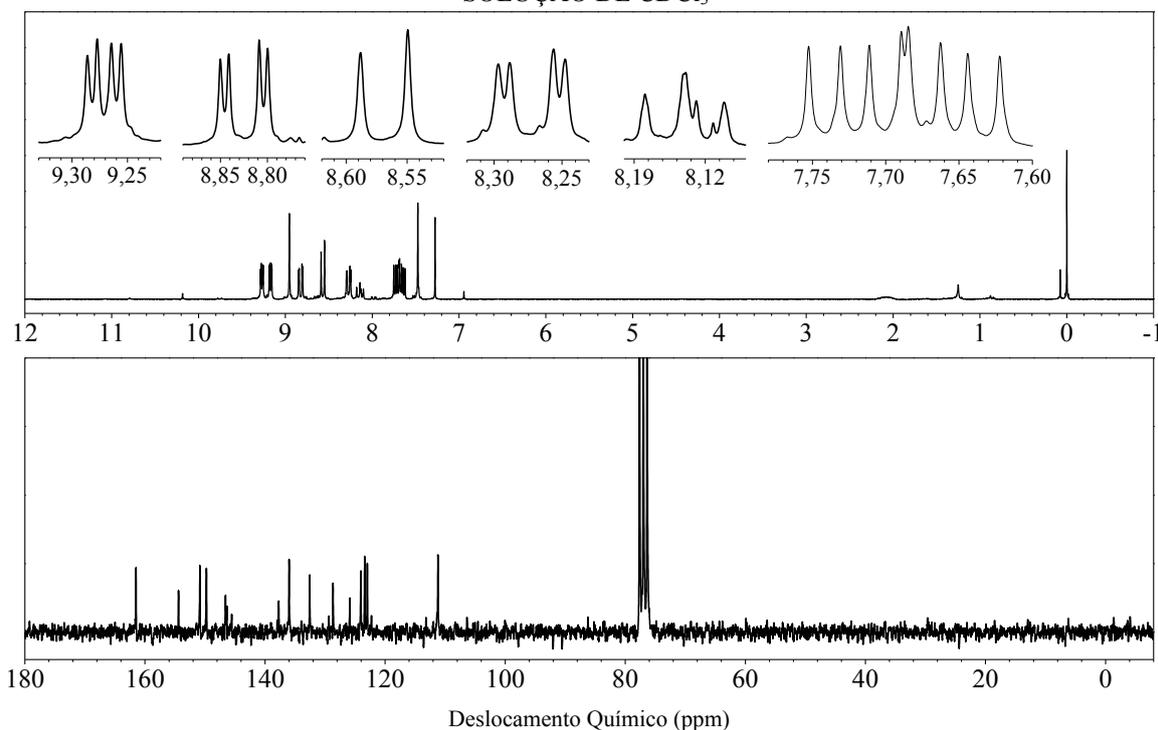
FIGURA 52 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO LIGANTE L^A EM ACN, $TBAPF_6$ ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) COMO ELETRÓLITO SUPORTE, FIO DE PRATA COMO PSEUDO-REFERÊNCIA, ELETRODO DE PLATINA COMO ELETRODO DE TRABALHO E FIO DE PLATINA COMO CONTRA-ELETRODO.



APÊNDICE 3 - CARACTERIZAÇÃO DA MOLÉCULA
2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-IMINA)METIL]PIRIDINA

As análises de RMN ^1H e ^{13}C são apresentadas na Figura 53. Com relação a análise de RMN ^1H , essa apresentou os sinais referente a molécula na região entre 7,0 a 9,5 ppm, características para hidrogênios ligados tanto a sistemas aromáticos, quanto alcenos [75]. devido a simetria C_{2v} da molécula, os sinais apresentam área relativa a dois hidrogênios, exceto o sinal para o hidrogênio 1, em 8,09 ppm, por se localizar coincidente com os planos de reflexão. Por sua vez, o espectro de RMN ^{13}C apresentou os sinais referente a molécula na região entre 110 a 155 ppm, região típica para carbonos de sistemas aromáticos e alcenos⁵⁴. na Tabela 17 são apresentados os sinais registrados, bem como a atribuição tentativa desses. ao comparar com o descrito na literatura [16,53] é possível notar que os valores estão totalmente concordantes entre si.

FIGURA 53 - ESPECTROS DE RMN ^1H (SUPERIOR) E ^{13}C (INFERIOR), EM FREQUÊNCIA DE 200 MHz, PARA MOLÉCULA 2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-IMINA)METIL]PIRIDINA, EM SOLUÇÃO DE CDCl_3



O espectro de FTIR para o composto (Figura 55) apresenta uma série de sinais característicos para sistemas aromáticos [75], como em 1623 cm^{-1} , pertinente aos modos vibracionais da função imina ($\nu(\text{C}=\text{N})$), na região em torno de 1600 e 1500 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{aromático}}$, em torno de 1420 cm^{-1} , a que se

refere aos modos vibracionais $\nu(\text{C-N})_{\text{aromático}}$, em torno de 1060 cm^{-1} pertinente aos modos vibracionais $\delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$, e os sinais em 800 e 740 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais $\pi(\text{C-H})_{\text{aromático}}$. O sinal alargado em torno 3400 cm^{-1} refere-se aos modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de EtOH e H₂O adsorvidos no sólido. O espectro apresenta-se concordante com o descrito na literatura [16,53].

TABELA 11 - VALORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) ¹H E ¹³C (EM ppm) E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO (J) (EM Hz) REGISTRADOS PARA MOLÉCULA 2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-IMINA)METIL]PIRIDINA

	δ ¹ H (ppm) (Mult.; Integ.)	J (Hz)	δ ¹³ C (ppm)
1	8,14 (t; 1,4)	7,6	146
2	8,57 (d; 2,0)	7,8	126
3	---	---	161
4	8,95 (s; 2,0)	---	154
5	---	---	146
6	7,47 (s; 1,9)	---	111
7	---	---	129
8	8,27 (dd; 2,4)	6,5; 1,7	136
9	7,65 (dd; 2,5)	3,7; 4,4	124
10	9,17 (dd; 2,1)	2,6; 1,7	150
11	---	---	138
12	---	---	147
13	9,27 (dd; 2,2)	2,6; 1,8	151
14	7,72 (dd; 2,4)	3,9; 4,3	123
15	8,82 (dd; 2,0)	6,5; 1,8	138
16	---	---	123

FIGURA 54 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA 2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-IMINA)METIL]PIRIDINA

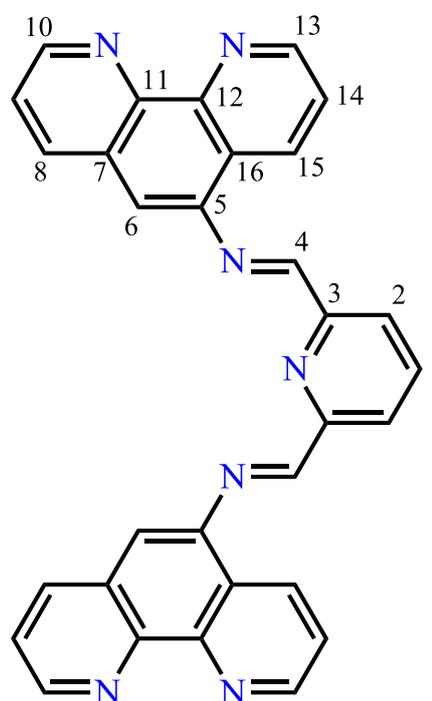
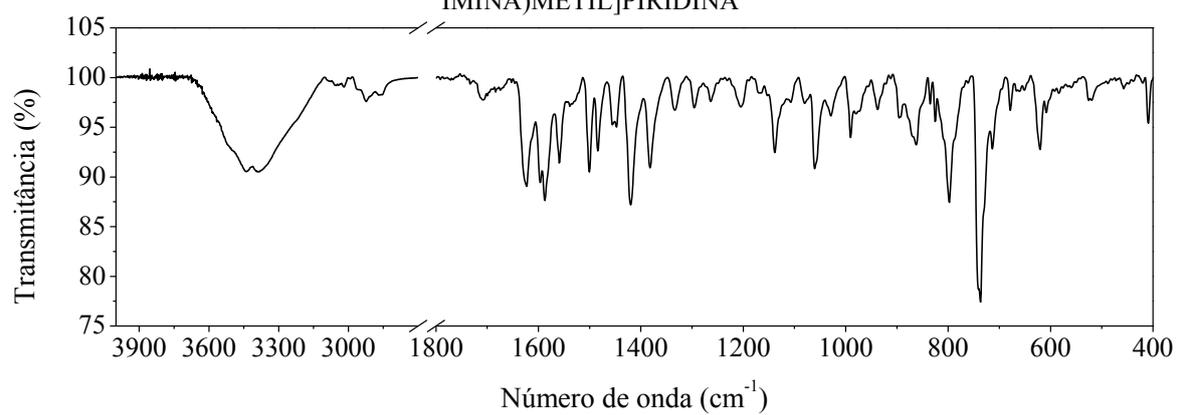


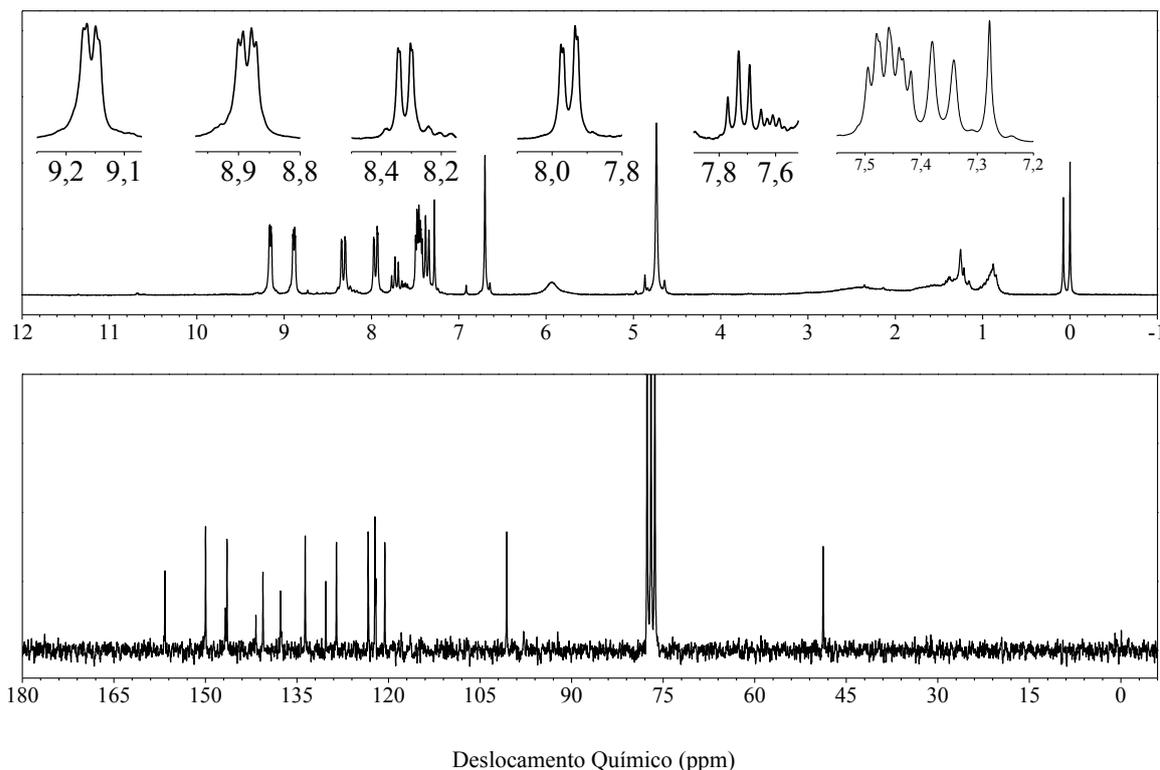
FIGURA 55 - ESPECTRO DE FTIR PARA MOLÉCULA 2,6-BIS[(1,10-FENANTROLINA-5-
IMINA)METIL]PIRIDINA



APÊNDICE 4 - CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE L^P

A análise de RMN ¹H (Figura 56) apresentou uma gama grande de sinais na região entre 7,0 a 9,2 ppm, região típica para hidrogênios ligados a sistemas aromáticos [75]. Além desses, é observado um sinal em 4,74 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos, o qual possuem multiplicidade duplete devido ao acoplamento com o hidrogênio da função amina, e estes por sua vez apresentam sinal em 5,94 ppm, com multiplicidade triplete [75]. Por sua vez, o espectro de RMN ¹³C apresentou os sinais na região entre 100 a 160 ppm, região típica para carbonos de sistemas aromáticos, além de um sinal em 49 ppm, referente aos carbonos metilênicos [75]. Na Tabela 18 são apresentados os sinais registrados, juntamente com as multiplicidades e os valores das constantes de acoplamento de cada sinal. Ao comparar esses com o descrito na literatura [16,53] é possível notar que os valores estão totalmente concordantes entre si.

FIGURA 56 - ESPECTROS DE RMN ¹H (SUPERIOR) E ¹³C (INFERIOR), EM FREQUÊNCIA DE 200 MHz PARA O LIGANTE L^P, EM SOLUÇÃO DE CDCl₃.



O espectro de FTIR para o ligante L (Figura 58) apresenta uma série de sinais característicos para sistemas aromáticos [75], como na região em torno de 1600 a 1500 cm⁻¹, a que se refere aos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{aromático}}$, em torno de 1410 cm⁻¹, pertinente aos modos vibracionais $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{aromático}}$, na região em torno de 1000 cm⁻¹,

referente aos modos vibracionais $\delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$, e em 736 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\pi(\text{C-H})_{\text{aromático}}$. O sinal alargado em torno 3400 cm^{-1} refere-se aos modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de EtOH e H_2O adsorvidos no sólido, o qual sobrepõem o sinal esperado nessa região, pertinente aos modos vibracionais $\nu(\text{N-H})$. O espectro apresenta-se concordante com o descrito na literatura [16,53].

TABELA 12 - VALORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ) ^1H E ^{13}C (EM ppm) E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO (J) (EM Hz) REGISTRADOS PARA

O LIGANTE L ^P			
	δ ^1H (ppm) (Mult., Integ.)	J (Hz)	δ ^{13}C (ppm)
1	7,73 (t, 1,0 H)	7,7	142
2	7,94 (d, 1,7 H)	7,7	121
3	---	---	157
4	4,74 (s, 3,9 H)	---	49
5	---	---	141
6	6,70 (s, 1,6 H)	---	101
7	---	---	129
8	7,94 (dd, 2,0H)	6,7; 1,4	134
9	7,43 (dd, 1,9 H)	1,4; 2,8	122
10	8,88 (dd, 1,9 H)	2,7; 1,5	147
11	---	---	138
12	---	---	146
13	9,16 (dd, 2,0 H)	3,0; 1,2	150
14	7,48 (dd, 1,9 H)	0,9; 3,1	122
15	8,32 (dd, 1,9 H)	7,2; 1,1	130
16	---	---	123
17	5,94 (s, 1,4 H)	---	---

FIGURA 57 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO LIGANTE L^P

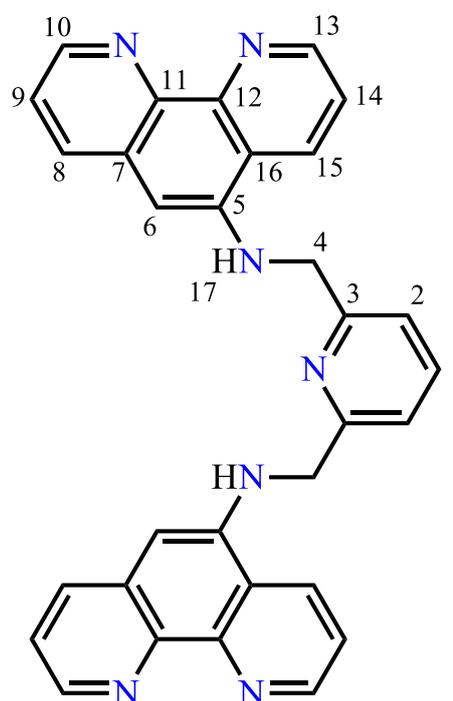
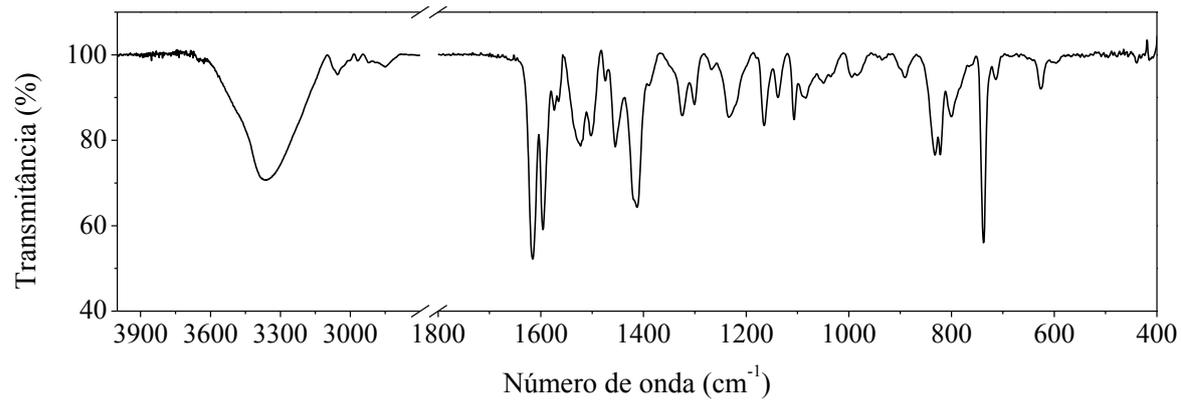


FIGURA 58 - ESPECTRO DE FTIR PARA O LIGANTE L^P

APÊNDICE 5 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO Ru₂L^P

O espectro de RMN ¹H (Figura 59) apresentou uma gama maior de sinais do que os seus precursores, todos em uma região muito próxima entre si. Isso torna mais difícil a atribuição dos sinais para seus respectivos núcleos de hidrogênio. A maior parte desses apresentam-se em torno de 7,00 a 9,00 ppm, região típica para hidrogênios ligados a sistemas aromáticos, além de um sinal em 4,83 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos [75]. Na Tabela 19 são descritos os valores de deslocamento químico dos sinais, juntamente com as multiplicidades. Ao comparar esse espectro com o reportado na literatura, é possível notar que ambos apresentam os mesmos sinais [53].

FIGURA 59 - ESPECTROS DE RMN ¹H, EM FREQUÊNCIA DE 200 MHZ PARA O COMPLEXO Ru₂L^P, EM SOLUÇÃO DE CD₃CN

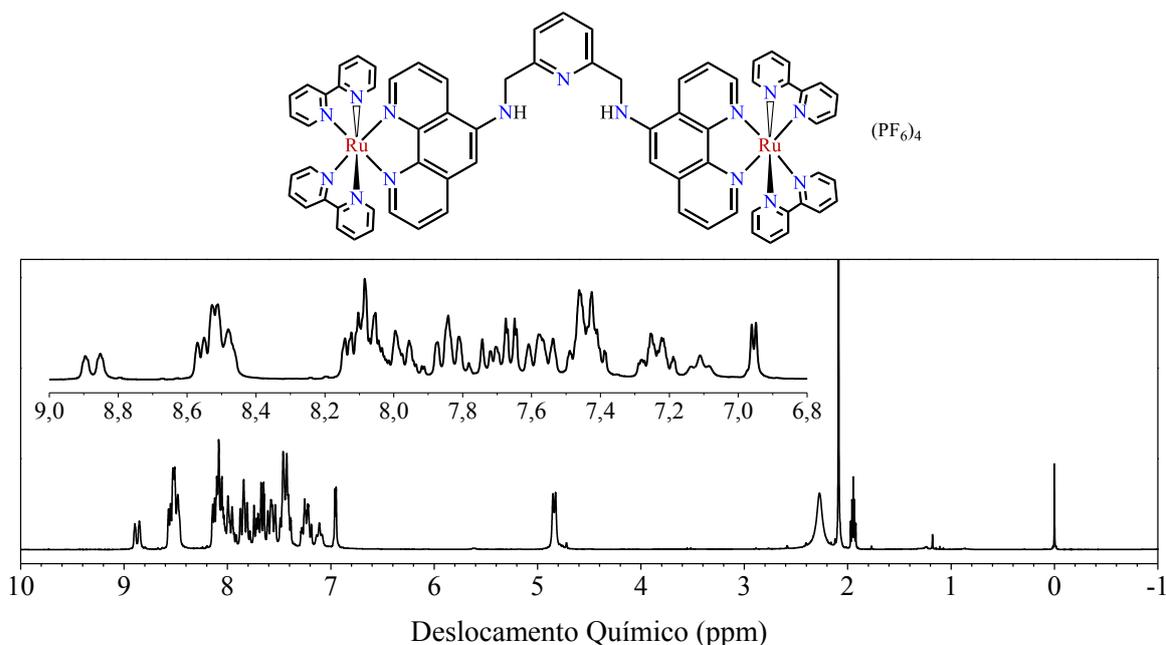
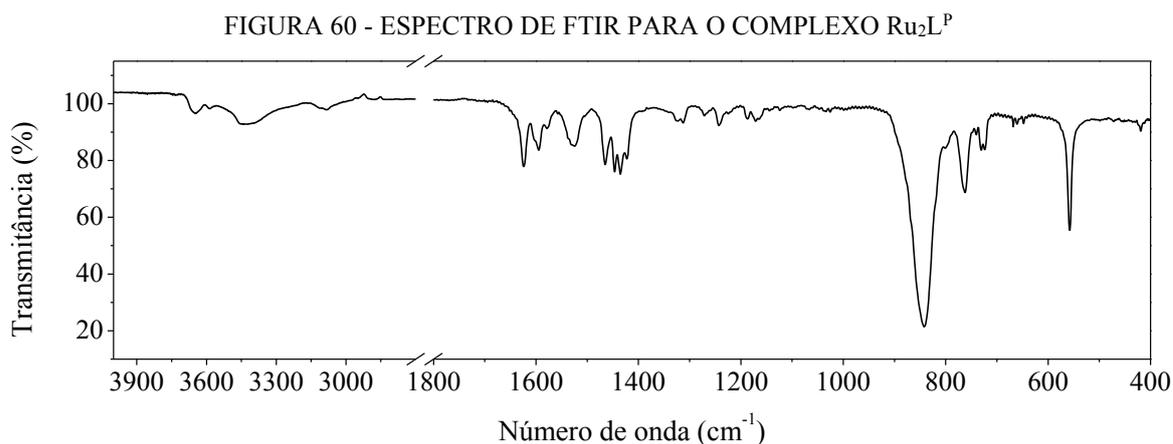


TABELA 19 - VALORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO E MULTIPLICIDADE (EM PARENTESSES) REGISTRADOS NO ESPECTRO DE RMN ¹H E PARA O COMPLEXO Ru₂L^P

8,87	8,57-8,48	8,14-8,03	7,98	7,84	7,74-7,64	7,58	7,44	7,23	7,11	6,95	4,83
(d)	(m)	(m)	(d)	(t)	(m)	(dd)	(m)	(m)	(t)	(d)	(d)

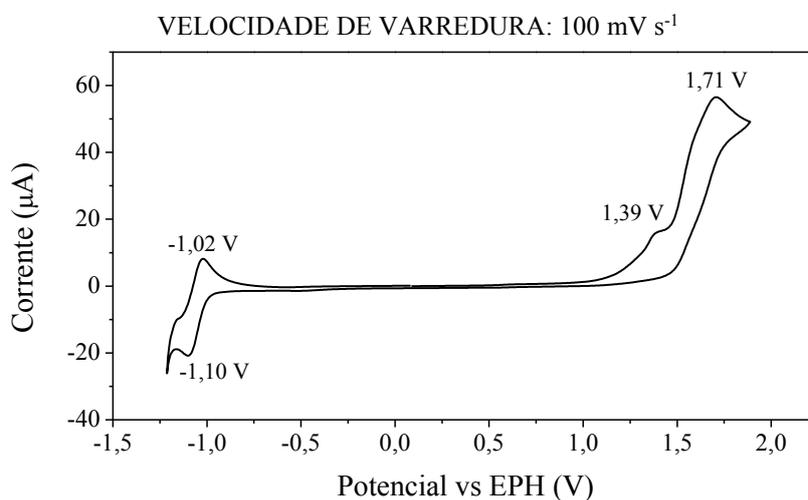
O espectro de FTIR (Figura 60) apresenta poucos sinais intensos. Nesse é possível identificar um grupo de sinais entre 1619 a 1417 cm⁻¹, atribuídos aos modos vibracionais $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromático}} + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{aromático}}$, na região em torno de 1323 cm⁻¹, referente aos modos vibracionais $\nu(\text{C}-\text{N})$, na região em torno de 1164 cm⁻¹, referente aos modos vibracionais

$\delta(\text{C-H})_{\text{aromático}}$, na região entre 757 a 721cm^{-1} , a que se refere aos modos vibracionais $\pi(\text{C-H})_{\text{aromático}}$, em torno de 656cm^{-1} , pertinente aos modos vibracionais $\pi(\text{C=C})_{\text{aromático}}$, os sinais em 840 e 555cm^{-1} , atribuídos modos vibracionais dos contra-íons PF_6^- ($\nu(\text{P-F})$ e $\delta(\text{F-P-F})$, respectivamente), e o sinal em 420cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu(\text{Ru-N})$ [75]. Ao comparar esse com o descrito na literatura, é possível notar que esses são concordantes entre si [16,53].



Análise de voltametria cíclica foi realizada para o composto $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$, o voltamograma registrado é apresentado na Figura 61. Na região de potencial positivo é observado dois processos irreversíveis quimicamente, um de menor intensidade em $1,39\text{V}$, e outro de maior intensidade em $1,71\text{V}$. Na Região de potencial negativo é observado um único processo redox, com valor de $E_{1/2}$ igual a $-1,06\text{V}$, sendo esse processo atribuído ao par redox $\text{bpy}^{(0/-)}$. O perfil voltamétrico se encontra similar ao apresentado na literatura [53].

FIGURA 61 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPLEXO $\text{Ru}_2\text{L}^{\text{P}}$ EM ACN, TBAPF_6 ($0,1\text{mol L}^{-1}$) COMO ELETRÓLITO SUPORTE, FIO DE PRATA COMO PSEUDO-REFERÊNCIA, ELETRODO DE PLATINA COMO ELETRODO DE TRABALHO E FIO DE PLATINA COMO CONTRA-ELETRODO.

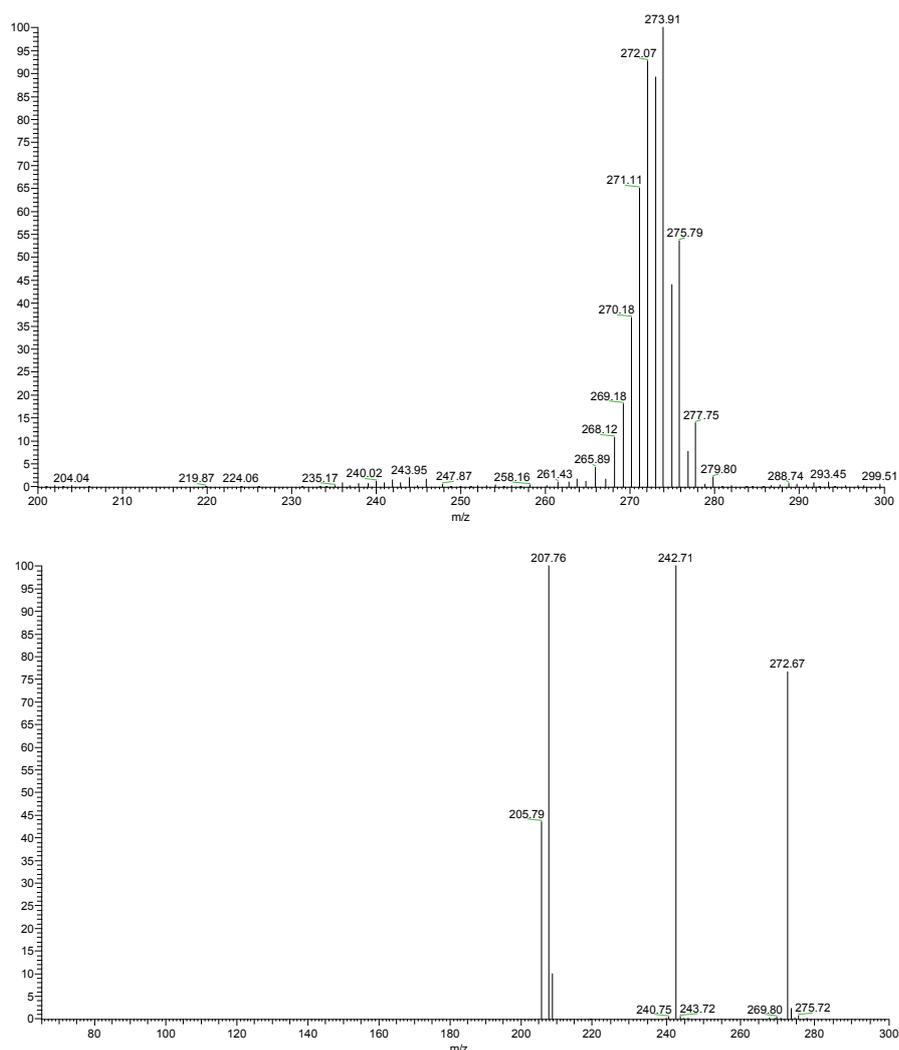


APÊNDICE 6 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO RuNO

A síntese do complexo RuNO foi realizada de acordo com a rota sintética descrita por Muller e Takeuchi [54]. O sólido obtido ao final da síntese, de coloração bordo pálido, apresentou-se fortemente higroscópico, o que poderia justificar o rendimento de síntese superior a 100%.

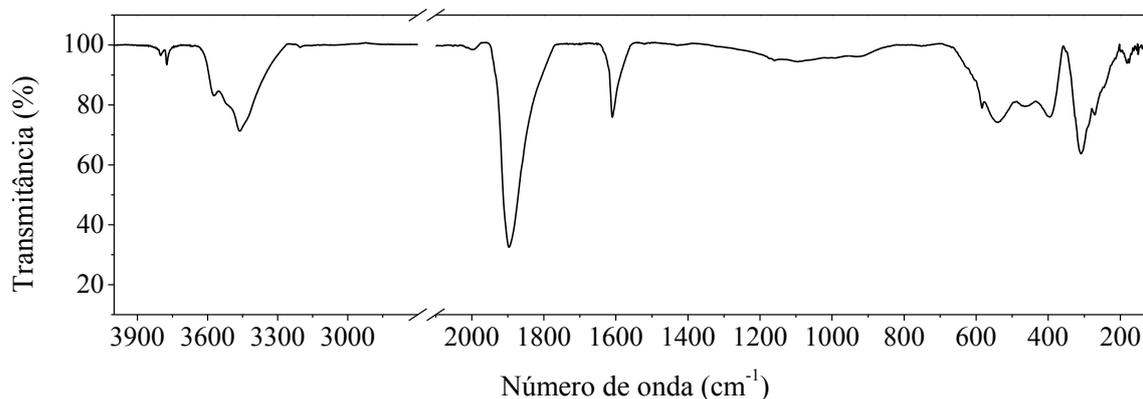
A análise de espectrometria de massas no modo negativo, apresentado na Figura 62, indicou a presença predominante de um íon molecular com razão m/z igual a 272,62, o que corresponde ao composto $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{OH}_2)(\text{OH})]^-$, o qual sofre um primeiro processo de perda de massa correspondente a 29,96, que condiz com a perda de $\text{NO}_{(\text{g})}$, e um segundo processo de perda correspondente a 34,97, o que condiz com a perda de um radical cloro.

FIGURA 62 - ESPECTROS ESI(-)-MS, PARA O COMPLEXO RuNO, APRESENTANDO O PADRÃO ISOTÓPICO (SUPERIOR) E PERFIL DE FRAGMENTAÇÃO (INFERIOR)



Na Figura 63 é apresentado o espectro de FTIR-ATR registrado para o complexo RuNO. esse é constituído de poucas bandas de absorção, devido a número reduzido de átomos em sua estrutura, correspondendo a poucos modos vibracionais ativos no FTIR. a atribuição tentativa das bandas de absorção foi realizada com base na literatura [87,88].

FIGURA 63 - ESPECTRO DE FTIR-ATR, DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO E AFASTADO, PARA O COMPLEXO RuNO



Inicialmente é observado uma banda mais intensa em 307 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu(\text{Ru-Cl})$. Em seguida existe um conjunto de três bandas, uma em 395 cm^{-1} , referente ao modo vibracional $\nu(\text{Ru-O})$, outra em 454 cm^{-1} , para o modo vibracional $\rho(\text{H}_2\text{O})$, e a terceira em 533 cm^{-1} , pertinente ao modo vibracional $\delta(\text{Ru-NO}^+)$. Sequencialmente, são identificadas duas bandas intensas e finas, uma em 1609 cm^{-1} , que corresponde ao modo vibracional $\delta(\text{H}_2\text{O})$, e outra em 1894 cm^{-1} , pertinente ao modo vibracional $\nu(\text{NO}^+)$. Mais adiante são identificadas duas bandas alargadas, em 3459 e 3570 cm^{-1} , associadas aos modos vibracionais $\nu(\text{H}_2\text{O})$, atribuídas tanto aos ligantes aqua, quanto às moléculas de água adsorvidas no sólido. E por fim, observa-se uma banda de pequena intensidade em 3774 cm^{-1} , que corresponde aproximadamente o dobro do número de onda da banda $\nu(\text{NO}^+)$ (1894 cm^{-1}), o que pode caracterizar essa banda como segundo harmônico desta última.

O espectro de absorção na região do visível, registrado para uma solução de $9,96\text{ g L}^{-1}$ do complexo RuNO, em uma solução aquosa de HCl $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (Figura 64) apresenta um sinal alargado e um máximo de absorção em 506 nm , de absorvidade molar igual a $46\text{ L cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. essa banda é correspondente a transição proibida do tipo MLCT, de baixa intensidade, envolvendo o centro metálico de rutênio(II) e o ligante NO^+ [88].

Na literatura [90] é descrito que complexos do tipo $[\text{RuCl}_x(\text{NO}^+)(\text{OH}_2)_{5-x}]^{3-x}$ mostram comprimentos de onda de absorção que dependem do número de Cl^- coordenados ao centro metálico de rutênio(II) (Tabela 20). o valor de 506 nm encontrado em nosso trabalho

FIGURA 64 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA O COMPLEXO RuNO EM SOLUÇÃO DE HCl 1,0 mol L⁻¹

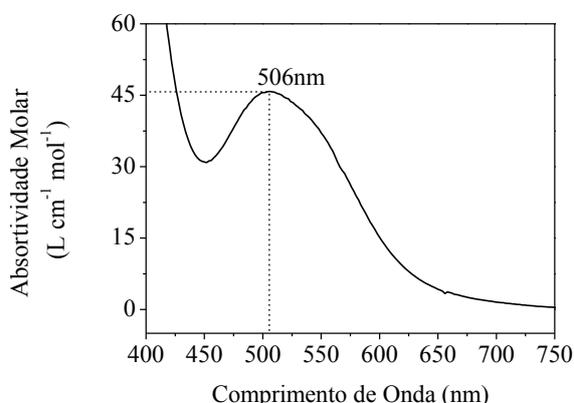


TABELA 13 - NÚMERO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA E ABSORTIVIDADE MOLAR PARA OS COMPLEXOS DO TIPO [RuCl_x(NO⁺)(OH₂)_{5-x}]^{3-x} [90]

X	λ_{\max} (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)
5	519	50,4
4	500	50,2
3	480	49,0
2	448	47,9
1	420	---

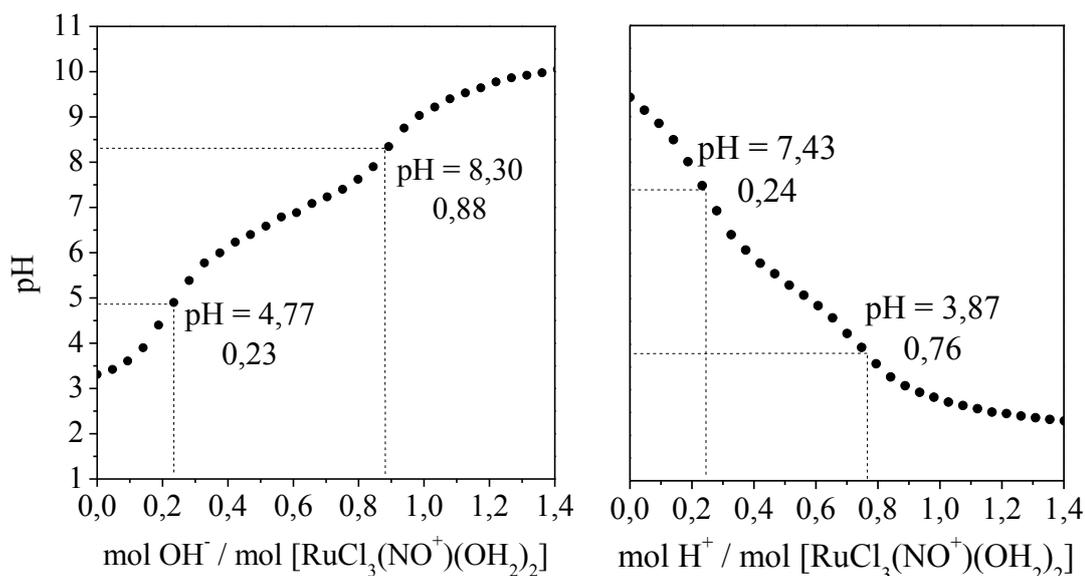
é muito próximo ao descrito com a presença de quatro ligantes Cl⁻ na primeira esfera de coordenação, porém este complexo apresentaria carga líquida -1, o que não condiz com o sólido obtido.

Mercer e colaboradores [90] descrevem em seu trabalho que complexos [RuCl_x(NO⁺)(OH₂)_{5-x}]^{3-x}, onde X igual a 3 ou 4, possuem a presença de prótons dissociáveis em sua estrutura, oriundos dos ligantes aqua. Cada um desses prótons apresenta diferentes constantes de acidez (K_a) e são proporcionais ao número de ligantes aqua coordenados ao centro metálico, o que permite, a partir de uma curva de titulação ácido/base, identificar o número de ligantes aqua na esfera de coordenação.

Para tanto, ao registrar a curva de titulação ácido/base de uma solução aquosa do complexo RuNO (Figura 65), realizando primeiro a adição de íons OH⁻ e em seguida a adição de íon H⁺, são observados dois pontos de inflexão em ambas as curvas, em pH 4,77 e 8,30 para a curva gerada a partir da adição de OH⁻, e pH 3,87 e 7,43 para a curva de adição de H⁺. Diante disso, pode-se afirmar que o composto apresenta dois prótons dissociáveis, relacionados aos dois ligantes aqua presentes em sua estrutura, o que está de acordo com a análise de espectrometria de massas. Indo mais além, também é possível afirmar que o processo é reversível, uma vez que os dois pontos de inflexão se fazem presente tanto na etapa de aumento de pH quanto na etapa de retorno ao pH inicial.

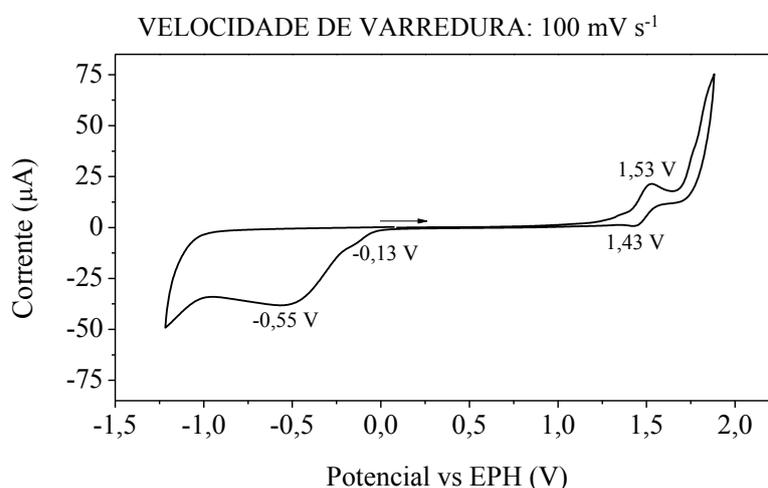
A partir dos pontos de inflexão é possível determinar os valores de K_a, utilizando a Equação de Henderson-Hasselbach (Equação 9, página 46). Assim, foram registrados os valores de 5,320x10⁻⁵ para o primeiro equilíbrio, e de 6,664x10⁻⁹ para o segundo equilíbrio, o que são valores próximos ao descrito na literatura, de 1,12x10⁻⁵ e 3,40x10⁻⁸ [90].

FIGURA 65 - CURVA DE TITULAÇÃO ACIDO/BASE PARA UMA SOLUÇÃO AQUOSA DO COMPLEXO RuNO, EXPRESSA EM RAZÃO MOLAR DE OH⁻ OU H⁺ POR MOL DO COMPLEXO



O voltamograma registrado para o complexo RuNO está apresentado na Figura 66. Nesse, estão presentes três processos eletroquímicos. Na região de potencial entre 1,75 V e 1,25 V é observado um processo oxidativo quase-reversível, de potencial $E_{1/2}$ igual a 1,48 V, atribuído inicialmente ao par redox Ru^(2+/3+). Na região de potencial entre 0,00 e -1,00 V são observados dois processos irreversíveis quimicamente, sendo o sinal de maior corrente, em E_{red} igual a -0,55 V, atribuído à redução NO^(+/0), e o sinal de menor corrente, em E_{red} igual a -0,13 V, atribuído à redução NO^(+/0) no complexo [RuCl₃(NO⁺)(ACN)₂], gerado a partir de reações de trocas de ligantes H₂O por moléculas de ACN.

FIGURA 66 - VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPLEXO RuNO EM ACN, TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) COMO ELETRÓLITO SUPORTE, FIO DE PRATA COMO PSEUDO-REFERÊNCIA, ELETRODO DE PLATINA COMO ELETRODO DE TRABALHO E FIO DE PLATINA COMO CONTRA-ELETRODO.



As atribuições propostas para os processos de redução podem ser suportados através do Parâmetro Eletroquímico de Lever. No Quadro 4 são apresentados os cálculos de potencial de redução $\text{NO}^{(+0)}$ para os complexos RuNO e $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$, os valores obtidos foram de -0,46 V e -0,08 V, respectivamente. À vista disso, observa-se que o valor calculado para a espécie RuNO é próximo ao valor experimental de -0,55 V e o valor calculado para a espécie $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$ é próximo ao valor experimental de -0,13 V.

No Quadro 5 são apresentados os cálculos de potencial redox $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ para os complexos RuNO e $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$, sendo os valores registrados de 0,34 e 0,92 V, respectivamente. Estes valores apresentam-se discrepantes do valor experimental de 1,48 V, atribuído inicialmente ao par redox $\text{Ru}^{(2+/3+)}$, logo, este resultado pode sugerir tanto a possibilidade da atribuição inicial estar equivocada, quanto do Parâmetro Eletroquímico de Lever não ser capaz de descrever o processo redox $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ para esses complexos, por existir uma interação muito forte entre o íon metálico de Ru^{2+} e o ligante NO^+ .

QUADRO 4 - CÁLCULO DO POTENCIAL DE PICO CATÓDICO $\text{NO}^{(+0)}$ A PARTIR DO PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER, PARA OS COMPLEXOS RuNO (ESQUERDA) E $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$ (DIREITA)

$E = 0,62[\Sigma E_L] - 0,06$ $E = 0,62[3E_L(\text{Cl}^-) + 2E_L(\text{H}_2\text{O})] - 0,06$ $E = 0,62[3(-0,24) + 2(0,04)] - 0,06$ $E = 0,62(-0,64) - 0,06$ $E = -0,46 \text{ V}$	$E = 0,62[\Sigma E_L] - 0,06$ $E = 0,62[3E_L(\text{Cl}^-) + 2E_L(\text{ACN})] - 0,06$ $E = 0,62[3(-0,24) + 2(0,34)] - 0,06$ $E = 0,62(-0,04) - 0,06$ $E = -0,08 \text{ V}$
--	--

QUADRO 5 - CÁLCULO DO POTENCIAL DE PICO ANÓDICO $\text{Ru}^{(2+/3+)}$ A PARTIR DO PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER, PARA OS COMPLEXOS RuNO (ESQUERDA) E $[\text{RuCl}_3(\text{NO}^+)(\text{ACN})_2]$ (DIREITA)

$E = 0,97[\Sigma E_L] + 0,04$ $E = 0,97[3E_L(\text{Cl}^-) + 2E_L(\text{H}_2\text{O}) + E_L(\text{NO}^+)] + 0,04$ $E = 0,97[3(-0,24) + 2(0,04) + 0,95] + 0,04$ $E = 0,97(0,31) + 0,04$ $E = + 0,34 \text{ V}$	$E = 0,97[\Sigma E_L] + 0,04$ $E = 0,97[3E_L(\text{Cl}^-) + 2E_L(\text{ACN}) + E_L(\text{NO}^+)] + 0,04$ $E = 0,97[3(-0,24) + 2(0,34) + 0,95] + 0,04$ $E = 0,97(0,91) + 0,04$ $E = + 0,92 \text{ V}$
--	--

APÊNDICE 7 - PARÂMETRO ELETROQUÍMICO DE LEVER (E_L)

Na área de eletroquímica de compostos de coordenação, um dos parâmetros mais utilizado e conhecido é o Parâmetro Eletroquímico de Lever. Esse foi proposto em um artigo escrito por Alfred B. P. Lever, em 1990 [63], o qual procurava parametrizar a influência dos ligantes coordenados a íons de metais de transição nos valores de potencial redox destes. Essa proposta é similar ao papel do parâmetro Dq na espectroscopia eletrônica, na qual é a medida que indica a influência dos ligantes nas propriedades espectroscópicas destes íons.

Posteriormente, em 1994, um segundo trabalho publicado por Lever e seus colaboradores, Elaine S. Dodsworth e Anton A. Vlček [64], avaliou se essa parametrização era capaz de representar o comportamento do potencial redox de ligantes eletroativos, uma vez que estes também sofrem influências dos demais ligantes coordenados ao íon metálico.

Como resultado dos estudos, tal parâmetro, denominado como E_L , juntamente com constantes empíricas de cada sistema, relacionadas, por exemplo, ao tipo de íon metálico, estado de spin, número de coordenação e solvente, apresentou-se satisfatoriamente condizente com os dados experimentais, surgindo assim um modelo capaz de avaliar a influência dos ligantes nos estudos eletroquímicos de compostos de coordenação, bem como prever alguns comportamentos.

Para estabelecer tal parametrização, teve-se como base a premissa de que os ligantes influenciam o potencial da maneira igual, independente da sua natureza (bases duras ou macias), além de envolver somente processos redox do tipo $M^{(n/n-1)}$, de natureza reversível ou quase-reversível (situação no qual a velocidade de transferência de elétron é superior ou similar a velocidade difusional). Contudo, Lever apontou que em situações nas quais essa premissa não pode ser tomada como verdade, ou seja, em que o complexo apresenta um comportamento diferenciado ou mudanças estruturais durante o processo redox, deve-se ter cuidado ao usar tal abordagem. Dentre tais, foram apontadas situações como:

- Sinergismo forte entre o ligante e o íon metálico;
- Sinergismo forte entre o complexo e o solvente;
- Impedimento estérico dos co-ligantes, afetando a interação do ligante com o íon metálico;
- Ligantes lábeis;
- Ligantes não-inocente (ligantes eletroativos que apresentam forte interação com o íon metálico);
- Ligantes macrocíclicos de cavidade fixa;

7.1 CONSTRUÇÃO DO PARÂMETRO

Para dar início à construção da parametrização, foi utilizado como referência a família dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_n\text{L}_{6-2n}]^{+y}$ ($n = 1, 2$ ou 3), uma vez que esses apresentam: I) um único processo redox, envolvendo o par $\text{Ru}^{(2+/3+)}$, sendo esse normalmente de caráter reversível ou quase-reversível, e praticamente não sofre influências do solvente e do eletrólito de suporte; II) composição química diversificada, contendo diferentes ligantes na posição L; III) a manutenção da configuração geométrica (*cis/trans*) durante o processo de oxirredução.

A parametrização tem como ponto de partida o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, o qual possui valor de potencial de redox (E_{obs}) igual a +1,53 V vs EPH, em solução de acetonitrila. O parâmetro para o ligante bpy, denominado como $E_L(\text{bpy})$, foi inicialmente definido como 1/6 do valor do potencial para $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, uma vez que os ligantes bpy ocupam 6 pontos de coordenação no íon metálico de Ru^{2+} (Equação 17).

$$E_L(\text{bpy}) = +1,53/6 = +0,255 \text{ V} \quad (17)$$

Uma vez definido o valor de $E_L(\text{bpy})$, pôde-se calcular o valor de $E_L(L)$ nos complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_n\text{L}_{6-2n}]^{+y}$, apoiando-se na ideia de que o potencial observado deve ser igual à soma dos diversos valores de $E_L(L)$ multiplicado pelo número de pontos de coordenação que o respectivo ligante ocupa (Equação 18).

$$E = \sum_0^i n_i E_L(L_i) = [\sum E_L] \quad (18)$$

A partir desse ponto foi definido inicialmente o valor de E_L para diversos ligantes. Todavia, observou-se que cada ligante L poderia apresentar até 3 valores diferentes de E_L . Isso ocorre pelo fato de que o cálculo anterior pode ser realizado a partir de 3 espécies diferentes, a primeira, que possui duas moléculas de bpy coordenadas ao íon de rutênio(II/III) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{+y}$), a segunda, que apresenta uma molécula de bpy coordenada ao íon de rutênio(II/III) ($[\text{Ru}(\text{bpy})\text{L}_4]^{+y}$), e a terceira, presente para alguns casos, quando o ligante L ocupa todos os pontos de coordenação ($[\text{RuL}_6]^{+y}$).

Nesse caso, os diversos valores de $E_L(L)$ foram utilizados para recalculer o valor de $E_L(\text{bpy})$, a partir de 94 complexos selecionados de $[\text{Ru}(\text{bpy})_n\text{L}_{6-2n}]^{+y}$, para estabelecer, utilizando o método dos mínimos quadrados, qual é o valor mais apropriado para $E_L(\text{bpy})$.

Uma vez estabelecido esse, os parâmetros E_L (L) foram recalculados. Na Tabela 21 são apresentados valores de E_L para alguns ligantes.

Para provar que o parâmetro E_L é capaz de representar o que é observado experimentalmente, Lever selecionou complexos genéricos de rutênio(II), os quais não foram utilizados para gerar o parâmetro em questão, e calculou o valor de potencial (E_{calc}) a partir da Equação 18. Com esses dados, foram gerados gráficos do tipo E_{obs} x E_{calc} , os quais apresentaram padrões lineares do tipo $y = ax + b$ (Equação 19), que se diferenciam em relação ao solvente, que poderia ser aquoso ou de natureza orgânica.

$$E_{obs} = S_m [\Sigma E_L] + I_m \quad (19)$$

O mesmo raciocínio foi aplicado para outros pares redox genéricos ($M^{(n/n-1)}$) e foi observado o mesmo comportamento linear que para o par $Ru^{(2+/3+)}$. No entanto, os dados se agrupavam em conjuntos diferentes de retas, que se diferenciavam, além do solvente, pelo número de coordenação e estado de spin do íon metálico. Na Tabela 22 estão apresentados alguns valores de coeficiente angular e linear registrados para diferentes espécies metálicas.

Algo interessante que foi observado é que o comportamento dos dados independe da

TABELA 14 - VALORES DO PARÂMETRO E_L
PARA ALGUNS LIGANTES

Ligante	E_L / V
Fluorido	- 0,42
Clorido	- 0,24
Bromido	- 0,22
Tiocianato	- 0,06
Aqua	+ 0,04
Cianeto	+ 0,02
Etilenodiamina (en)	+ 0,06
Piridina	+ 0,25
2,2'-Bipiridina (bpy)	+ 0,259
Monóxido de Carbono	+ 0,99

carga líquida dos complexos. Além disso, não são observadas variações significativas de potencial entre isômeros (*cis* e *trans*, *fac* e *mer*), o que torna o comportamento dos dados independentes da configuração geométrica. Contudo, essa última constatação não é verdade para espécies organometálicas, no qual pode-se observar diferenças de potencial entre isômeros de 0,1 a 0,2 V. Mesmo diante disso, os dados podem ser facilmente ajustados a partir da adição de termos de correção, que estão associados às interações orbitales entre o íon metálico e o ligante de cada isômero.

7.2 INTERPRETAÇÃO DE S_m E I_m

Os valores de S_m e I_m são constantes empíricas que apresentam significado químico e podem ser interpretadas como fatores que não foram inicialmente considerados na construção da parametrização.

Primeiramente S_m , está associado a interação dos ligantes com o estado de menor NOX do íon metálico. Quanto maior for o valor de S_m , mais inclinada é a reta, o que indica que a interação dos ligantes com o íon metálico é forte, estabilizando o estado de menor NOX, exigindo assim mais energia para que o processo oxidativo possa ocorrer.

Por sua vez, o valor de I_m , possui uma interpretação menos trivial, em que pode ser associada a soma de três fatores: I) a energia de ionização do par $M^{(n/n-1)}$ em fase gasosa; II) a repulsão eletrostática gerada a partir da interação entre o íon metálico e os ligantes (similar na teoria de campo ligante); III) um fator que envolve tanto o eletrodo de referência, quanto a diferença de energia de solvatação das espécies M^n e M^{n-1} . Como o padrão linear observado (Equação 18) é independente da carga líquida do complexo, conclui-se que o último fator é constante, logo os fatores I e II regem o valor de I_m . O fator I é mais significativo quando se analisa os diferentes pares redox para a mesma espécie metálica. Por sua vez, o fator II apresenta um papel mais importante no valor de I_m . O interessante é que esse fator está

TABELA 15 - VALORES DE COEFICIENTE ANGULAR E LINEAR OBTIDOS (EM V) A PARTIR DOS GRÁFICOS E_{obs} X E_{calc}

Par Redox	n° de Coordenação	Estado de Spin	Solvente	Coef. Angular (S_m)	Coef. Linear (I_m)
Ru ^(+3/+2)	6	Spin baixo	Orgânico	0,97	0,04
			Água	1,14	- 0,35
Cr ^(+3/+2)	6	Spin baixo	Orgânico	1,18	- 1,72
			Água	0,575	- 1,12
Fe ^(+3/+2)	6	Spin Alto	Orgânico	0,84	- 1,18
			Orgânico	0,68	0,24
		Spin Baixo	Orgânico	1,10	- 0,43
			Água	0,89	- 0,25
Mn ^(+2/+)	5	---	Orgânico	1,61	---
			Orgânico	0,81	- 1,76
Mo ^(+/0)	6	---	Orgânico	0,74	- 2,25
Ta ^(+5/+4)	6	---	Orgânico	0,79	0,66

associado somente à contribuição do íon metálico, uma vez que a contribuição dos ligantes está inclusa no termo $[\Sigma E_L]$, além do fato desta ser muito variada, de forma que se ela estivesse presente no termo I_m não seria observado o padrão linear.

7.3 SÉRIE ELETROQUÍMICA DOS LIGANTES

A partir da análise dos valores de E_L dos ligantes estudados foi observado que estes se agrupavam conforme a natureza dos ligantes, permitindo assim estabelecer uma série eletroquímica (Tabela 23), análoga a série espectroquímica e o parâmetro Dq . Uma vantagem no uso desta é o fato que se pode utilizá-la para estipular valores de E_L para ligantes cujo valor ainda não é conhecido.

7.4 POTENCIAL REDOX DE LIGANTES ELETROATIVOS

Devido ao sucesso do parâmetro E_L em descrever o comportamento dos potenciais redox de íon metálicos em compostos de coordenação, um estudo posterior procurou avaliar se o mesmo parâmetro pode descrever o comportamento redox de ligantes eletroativos. Assim, a metodologia deste estudo deu-se de maneira similar ao primeiro, em que os potenciais redox dos ligantes eletroativos foram calculados a partir Equação 18, utilizando os parâmetros E_L já estabelecidos, com o detalhe que, nesse caso, o ligante eletroativo a ser estudado não é incluso no cálculo, ou seja, o termo $[\Sigma E_L]$ inclui somente os demais ligantes na esfera de coordenação.

Ao gerar gráficos do tipo $E_{obs} \times E_{calc}$ foi observado um comportamento linear, de maneira similar ao observado para o potencial de oxidação do íon metálico, com a diferença que nesse caso, o padrão linear está atrelado ao par ligante/íon metálico. Na Tabela 24 são apresentados alguns dos valores de coeficiente angular (S_I) e linear (I_I) registrados. Com relação aos significados químicos desses, S_I está associado às

TABELA 16 - SÉRIE ELETROQUÍMICA DOS LIGANTES

E_L (V)	Ligantes
-0,63 – 0,00	OH ⁻ ; RS ⁻ ; X ⁿ⁻
0,00 – 0,10	Aminas sat.; Aminas insat. (π -apetoras fracas)
0,10 – 0,40	Aminas insat. (π -apetoras fortes)
0,30 -0,04	R ₂ S; RCN; R ₃ P (macias)
0,35 – 0,50	R-NC; R ₃ P (duras); AsH ₃ ; SbH ₃ ; R _x PO ₄ (macios)
0,50 – 0,65	R _x PO ₄ (duras)
0,65 – 0,75	N ₂ , CN ⁻
0,75 – 0,95	L com carga positiva
0,99	CO

interações entre o íon metálico e o ligante, bem como processos de acoplamento interligante, e por sua vez, I_1 está relacionado a energia do orbital LUMO e a influência do íon metálico sobre o ligante a partir da interação de campo ligante.

TABELA 17 - COEFICIENTES ANGULARES E LINEARES (EM V) PARA OS GRÁFICOS

$$E_{\text{obs}} \times E_{\text{calc}} \text{ ML}^{(n/n-1)}$$

Sistema	Coef. Ang. (S_1)	Coef. Lin. (I_1)
Mo ⁰ (bpy)	0,06	- 1,56
Mo(NO) ₂	0,43	- 0,35
Os ^{II} (NO)	0,50	- 0,58
Os ^{II} (bpy)	0,27	- 1,38
Re ^I (bpy)	0,27	- 1,76
Ru ^{II} (NO)	0,62	- 0,06
Ru ^{II} (bpy)	0,25	- 1,40

ANEXO 1 – DADOS CRISTALOGÁFICOS DO COMPLEXO RuL^{ANO}

TABELA 25 - DADOS CRISTALOGÁFICOS E DO REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO RuL^{ANO}.

Fórmula molecular	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₂ N ₄ ORu, PF ₆ , 3(C ₂ H ₃ N)
Massa molecular (g mol ⁻¹)	759.48
Temperatura (K)	297(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Sistema cristalográfico	Tetragonal
Grupo espacial	I4 ₁ /acd
Dimensões de cela unitária	a = 31.7296(10) Å α = 90 ° b = 31.7296(10) Å β = 90 ° c = 12.1591(6) Å γ = 90 °
Volume (Å ³)	12241.4(10)
Z, densidade calculada (Mg/m ³)	16, 1,470
F(000)	5408
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,797
Cor e forma do cristal	Vermelho escuro, paralelepípedo
Dimensões do cristal (mm)	0,209 x 0,179 x 0,087
Faixa de t para coleta (°)	2,2 até 26,0
Índices de faixa	-39 ≤ h ≤ 39, -39 ≤ k ≤ 39, -14 ≤ l ≤ 14
Integralidade para t = 25,2 °	99,7%
Correção de absorção	Semiempírico através dos equivalentes
máxima e mínimo de Transmissão	0.7456 e 0.7145
Reflexões coletadas/ únicas	215560 / 3018 [R(int) = 0,073]
Nº de reflexões ‘observadas’ (I > 2σI)	2470
refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa de F ²
Dados / restrições / parâmetros	3018 / 0 / 131
Perfeição do ajuste F ²	1,131
Índice R finais (dados ‘observado’)	R ₁ = 0.043, wR ₂ = 0.112
Índice R finais (todos os dados)	R ₁ = 0.059, wR ₂ = 0.121
Reflexos ponderadas	w = [σ ² (Fo ²) + (0,0414*P) ² + 68,0781*P] ⁻¹ onde P = (Fo ² + 2Fc ²)/3
Coefficiente de extinção	n/a
Diferença entre pico e vale (e.Å ⁻³)	0,50 e -0,32
Localização do pico de maior diferença	Próximo ao átomo H _{7A}

FIGURA 67 - (SUPERIOR) PROJEÇÃO ORTEP DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\wedge}\text{NO}$, SENDO OS ELIPSOIDES DESENHADOS COM 30 % DE PROBABILIDADE E OS ÁTOMOS DE H COM RAIO ARBITRÁRIO. (INFERIOR) VISÃO AO LONGO DO EIXO c DA CELA UNITÁRIO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO $\text{RuL}^{\wedge}\text{NO}$

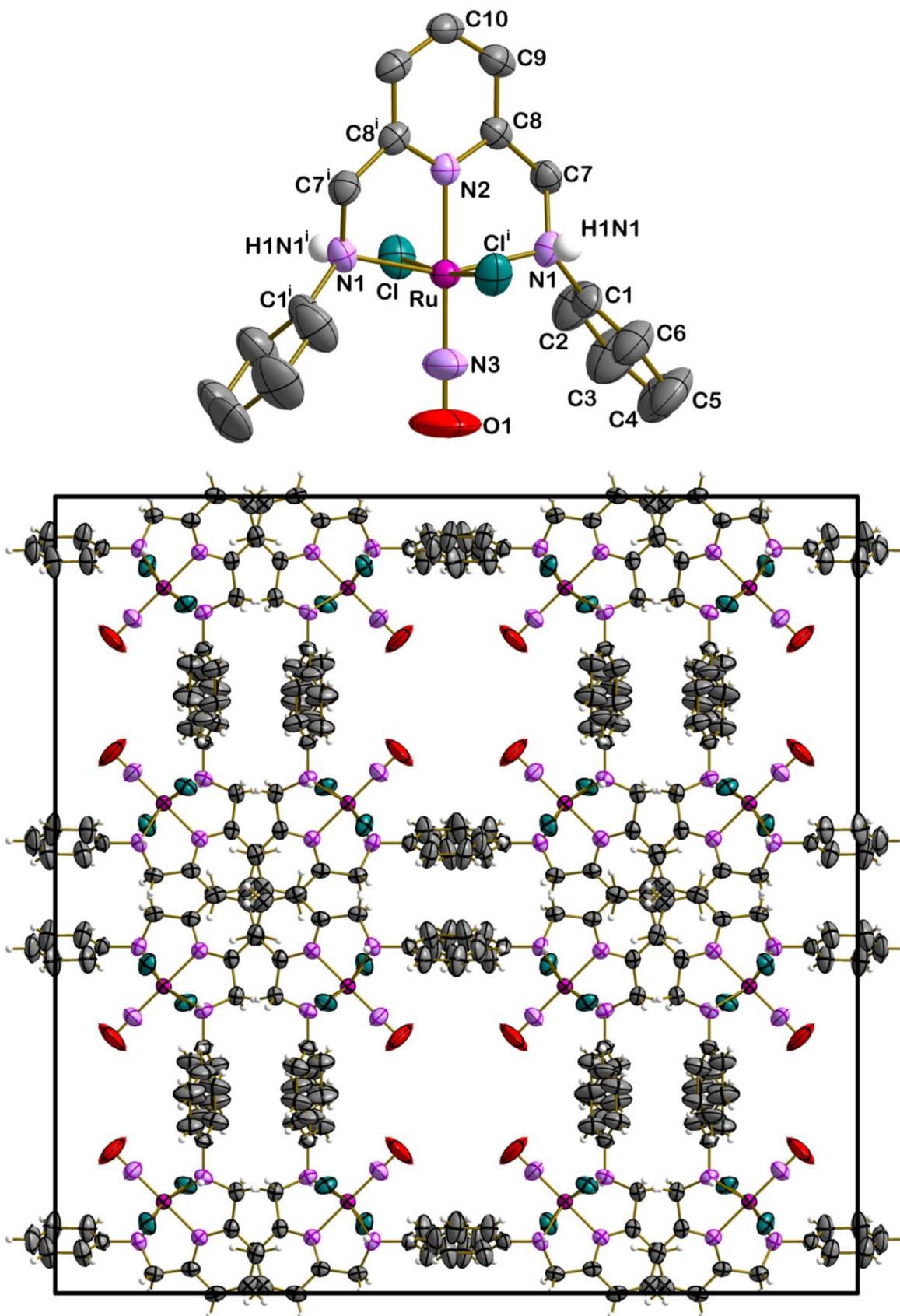


TABELA 26 – DISTÂNCIAS E ÂNGULOS DE LIGAÇÕES PARA O COMPLEXO RuL^{ANO}

Distancias (Å)			
Ru-N(3)	1.731(6)	C(3)-C(4)	1.362(10)
Ru-N(2)	2.008(4)	C(4)-C(5)	1.370(10)
Ru-N(1)	2.131(3)	C(5)-C(6)	1.389(8)
Ru-N(1)#1	2.131(3)	C(7)-C(8)	1.498(6)
Ru-Cl#1	2.3666(11)	C(7)-N(1)	1.499(5)
Ru-Cl	2.3666(11)	C(8)-N(2)	1.346(4)
C(1)-C(6)	1.344(7)	C(8)-C(9)	1.386(6)
C(1)-C(2)	1.370(7)	C(9)-C(10)	1.366(5)
C(1)-N(1)	1.461(5)	N(1)-H(1N1)	0.72(4)
C(2)-C(3)	1.400(8)	N(3)-O(1)	1.139(8)
Ângulos (°)			
N(3)-Ru-N(2)	180.00(19)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(6)
N(3)-Ru-N(1)	101.53(10)	C(4)-C(5)-C(6)	119.1(6)
N(2)-Ru-N(1)	78.47(10)	C(1)-C(6)-C(5)	121.1(6)
N(3)-Ru-N(1)#1	101.53(10)	C(8)-C(7)-N(1)	109.2(3)
N(2)-Ru-N(1)#1	78.47(10)	N(2)-C(8)-C(9)	119.4(4)
N(1)-Ru-N(1)#1	156.95(19)	N(2)-C(8)-C(7)	114.1(3)
N(3)-Ru-Cl#1	93.85(3)	C(9)-C(8)-C(7)	126.5(4)
N(2)-Ru-Cl#1	86.15(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.0(4)
N(1)-Ru-Cl#1	86.40(11)	C(9)#1-C(10)-C(9)	121.1(6)
N(1)#1-Ru-Cl#1	92.06(11)	C(1)-N(1)-C(7)	114.3(3)
N(3)-Ru-Cl	93.86(3)	C(1)-N(1)-Ru	119.2(3)
N(2)-Ru-Cl	86.14(3)	C(7)-N(1)-Ru	107.7(2)
N(1)-Ru-Cl	92.06(11)	C(1)-N(1)-H(1N1)	104(3)
N(1)#1-Ru-Cl	86.40(11)	C(7)-N(1)-H(1N1)	108(4)
Cl#1-Ru-Cl	172.29(6)	Ru-N(1)-H(1N1)	102(3)
C(6)-C(1)-C(2)	120.5(5)	C(8)-N(2)-C(8)#1	122.2(5)
C(6)-C(1)-N(1)	118.5(4)	C(8)-N(2)-Ru	118.9(2)
C(2)-C(1)-N(1)	120.9(4)	C(8)#1-N(2)-Ru	118.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.8(6)	O(1)-N(3)-Ru	180.0(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(6)		

**ANEXO 2 – IMAGENS DE CONTORNO DOS ORBITAIS MOLECULARES
CALCULADOS PARA O ISÔMERO *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO**

FIGURA 69 – DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES CALCULADOS PARA O ISÔMERO
trans-cis^H-Ru₃L^PNO

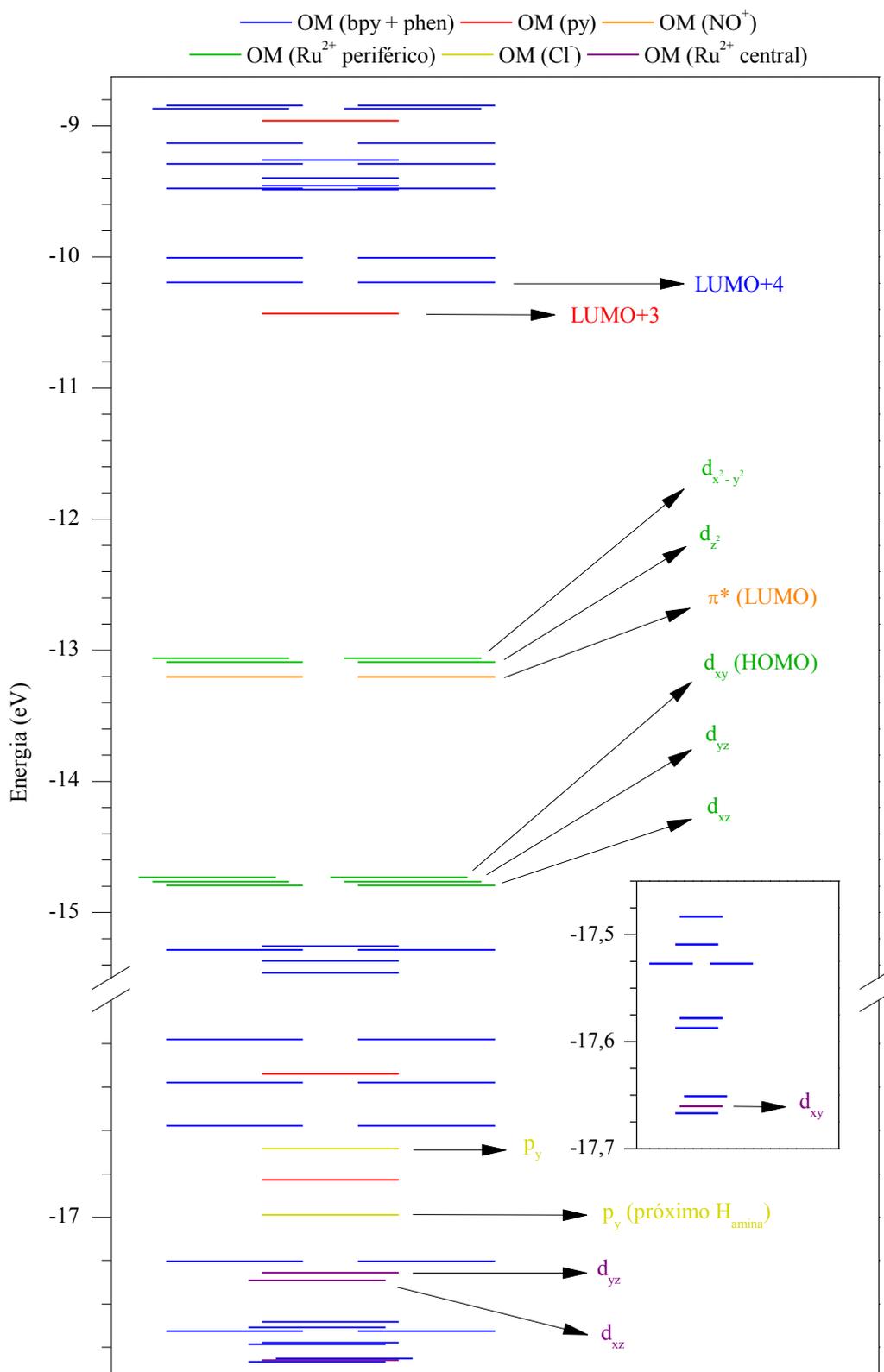
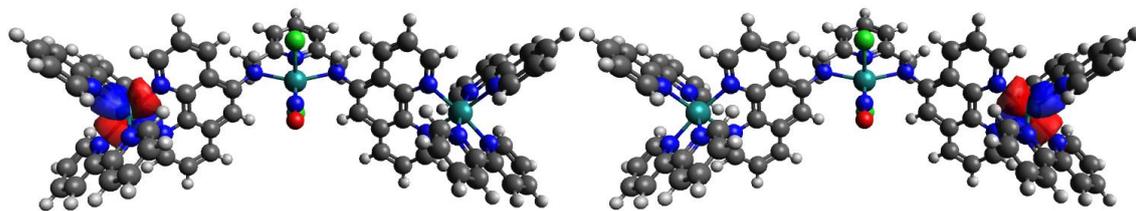
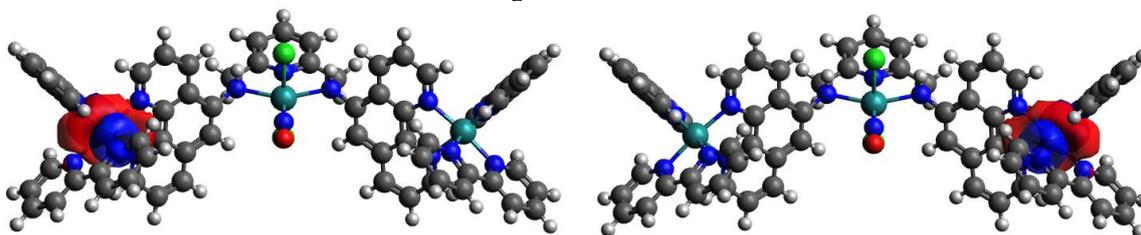


FIGURA 70 – IMAGENS DE CONTORNO DOS ORBITAIS MOLECULARES DE CARÁTER DOS ÍONS DE Ru^{2+} PERIFÉRICOS DO ISÔMERO *trans-cis*^H- $\text{Ru}_3\text{L}^{\text{P}}\text{NO}$

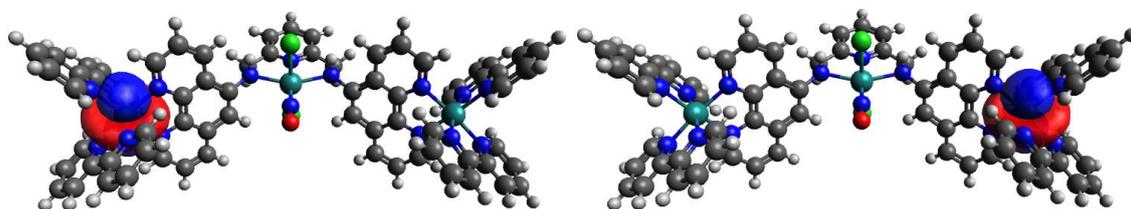
$d_{x^2-y^2}$ (LUMO+2)



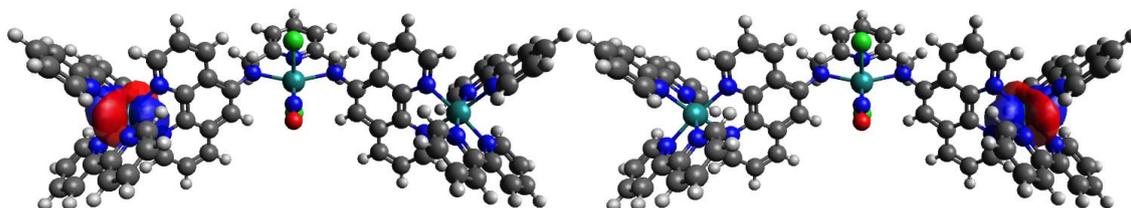
d_{z^2} (LUMO+1)



d_{xy} (HOMO)



d_{yz} (HOMO-1)



d_{zx} (HOMO-2)

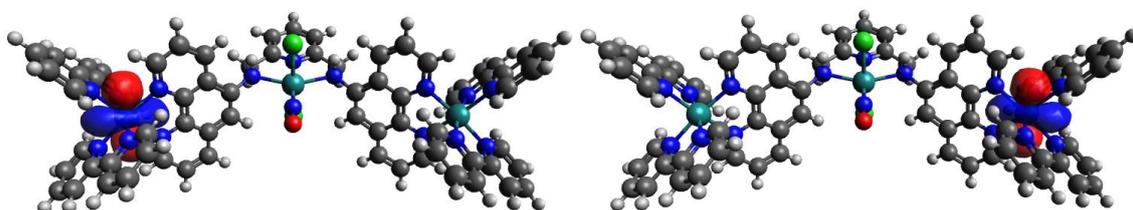
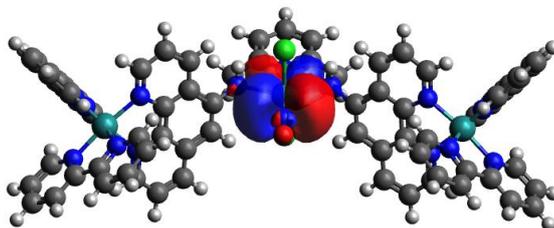
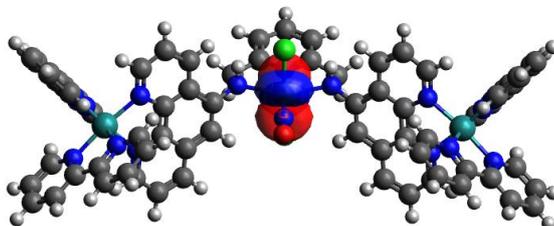


FIGURA 71 – IMAGENS DE CONTORNO DOS ORBITAIS MOLECULARES DE CARÁTER DO ÍON DE Ru^{2+} CENTRAL DO ISÔMERO *trans-cis*^H- Ru_3L^PNO

d_{yz} (HOMO-26)



d_{xz} (HOMO-27)



d_{xy} (HOMO-34)

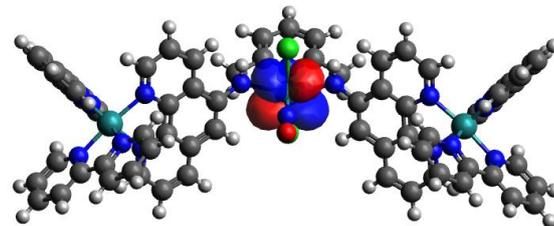
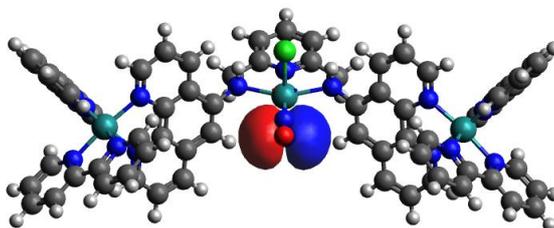


FIGURA 72 - IMAGENS DE CONTORNO DOS ORBITAIS MOLECULARES DE CARÁTER DOS LIGANTES Cl^- DO ISÔMERO *trans-cis*^H- Ru_3L^PNO

p_y (HOMO-22)



p_y (próximo de H_{amina}) (HOMO-24)

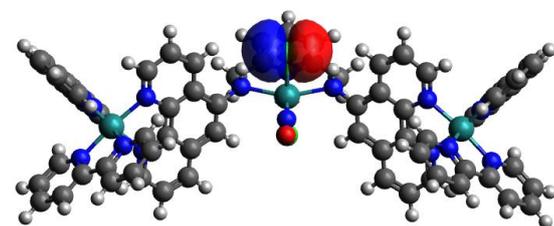


FIGURA 73 - IMAGENS DE CONTORNO DOS ORBITAIS MOLECULARES DE CARÁTER DOS LIGANTES NO⁺ DO ISÔMERO *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO

LUMO

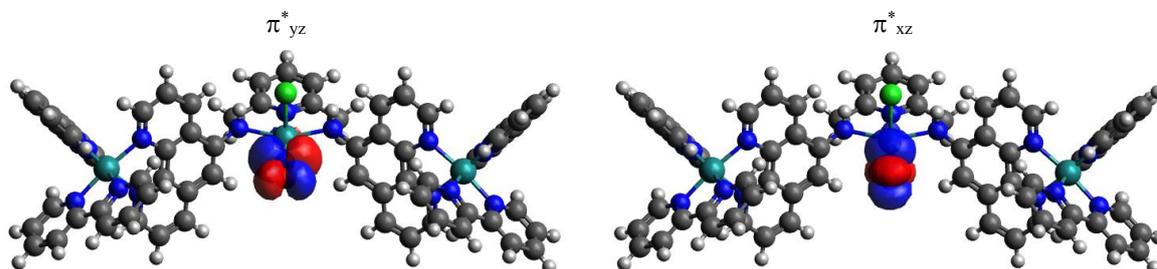


FIGURA 74 - IMAGEM DE CONTORNO DO PRINCIPAL ORBITAL MOLECULAR DE CARÁTER DA PORÇÃO py DO ISÔMERO *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO

LUMO+3

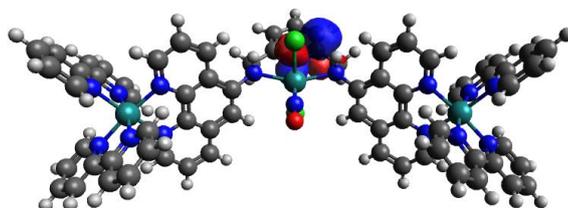


FIGURA 75 - IMAGENS DE CONTORNO DO PRINCIPAIS ORBITAIS MOLECULARES DE CARÁTER DA PORÇÃO phen DO ISÔMERO *trans-cis*^H-Ru₃L^PNO

LUMO+4

