UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares Baseadas
em Clusters Trinucleares e Complexos Poliimínicos de
Rutênio: unidades de montagem em Química
Supramolecular**

Sofia Nikolaou
Tese de Doutorado

Orientador:
Henrique Eisi Toma

São Paulo
ABRIL de 2002

Ao Marcos, pessoa de quem mais recebi apoio e confiança ao longo de toda minha vida.

À Família.

Às minhas grandes amigas Andréa, Denise e Vivian.

Ao Prof. Henrique E. Toma
pela LIBERDADE proporcionada, fundamental para meu amadurecimento
científico.

Agradecimentos

À Dra. Anamaria D. P. Alexiou pela colaboração ao longo da Iniciação científica e na química dos clusters de rutênio.

Ao Prof. Koiti Araki, sempre disposto a discutir qualquer tipo de dados.

À Prof. Neyde M. Y. Iha pela contribuição nas bancas de qualificação e pelas orientações sobre fotofísica.

À Prof. Denise de O. Silva pela contribuição nas bancas de qualificação.

À Prof. Dalva L. A. de Faria pelos comentários sobre espectros Raman.

Um agradecimento especial à Prof. Vera R. L. Constantino pelos 'bate-papos', dicas e convívio e à Prof. Miwako K. Kuya pela orientação na primeira Iniciação Científica.

Aos demais professores da Inorgânica, especialmente a Prof. Ana Maria Ferreira, Prof. Viktória K. L. Osorio e Prof. Gianluca C. Azzellini, companheiros de bloco.

Ao pessoal da Central Analítica, especialmente a Miriam, o Fernando e o Márcio, que sempre me ajudaram a resolver os problemas com o RMN.

À Alzileine, Cida e especialmente Ivone, pelo café e pelas ótimas conversas.

A todos os colegas do Bloco 2 Térreo.

Aos amigos do IQ, desde os tempos da graduação, especialmente César e Paula, Laércio e Renata, Luciano, Mônica, Paula e Guilherme, e Roseni pelos (muitos) bons momentos.

AO GRUPO

Ao Sérgio Dovidauskas pelo companheirismo nos primeiros tempos da pós-graduação e nas intermináveis sínteses de cluster.

Ao Vagner R. de Souza pelos devaneios (que em certa medida têm se concretizado!!!) sobre Química Supramolecular.

Aos amigos Greg e Mariana, Makoto, Fauze, Gisa e o pequeno Lucas, mais pelos churrascos do que pelo trabalho...

Ao Sérgio Hiroshi Toma, Marcelo Nakamura e André Formiga, por compartilharem parte de seu trabalho comigo.

Aos demais colegas: Hebert, Jeferson, Genebaldo, Izilda, Ildemar, Fábio, Márcio, Ronaldo, Hélio, Rebeca.

Às pessoas que já deixaram o grupo mas com quem compartilhei momentos importantes nos últimos anos.

A todos que contribuíram com o trabalho e com a vida...

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Estruturas Apresentadas Nesta Tese.....	iii
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
Apresentação da Tese	xii
Capítulo 1.....	1
1 Introdução	1
1.1 <i>A Química Supramolecular e Seus Desdobramentos</i>	1
1.2 <i>Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio</i>	4
1.2.1 Síntese, Estrutura e Diagrama de Orbitais Moleculares.....	4
1.2.2 O Estudo de Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio no Grupo de Química Supramolecular.....	9
1.3 <i>O Complexo $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ e Seus Análogos: Unidades Fotoativas em Química Supramolecular</i>	24
1.4 <i>Objetivos</i>	29
Capítulo 2.....	30
2 Procedimento Experimental.....	30
2.1 <i>Reagentes</i>	30
2.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	31
2.3 <i>Espectroscopia Eletrônica</i>	32
2.4 <i>Espectroscopia Vibracional no infravermelho</i>	32
2.5 <i>Espectroscopia Vibracional de Raman ressonante</i>	32
2.6 <i>Voltametria Cíclica</i>	32
2.7 <i>Espectroeletróquímica</i>	33
2.8 <i>Medidas de Luminescência</i>	33
2.9 <i>Actinometria</i>	34
Capítulo 3.....	36
3 Os Clorocomplexos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(Cl)](PF_6)_2$	36
3.1 <i>Síntese</i>	36
3.1.1 Síntese do Cluster Assimétrico $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(CH_3OH)]PF_6$	36
3.1.2 Síntese dos Complexos Mononucleares $[Ru(bpy)_2(P)(Cl)]PF_6 \cdot nH_2O$	38
3.1.3 Síntese dos Dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(Cl)](PF_6)_2$	41
3.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	44
3.2.1 Caracterização Estrutural Através de Técnicas Bidimensionais de RMN do Dímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(tmbpy)Ru(bpy)_2(Cl)](PF_6)_2$	44

3.2.2	O Dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$	57
3.3	<i>Espectroscopia Eletrônica UV-Visível</i>	61
3.3.1	Precursores Mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]\text{PF}_6$	61
3.3.2	Dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$	62
3.4	<i>Voltamogramas Cíclicos dos Clorocomplexos</i>	65
3.5	<i>Comportamento Espectroeletróquímico dos Clorocomplexos</i>	67
3.6	<i>Conclusões Parciais</i>	73
Capítulo 4		74
4	Os Cianocomplexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$	74
4.1	<i>Síntese</i>	74
4.1.1	Síntese dos Precursores Mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$	74
4.1.2	Síntese de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$	75
4.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear – Espectro COSY do dímero</i> $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$	76
4.3	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho</i>	79
4.4	<i>Espectroscopia Eletrônica UV-Visível e Efeito de Solvente</i>	80
4.5	<i>Voltamogramas Cíclicos dos Cianocomplexos</i>	84
4.6	<i>Comportamento Espectroeletróquímico dos Cianocomplexos</i>	86
4.7	<i>Estudo Fotofísico do Mecanismo de Supressão da Emissão dos Dímeros</i> $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$	92
4.7.1	Breves Considerações Sobre Reações Intramoleculares Fotoinduzidas de Transferência de Energia e de Elétrons em Sistemas Supramoleculares	92
4.7.2	Espectros de Emissão à Temperatura Ambiente	95
4.7.3	Espectros de Emissão a 77K	98
4.8	<i>Conclusões Parciais</i>	104
Capítulo 5		105
5	O Trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$	105
5.1	<i>Síntese</i>	105
5.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>	107
5.3	<i>Espectroscopia Eletrônica UV-Visível</i>	112
5.4	<i>Voltamogramas Cíclicos do Trímero</i> $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$	114
5.5	<i>Comportamento Espectroeletróquímico do Trímero</i> $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$	115
5.6	<i>Ensaaios Fotofísicos</i>	118
5.6.1	Medidas de Emissão	118
5.6.2	Medidas de Fotoisomerização do Ligante BPE	119
5.6.3	Discussão	121
5.7	<i>Conclusões Parciais</i>	123
Capítulo 6		124
6	O Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	124

6.1	Síntese.....	124
6.1.1	Discussão sobre a síntese do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	125
6.2	Ressonância Magnética Nuclear.....	128
6.2.1	Espectro de ^1H RMN do Monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	128
6.2.2	Espectro de ^1H RMN do Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	128
6.3	Espectroscopia Eletrônica UV-visível.....	129
6.3.1	Espectro Eletrônico do Monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	129
6.3.2	Espectro Eletrônico do Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	130
6.4	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho e de Raman Ressonante.....	131
6.5	Voltamogramas Cíclicos do Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	134
6.6	Comportamento Espectroeletróquímico do Hexâmero.....	137
6.7	Conclusões Parciais.....	140
Capítulo 7.....		142
7	O Dendrímero Inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$	142
7.1	Síntese.....	142
7.1.1	Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$	142
7.1.2	Síntese do Dendrímero Inorgânico.....	144
7.1.3	Discussão Sobre a Síntese do Dendrímero Inorgânico e de seus Precursores.....	146
7.2	Ressonância Magnética Nuclear - Espectros de ^1H RMN dos Precursores Monoméricos.....	148
7.3	Espectroscopia UV-visível.....	149
7.3.1	Espectros Eletrônicos do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ e seus Precursores.....	149
7.3.2	Espectros Eletrônicos do Dendrímero Inorgânico e de seus Precursores.....	150
7.4	Voltamogramas Cíclicos.....	152
7.4.1	Voltamogramas Cíclicos do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ e de seus Precursores.....	152
7.4.2	Voltamogramas Cíclicos do Dendrímero Inorgânico e de seus Precursores.....	153
7.5	Comportamento Espectroeletróquímico do Trímero e do Dendrímero Inorgânico.....	158
7.5.1	$[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3$	158
7.5.2	$\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$	162
7.6	Conclusões Parciais.....	164
Capítulo 8.....		165
8	Comentários Finais e Perspectivas.....	165
Referências Bibliográficas.....		168

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração idealizada do processo de chaveamento induzido por próton no complexo $[(\text{edta})\text{Ru}(\mu\text{-bta})\text{Ru}(\text{edta})]^{-3}$ [16].....	3
Figura 2. Reação de formação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{S})_3]^+$ [21].....	5
Figura 3. Sistema de coordenadas utilizado na construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$	5
Figura 4. Diagrama qualitativo de orbitais moleculares e espectro eletrônico típico de clusters de acetato de rutênio no estado de oxidação +1 [32].....	8
Figura 5. $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ - cluster simétrico de pirazina [21].....	9
Figura 6. Voltametria cíclica de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ ilustrando o comportamento eletroquímico típico de clusters trinucleares de acetato de rutênio [21].....	10
Figura 7. Gráfico de $E_{1/2}$ dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]$ vs pKa de ligantes L N-heterocíclicos (mpz = metilpirazina, dmpz = 2,6-dimetilpirazina, ampz = aminopirazina, mspy = 4-carboximetilpiridina, acpy = 4-acetilpiridina, adpy = isonicotinamida, tbpy = 4-terc-butilpiridina, ampy = 4-aminopiridina) [21].....	11
Figura 8. Espectroeletróquímica do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ em CH_3CN (esquerda) e em meio aquoso (direita). No centro é mostrada a voltametria cíclica em meio aquoso em diferentes valores de pH. [21].....	12
Figura 9. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com $\text{Ni}_x[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]_y$ em meio aquoso (0,1M KNO_3). Abaixo são mostrados os espectros do filme sobre um eletrodo de ITO em vários potenciais, ilustrando a resposta eletrocromática do material. [21].....	17
Figura 10. Representação esquemática da rota de síntese dos tetrâmeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\{(\text{P})\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_3]^{+4}$ e voltamogramas cíclicos do tetrâmero onde P = pz. [21]	18
Figura 11. Estrutura das porfirino-clusters (denomidas TCP), que podem ser base livre, como a ilustrada na figura, ou metaladas. [21]	20
Figura 12. (superior) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de CoTCP em meio aquoso em várias velocidades de varredura e na presença e ausência de O_2 ; (inferior) voltamograma de anel-disco-rotatório ilustrando a ausência de formação de H_2O_2 na redução do O_2 . (Disco: eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de CoTCP). [21]	23
Figura 13. Diagrama de orbitais moleculares para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ e sistema de coordenadas utilizado (A, B e C representam os três ligantes bpy).....	25
Figura 14. Metal - dendrímero obtido a partir de fragmentos análogos ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ [67]	26
Figura 15. Representações dos diferentes metal-dendrímeros (adaptada da ref.65).	27

Figura 16. Espectro de ^1H RMN do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN (S = pico do solvente). Acima é mostrada a estrutura do composto e legenda utilizada.	45
Figura 17. Segmentos ampliados do espectro de ^{13}C RMN do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN (S = pico do solvente). Acima é mostrada a estrutura do composto e legenda utilizada.....	46
Figura 18. Efeito de corrente de anel em uma molécula de benzeno.	47
Figura 19. Esquema ilustrando a interação do próton H_3 na bpy livre e espectro de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$	48
Figura 20. Espectro COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]$ obtido em DMF deuterada, em solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$	49
Figura 21. Espectro COSY do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN	50
Figura 22. Espectro HMQC do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN	51
Figura 23. a) mecanismo dipolar: influência que um núcelo sofre em função de sua posição relativa ao elétron desemparelhado; b) mecanismo de contato (deslocalização e polarização de spin).....	55
Figura 24. Regiões selecionadas e expandidas do espectro HMBC do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN	56
Figura 25. Espectro COSY do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN	57
Figura 26. Espectro HETCOR do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN	58
Figura 27. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.	63
Figura 28. Voltamogramas Cíclicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura (50, 100 e 200 mV/s).	66
Figura 29. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	68
Figura 30. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	69

Figura 31. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	70
Figura 32. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	71
Figura 33. Espectro COSY do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$, obtido a partir de solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN (S = pico do solvente).	77
Figura 34. Expansão da região correspondente ao estiramento CN do espectro de infravermelho (A) dos monômeros $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6$ e (B) dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$, obtidos a partir de pastilhas de KBr.	79
Figura 35. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.	81
Figura 36. Titulação de soluções $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila do (A) monômero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{CN})]\text{PF}_6$ e (B) dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{-bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ com soluções aquosas de H_2SO_4 0,01 e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ respectivamente.	83
Figura 37. Dependência da energia da banda MLCT com o parâmetro de solvente AN (acceptor number); dados obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em diversos solventes.	84
Figura 38. Voltamogramas Cíclicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) a 50 mV/s	85
Figura 39. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao primeiro processo de redução, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	87
Figura 40. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao segundo processo de redução, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	88
Figura 41. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao primeiro processo de oxidação, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	89
Figura 42. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao segundo processo de oxidação, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).	91
Figura 43. Representação simplificada dos mecanismos de transferência de energia fotoinduzida do tipo Foster e Dexter.	93
Figura 44. Cálculo de ΔG^0 para reações de transferência de elétrons fotoinduzida Te^-	94

Figura 45. Espectros de (a) excitação e (b) emissão do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a temperatura a partir de soluções $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila desaerada.....	95
Figura 46. Dependência da energia da banda de emissão do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ com o parâmetro de solvente AN (acceptor number); dados obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em diversos solventes.	96
Figura 47. Titulação de uma solução $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ com solução $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de AgNO_3 ambas em acetonitrila (a intensidade foi calculada através da integração da área sob a curva de emissão corrigida para o efeito de diluição).	97
Figura 48. Espectros de emissão dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a 77 K a partir de matriz vítrea de etanol (soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$).....	98
Figura 49. Comparação entre a sobreposição da banda de emissão do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ com o espectro de absorção em solução de acetonitrila do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ nas formas oxidadas e reduzida.....	100
Figura 50. Diagrama tentativo de níveis de energia para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^n$ em dois estados de oxidação diferentes ($n=+2$ ou $+1$), válido para temperatura ambiente.....	102
Figura 51. Diagrama tentativo de níveis de energia para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^{+1}$ (reduzido) ilustrando a supressão através de uma TE tipo Dexter.....	103
Figura 52. Espectro de ^1H e ^{13}C RMN do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtido a partir de soluções $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN . Acima é mostrada a estrutura do composto e legenda utilizada.	108
Figura 53. Espectro de COSY e HETCOR do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtido a partir de soluções $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN	109
Figura 54. Espectros eletrônicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtido a partir de solução $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.....	113
Figura 55. Voltamogramas Cíclicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtido a partir de solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura.	114
Figura 56. Espectros eletrônicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de redução (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).....	116

Figura 57. Espectros eletrônicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de oxidação (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).....	117
Figura 58. Processo de fotoisomerização trans-cis do ligante BPE em solução 10 % $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, temperatura ambiente, irradiação em A) $\lambda = 313\text{nm}$ ($I_0 = 7,041 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta t = 10\text{s}$); B) $\lambda = 313\text{nm}$ ($I_0 = 4,71 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta t = 6 \text{ min}$); C) $\lambda = 297\text{nm}$ ($I_0 = 2,11 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta t = 20 \text{ min}$).....	119
Figura 59. Estrutura proposta para o hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ (Ru = cinza; O = vermelho; C = verde; N = azul; H = branco).....	127
Figura 60. Espectro de ^1H RMN do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtido a partir de solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em CDCl_3	128
Figura 61. Espectros eletrônicos do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ e do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em metanol e acetonitrila respectivamente.	130
Figura 62. Espectros de infravermelho (topo) e Raman (abaixo) do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtidos a partir de pastilha de KBr e do sólido, respectivamente.	133
Figura 63. Voltamogramas cíclicos do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtido a partir de solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura. O detalhe a direita mostra uma expansão dos processos de redução.....	135
Figura 64. Espectros eletrônicos do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de oxidação (solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).....	138
Figura 65. Espectros eletrônicos do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de redução (solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).....	139
Figura 66. Estrutura proposta para o dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$ (Ru = cinza; O = vermelho; C = verde; N = azul; H = branco).....	147
Figura 67. Espectros eletrônicos do trímero e dendrímero obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila e dicloroetano respectivamente.	150
Figura 68. Voltamogramas cíclicos do trímero $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PF}_6)_3$ obtidos a partir de solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura. O detalhe a direita mostra as etapas envolvidas no último processo de redução.....	153
Figura 69. Voltamograma cíclico do dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$ obtido a partir de solução $4 \times 10^{-4} \text{ mol}$	

	dm ⁻³ em dicloroetano (0,1 mol dm ⁻³ em TBAPF ₆). Abaixo é mostrada uma sobreposição dos voltamogramas do trímero e do dendrímero.	154
Figura 70.	Voltamogramas cíclicos sucessivos a 20 mV / s de uma solução 4 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ de dendrímero (esquerda); voltamograma cíclico do filme em solução de eletrólito suporte (direita)	157
Figura 71.	Espectros eletrônicos do trímero [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O)](PF ₆) ₃ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de oxidação das unidades periféricas (solução 3 x 10 ⁻³ mol dm ⁻³ em acetonitrila, 0,1 mol dm ⁻³ em TEAClO ₄).....	158
Figura 72.	Espectros eletrônicos do trímero [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O)](PF ₆) ₃ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de oxidação da unidade central (solução 3 x 10 ⁻³ mol dm ⁻³ em acetonitrila, 0,1 mol dm ⁻³ em TEAClO ₄).	159
Figura 73.	Espectros eletrônicos do trímero [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O)](PF ₆) ₃ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de redução da unidade central (solução 3 x 10 ⁻³ mol dm ⁻³ em acetonitrila, 0,1 mol dm ⁻³ em TEAClO ₄).	160
Figura 74.	Espectros eletrônicos do trímero [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O)](PF ₆) ₃ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de redução das unidades periféricas (solução 3 x 10 ⁻³ mol dm ⁻³ em acetonitrila, 0,1 mol dm ⁻³ em TEAClO ₄).	160
Figura 75.	Espectros eletrônicos do trímero [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O)](PF ₆) ₃ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao último processo de redução observado (solução 3 x 10 ⁻³ mol dm ⁻³ em acetonitrila, 0,1 mol dm ⁻³ em TEAClO ₄).	161
Figura 76.	Espectros eletrônicos do dendrímero inorgânico {[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (pz)] ₃ [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆](PF ₆) ₁₀ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de oxidação (solução 4 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ em DCE, 0,1 mol dm ⁻³ em TBAPF ₆).	162
Figura 77.	Espectros eletrônicos do dendrímero inorgânico {[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (4-pic) ₂ (pz)] ₂ Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (pz)] ₃ [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆](PF ₆) ₁₀ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de redução (solução 4 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ em DCE, 0,1 mol dm ⁻³ em TBAPF ₆).	163
Figura 78.	Estrutura de um complexo polinuclear baseado em um cluster trigonal que presumivelmente apresentará o efeito antena.....	166
Figura 79.	Representação esquemática das reações de transferência de elétrons fotoinduzidas em sistemas mistos.	166

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$	52
Tabela 2. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^{13}C para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$	53
Tabela 3. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(44'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$	59
Tabela 4. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^{13}C para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(44'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$	60
Tabela 5. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e ϵ obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos complexos de fórmula geral $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})\text{PF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução de acetonitrila.....	61
Tabela 6. Valores de $\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ e $\epsilon \times 10^{-4}$ (entre parênteses), obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ em solução de acetonitrila	62
Tabela 7. Valores de $E_{1/2}$ observados para os processos redox dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ (os valores dos precursores $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ são mostrados entre parênteses).....	65
Tabela 8. Deslocamentos químicos δ (ppm) para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{bpa})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ em CD_3CN e para os complexos análogos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ (legenda na Figura 33).	78
Tabela 9. Atribuições tentativas das frequências observadas na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} para os dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$	80
Tabela 10. Valores de $\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ e de $\epsilon \times 10^{-4} / \text{mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (entre parênteses) obtidos a partir de soluções dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ e complexos correlatos.....	81
Tabela 11. Valores de $E_{1/2}$ para os processos redox dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ e para os cloro complexos correspondentes (entre parênteses).....	86
Tabela 12. Dados de parâmetros fotofísicos para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6$ e para os dímeros (representados aqui por $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{B})[\text{Ru}_3\text{O}]]$ (solução de acetonitrila).	96
Tabela 13. Dados de parâmetros fotofísicos para os dímeros (representados aqui por $[\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{B})[\text{Ru}_3\text{O}]$) em diferentes estados de oxidação a 77K (vidro de etanol).	99
Tabela 14. Valores de Deslocamento Químico δ (ppm) de ^1H RMN do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$	110

Tabela 15. Valores de Deslocamento Químico δ (ppm) de ^{13}C do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$	111
Tabela 16. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e $\epsilon \times 10^{-4}$ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3} \text{cm}^{-1}$ (entre parênteses) obtidos a partir dos espectros eletrônicos do trímero e dos precursores.....	113
Tabela 17. Valores de $E_{1/2}$ para os processos redox do trímero representada por $[\text{Ru}(\text{bpy})](\text{P})[\text{Ru}_3\text{O}]_2$ e de seus precursores (P=BPE).....	114
Tabela 18. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do ligante BPE livre e coordenado aos complexos de rutênio (soluções 10% $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$).....	120
Tabela 19. Deslocamentos químicos δ de ^1H (ppm) para o hexâmero e para o complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$ em CDCl_3	129
Tabela 20. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e $\epsilon \times 10^{-4}$ / $\text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3} \text{cm}^{-1}$ observados para o hexâmero e para complexos correlatos.....	130
Tabela 21. Atribuições tentativas das frequências observadas para o hexímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	133
Tabela 22. Valores de $E_{1/2}$ e atribuições tentativas dos processos redox do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$, representados por $[\text{Ru}_3\text{O}]^n$	134
Tabela 23. Deslocamentos Químicos δ de ^1H (ppm) dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{pic})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, obtidos a partir de soluções $10^{-2} \text{mol}.\text{dm}^{-3}$ em CD_3CN ;.....	148
Tabela 24. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e de ϵ obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{mol} \text{dm}^{-3}$ em CH_3CN dos clusters de 4-picolina.	149
Tabela 25. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e ϵ obtidos a partir dos espectros eletrônicos do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$, do trímero $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PF}_6)_3$ e do dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$	151
Tabela 26. Valores de $E_{1/2}$ para os processos redox dos clusters de picolina, representados por $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')]^n$	152
Tabela 27. Valores de $E_{1/2}$ observados para os processos redox do dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$ e do trímero $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})\}(\text{PF}_6)_3$; para efeito de comparação são mostrados também os valores de $E_{1/2}$ dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$	155

Resumo

O trabalho apresentado nesta Tese tem como objetivo a elaboração de estruturas polinucleares baseadas em clusters trinucleares de rutênio. Os oligômeros estudados são opções interessantes para o desenvolvimento futuro de dispositivos supramoleculares, em função de suas propriedades fotofísicas e eletroquímicas.

Um trímero e uma série de dímeros mistos foram obtidos pela combinação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ com complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{L})]^+$ (P = ligante de ponte N-heterocíclico; L = P, Cl^- ou CN^-). A caracterização por RMN, voltametria cíclica e espectroeletroquímica dos dímeros onde L = Cl^- foi utilizada como base na interpretação dos resultados obtidos para os demais complexos; os dados refletem uma interação fraca entre os fragmentos, que depende das características eletrônicas da ponte P.

Nos dímeros onde L = CN^- , ocorre a supressão da emissão do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ pelo cluster através de um mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzida. Para o cluster na forma reduzida, sugere-se também a ocorrência de transferência de energia.

Na segunda parte da Tese, são apresentados sistemas policlusters contendo seis e dez unidades ligadas em ponte. As novas supermoléculas apresentam uma série de processos redox multieletrônicos e, neste caso, a comunicação eletrônica entre os centros metálicos é mais pronunciada, sendo dependente do estado de oxidação dos clusters.

Abstract

The aim of the work reported is to develop polynuclear structures based on trinuclear ruthenium clusters. All the oligomers are seen as interesting options to the future development of supramolecular devices, due to their photophysical and electrochemical properties.

A series of mixed dimers and one trimer were obtained by the combination of the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ cluster with $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{L})]^+$ complexes (P = N-heterocyclic bridging ligand; L = P , Cl^- or CN^-). The NMR, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical characterization of the dimers where $\text{L} = \text{Cl}^-$ were used as a base to interpret the results collected for the other complexes; the data reflect a weak interaction between the units, depending on the electronic characteristics of the bridging ligand P .

In the dimers where $\text{L} = \text{CN}^-$, occurs the quenching of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ emission by the cluster through a photoinduced electron transfer mechanism. For the cluster in its reduced form, it is suggested that an energy transfer process also occurs.

On the second part of the Thesis, polycluster systems containing six and ten bridged cluster units are reported. The novel supermolecules present a series of multielectronic redox processes and, in this case, electronic communication among the metallic centers is more pronounced, depending on the clusters oxidation state.

Estruturas Apresentadas Nesta Tese

FÓRMULA MOLECULAR

FÓRMULA ESTRUTURAL

LIGANTES N-HETEROCÍCLICOS

NOME	ABREVIATURA	FÓRMULA ESTRUTURAL
piridina	py
4-picolina (ou 4-metilpiridina)	4-pic
2,2'-bipiridina	bpy
pirazina	pz
4,4'-bipiridina	4,4'bpy
trans-1,2bis(4-piridil)etileno	BPE
1,2bis(4-piridil)etano	BPA
4,4'-trimetilenodipiridina	tmbpy

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1D	experimento unidimensional de RMN (^1H e ^{13}C)
2D	experimento bidimensional de RMN (^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C)
A	denominação genérica para um cromóforo aceitador de energia ou de elétrons em uma supermolécula ou estrutura supramolecular
Ac	íon acetato
AN	acetonitrila
COSY	correlated spectroscopy
D	denominação genérica para um cromóforo doador de energia ou de elétrons em uma supermolécula ou estrutura supramolecular
DCE	dicloroetano
e^-	elétron
E^0	potencial padrão de redução
$E_{1/2}$	potencial de meia onda, calculado através da relação $(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}}) / 2$
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
EPH	eletrodo padrão de hidrogênio
EtOH	etanol
F	constante de Faraday
HETCOR	heteronuclear chemical shift correlation
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HMQC	heteronuclear multiple quantum correlation
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
IC	transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$
i_{pa}	corrente de pico anódico
i_{pc}	corrente de pico catódico
IL	transição $\pi - \pi^*$ de ligantes piridínicos, também chamada de transição interna do ligante
IV	infravermelho
L	denominação genérica para um ligante terminal lábil como H_2O ou terminal como piridina
LUMO	orbital molecular não ocupado de menor energia
MM	massa molecular
M – TPyP	metal (Co, Fe, Mn ou Zn) <i>meso</i> – tetra(4-piridil)porfirina
M – TCP	metal (Co, Fe, Mn ou Zn) <i>meso</i> – tetra(cluster)porfirina

MeOH	metanol
MLCT	transição de transferência de carga metal → ligante
OM	orbital molecular ou diagrama de orbitais moleculares
P	denominação genérica para um ligante de ponte N-heterocíclico como a pirazina
R	constante universal dos gases
RMN	ressonância magnética nuclear
sh	ombro (de uma banda de absorção, de uma onda voltamétrica ou de um pico correspondente a uma vibração)
T	denominação genérica para um ligante terminal N-heterocíclico como piridina ou 2,2'-bipiridina
TBAPF ₆	hefluorofosfato de tetrabutilamônio
TC	transição de transferência de carga
TCCL	transição de transferência de carga cluster → ligante
TE	transferência de energia fotoinduzida
Te ⁻	transferência de elétrons fotoinduzida
TEAClO ₄	perclorato de tetraetilamônio
UV	ultravioleta
δ	deslocamento químico (RMN) ou deformação do ângulo no plano (IV)
ε	coeficiente de absortividade molar
λ _{emi}	comprimento de onda de máxima intensidade de emissão
λ _{exc}	comprimento de onda usado para a excitação de um determinado cromóforo
λ _{máx}	comprimento de onda de absorção máxima
ν	estiramento (IV)
π	deformação do ângulo fora do plano (IV)
ρ	rocking

Apresentação da Tese

Esta Tese apresenta uma organização relativamente diferente da usual. O trabalho compreende uma série de *conjuntos* de complexos de coordenação, cujos resultados de síntese e caracterização correlacionam-se entre si. Por esta razão, ao invés de organizar os capítulos em função das técnicas de caracterização utilizadas, optou-se por criar capítulos que contenham todos os dados referentes a um determinado conjunto de complexos, desde a síntese até o estudo de propriedades. Espera-se deste modo que a leitura e a análise comparativa dos resultados seja facilitada.

Os Capítulos 1 e 2 correspondem, respectivamente, à Introdução e ao Procedimento Experimental. A partir deste ponto, começa-se a descrever os sistemas estudados.

O Capítulo 3 descreve um conjunto de quatro dímeros de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{P} = 4,4'\text{-bpy}$, BPE, BPA e tmbpy), chamados genericamente de *clorocomplexos*. Os dados de caracterização espectroscópica e eletroquímica desta série de complexos são analisados em termos da influência dos diferentes ligantes de ponte P e são utilizados de maneira comparativa ao longo da Tese na interpretação de resultados obtidos para sistemas correlatos. Em particular, o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ foi utilizado como protótipo para uma caracterização estrutural mais detalhada através de técnicas de RMN 2D.

O Capítulo 4 trás os resultados obtidos para dois dímeros nos quais o ligante terminal Cl^- foi substituído por um ligante CN^- . Esta substituição permitiu o estudo das propriedades fotofísicas dos dímeros, focalizando a influência da coordenação dos clusters ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]$, bem como a influência do ligante de ponte.

No Capítulo 5 são descritos os dados de síntese e caracterização do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$. Procurou-se verificar através deste sistema qual a influência da coordenação de dois centros $[\text{Ru}_3\text{O}]$ à uma unidade $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Os Capítulos 6 e 7 descrevem a síntese e caracterização de sistemas policlusters, a saber: o hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ e o dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$. O principal objetivo do estudo destes sistemas foi desenvolver uma metodologia para a síntese de estrutura estendidas baseadas no núcleo eletroativo $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Por outro lado, procurou-se focalizar a caracterização eletroquímica das novas supermoléculas, numa tentativa de definir propriedades e possíveis aplicações em química supramolecular.

Finalmente no Capítulo 8 pretende-se discutir perspectivas abertas por este trabalho e seus desdobramentos.

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 A Química Supramolecular e Seus Desdobramentos

A Química Supramolecular apresentou um enorme desenvolvimento desde meados da década de 80, quando foi originalmente conceituada por Lehn¹ (Prêmio Nobel de Química em 1987) como a “química além da molécula”. Entendeu-se como objeto de interesse desta nova área do conhecimento o estudo de estruturas estendidas, originadas a partir de moléculas orgânicas e interações *intermoleculares* fracas como: pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou de van der Waals. Tais idéias foram inspiradas em sistemas biológicos e reações ocorridas na natureza, como as transferências de elétrons sucessivas observadas na cadeia respiratória e as transferências fotoinduzidas observadas na fotossíntese.²

Rapidamente, esta nova ciência alcançou tal desenvolvimento que acabou por transcender suas próprias definições. Já em 1995, o próprio Lehn reconheceu que, em um certo sentido, a química supramolecular é uma generalização da química de coordenação.³ De fato, conforme apontado por Scandola⁴ e Venturi,⁵ um complexo de coordenação pode ser considerado como uma supermolécula, uma vez que é composto por fragmentos distintos (a saber: o metal e os ligantes) que, embora fortemente ligados, contêm um alto grau de organização molecular e é capaz de armazenar e traduzir sinais químicos, eletroquímicos e fotoquímicos.

Desse ponto de vista, praticamente todos os conceitos da química supramolecular, especialmente aqueles que dizem respeito ao planejamento de estruturas com funções pré-definidas e auto-organização, permeiam a química dos complexos de coordenação.

Quais são os caminhos atuais da Química Supramolecular?

A química supramolecular tornou-se naturalmente uma ferramenta para a Nanotecnologia. O desenvolvimento desta última área requer o planejamento e o controle de estruturas em escala nanométrica. Tradicionalmente, tende-se a miniaturizar macroestruturas, porém esta abordagem tem limitações intrínsecas. A Química Supramolecular nos dá exatamente o oposto: a possibilidade de controle da forma e de propriedades em escala molecular (abordagem ‘bottom-up’⁶ inspirada em R. P. Feynman).⁷ Atualmente, chegou-se a tal grau de sofisticação que encontram-se exemplos na literatura de supermoléculas apresentando

movimento relativo entre seus componentes^{7b,c,8} (as chamadas “máquinas moleculares”) ou que mimetizam propriedades elementares de um neurônio.⁹

Para que haja interesse no estudo e eventual aplicação de uma supermolécula, esta deve conter em sua estrutura centros foto- e eletroativos, integrados através de uma interação química ou de uma ponte; esta associação pode ser capaz de originar novas propriedades ou funções, intrínsecas do sistema supramolecular. Outro aspecto importante diz respeito à capacidade de um sistema supramolecular de armazenar e transmitir informações no nível molecular. Este processo geralmente envolve reações de transferência de elétrons (processos redox ou fotoinduzidos) ou de transferência de energia.^{5,10,11,12,13,14}

O processamento de informação em escala molecular pode ser entendido como a combinação de um estímulo externo químico ou físico (*input*), que causa uma mudança estrutural ou nas propriedades do sistema supramolecular, desencadeando assim uma resposta detectável (*output*). Os estímulos podem ser de meio (solvente),¹⁵ químicos (próton),¹⁶ físicos (luz ou elétrons),^{17,18} ou uma combinação deles (próton e luz).¹⁹

Os exemplos mais simples que podem ilustrar este conceito são os chamados chaveadores moleculares liga/desliga.^{18, 20} De maneira geral um chaveador apresenta três componentes principais (esquema 1): a) uma unidade ativa (UA) que apresenta uma propriedade passível de ser ativada (liga) e desativada (desliga); b) uma unidade de controle (UC) sensível a um estímulo externo que deve afetar a unidade ativa e c) um conector que promove comunicação eletrônica apropriada entre as unidades ativa e de controle.

Esquema 1. Exemplo de um chaveador redox: as reações de oxidação ou redução em UC determinam a resposta (emissão) de UA (Te⁻: transferência de elétrons e TE: transferência de energia)

Com o intuito de esclarecer estes conceitos com um exemplo concreto, será descrito a seguir um chaveador molecular controlado através de variações no pH.¹⁶ O complexo binuclear [(edta)Ru(μ-bta)Ru(edta)]ⁿ, onde edta = etilenodiaminotetracetato e bta = benzotriazolato, apresenta uma banda de intervalência IT com máximo em $\lambda_{\text{máx}} = 1450$ nm.

No entanto, a interação eletrônica entre os dois núcleos metálicos, mediada pela ponte bta⁻, apresenta dependência com o pH. Observa-se através de medidas de voltametria cíclica que o $\Delta E_{1/2}$ para os processo $\text{Ru}^{\text{III,III}} / \text{III,II}$ e $\text{Ru}^{\text{III,II}} / \text{II,II}$ diminui de 195 mV para cerca de 75 mV a medida que o pH varia de 8,0 até 2,5 e a constante de comproporcionamento K_c cai cerca de 100 vezes na mesma faixa de pH.ⁱ Além disso, observa-se um decaimento na intensidade da banda IT, com variação de $\varepsilon = 2200 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ para pH = 7,0 até $\varepsilon = 185 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ para pH = 2,5. Esse comportamento pode ser explicado com o auxílio da Figura 1.

Figura 1. Ilustração idealizada do processo de chaveamento induzido por próton no complexo $[(\text{edta})\text{Ru}(\mu\text{-bta})\text{Ru}(\text{edta})]^{3-}$ [16]

De acordo com os dados observados, o complexo $[(\text{edta})\text{Ru}(\mu\text{-bta})\text{Ru}(\text{edta})]^n$ funciona como um chaveador molecular no qual o estímulo químico são íons H^+ , a resposta passível de monitoramento é a banda de intervalência e a propriedade sensível ao estímulo é a interação eletrônica entre os centros metálicos, sendo que o e^- representa uma informação, cuja transmissão pode ser controlada pela protonação do ligante de ponte.

Tendo em vista as idéias expostas acima, apenas na última década os químicos inorgânicos despertaram para a utilização dos clusters trinucleares de rutênio como unidades de montagem eletroativas em química supramolecular. Entre outras propriedades, estes complexos apresentam de quatro a cinco processos redox reversíveis em uma faixa de

ⁱ K_c estima a estabilidade termodinâmica da espécie de valência mista em relação às espécies isovalentes oxidada e reduzida. Esta constante pode ser calculada através da relação: $K_c = \exp\left[\frac{\Delta E_{1/2}(n)F}{RT}\right]$

potenciais entre -1,5 V até 2,0 V, acompanhados por mudanças dramáticas em seu espectro eletrônico, o que lhes confere a propriedade do eletrocromismo. No próximo item desta introdução será feita uma descrição das características desses complexos e uma breve revisão dos trabalhos desenvolvidos no grupo sobre esse tema.

1.2 Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio

O estudo de clusters trinucleares de rutênio de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$, onde L = ligantes como H_2O ou N-heterociclo e n varia de -1 até +2, constitui uma linha de pesquisa estabelecida há mais de uma década no Laboratório de Química Supramolecular. Recentemente publicou-se um extenso artigo de revisão que mostra uma visão bastante ampla da química desses clusters, bem como do trabalho desenvolvido no grupo.²¹ Por este motivo, neste item não se pretende fazer uma exposição exaustiva da química destes complexos, mas sim descrever a evolução desta linha de pesquisa no grupo e discutir alguns tópicos relevantes para o presente trabalho.

1.2.1 Síntese, Estrutura e Diagrama de Orbitais Moleculares

A formação destes complexos pode ser considerada como um exemplo de auto-organização: faz-se reagir $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com NaRCOO em etanol e no ácido carboxílico correspondente (Figura 2);^{22,23} desta forma, os íons metálicos se organizam espontaneamente em um arranjo trigonal, ligados em ponte pelo átomo central de oxigênio e pelos grupos carboxilatos. A esfera de coordenação de cada íon Ru se completa com os ligantes terminais L que podem ser moléculas de solvente como H_2O ou metanol, ou ainda ligantes N-heterocíclicos. Esse tipo de estrutura é comum para vários metais de transição²⁴ e, embora não haja estudos mecanísticos sobre sua formação, a participação do intermediário binuclear $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{RCOO})_2]$ foi sugerida,^{25,26} o que explicaria a formação de clusters mistos do tipo $[\text{MRu}_2\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{L})_3]^n$.^{ii,27}

Em termos de caracterização estrutural, resultados de difração de raio-X²⁸ demonstraram que a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ é planar, com geometria de triângulo equilátero no qual o átomo de oxigênio ocupa o centro e cujas ligações Ru-O-Ru formam ângulos de aproximadamente

ⁱⁱ Blake e colaboradores reportaram a caracterização estrutural de um cluster trinuclear contendo três metais diferentes, a saber Cr, Fe e Ni (A. B. Blake, E. Sinn, A. Yavari, K. S. Murray, B. Moubaraki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 45).

120°. Nos clusters onde um dos ligantes é uma molécula de CO ou um isocianeto, ocorrem distorções na estrutura, que pode ser melhor descrita como um triângulo isósceles.²⁹

Figura 2. Reação de formação do cluster $[Ru_3O(RCOO)_6(S)_3]^+$ [21]

As propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos clusters de acetato de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_3]^+$ resultam da forte interação eletrônica entre os três íons Ru promovida pelas pontes de oxigênio e, em menor extensão, de acetato. Estas interações podem ser explicadas em termos do diagrama qualitativo de orbitais moleculares primeiramente desenvolvido por Cotton,²⁸ que foi discutido em maiores detalhes por Meyer em [23] e vem sendo sistematicamente utilizado na literatura e pelo grupo.^{30,31,32,33}

Para a construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade central $[Ru_3O]$, considera-se a combinação entre orbitais dos três centros metálicos e do átomo central de oxigênio. A Figura 3 mostra o sistema de coordenadas utilizado na construção do diagrama.

Figura 3. Sistema de coordenadas utilizado na construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade $[Ru_3O]$

Considera-se que o átomo de oxigênio central apresenta hibridização sp^2 , formando uma ligação σ com cada um dos átomos de Ru, o que deixa um orbital de simetria π (p_z) livre.

A combinação dos orbitais $d_{z'y'}$ de cada íon Ru com o orbital p_z do átomo de O (esquema 2) em simetria D_{3h} (para um cluster simétrico, ou seja, com os três ligantes L iguais), gera dois orbitais a''_2 , um antiligante com caráter metálico e outro ligante com caráter de oxigênio; origina ainda dois orbitais degenerados e'' não ligantes.

Esquema 2

Existem também interações metal - metal na unidade $[Ru_3O]$ provenientes da mistura dos orbitais $d_{x'z'} - d_{x'z'}$ e $(d_{x'^2-y'^2}) - (d_{x'^2-y'^2})$. Os orbitais $d_{x'z'}$ de cada íon Ru interagem no plano molecular σ_{xy} e sua combinação gera dois orbitais degenerados ligantes e' e um orbital antiligante a'_2 .

Esquema 3

A terceira interação existente é proveniente da combinação dos orbitais atômicos $d_{x'^2-y'^2}$, originando dois orbitais moleculares degenerados e' e um orbital a'_1 , todos não ligantes.

Os orbitais $d_{x^2-y^2}$ tem simetria apropriada para interagir também com os orbitais p dos átomos de O dos íon carboxilatos ligados em ponte, proporcionando um mecanismo adicional de interação Ru-Ru; porém esta interação foi considerada fraca em relação às interações Ru-O-Ru e Ru-Ru mencionadas acima, dada a distância envolvida e portanto foi negligenciada na construção do diagrama.

Esquema 4

Complementando tal diagrama, construído com base na unidade central $[Ru_3O]$, pode-se incluir a interação desta unidade com os ligantes terminais L. Ligantes N - heterocíclicos como piridina tem orbitais π e π^* de simetria apropriada para combinarem-se com os orbitais d_π dos íons Ru. Quando o anel piridínico encontra-se paralelo ao plano da unidade $[Ru_3O]$ a interação ocorre com os orbitais a''_2 e e'' ; se o anel piridínico estiver perpendicular, a interação ocorre com os orbitais a'_2 ou e' . Como em solução o ligante tem rotação livre, as quatro combinações provavelmente contribuem.

Este mesmo diagrama é adaptado para clusters assimétricos onde um dos ligantes terminais L difere dos outros dois. Neste caso ocorre um abaixamento de simetria da molécula (que passa de D_{3h} para C_{2v}) e consequentemente há um desdobramento dos níveis e'' e e' originando, respectivamente, os orbitais $a_2 + b_1$ e $a_1 + b_2$.

A Figura 4 mostra os diagramas para simetria D_{3h} e C_{2v} . No caso dos clusters com carga +1, os íons Ru estão no estado de oxidação formal III e a unidade $[Ru_3O]$ apresenta configuração eletrônica $(a''_2)^2 (e')^4 (a'_1)^2 (e'')^4 (e'')^4 (a'_2)^1$. Neste caso, os clusters apresentam anisotropia paramagnética em função do elétron desemparelhado.

Figura 4. Diagrama qualitativo de orbitais moleculares e espectro eletrônico típico de clusters de acetato de rutênio no estado de oxidação +1 [32]

O espectro eletrônico dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^+$ consiste basicamente de uma banda larga com máximo de absorção ao redor de 700 nm atribuída às transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (também chamada de transição intra-cluster IC) e de ombros na região entre 300 nm e 400 nm atribuídos às transições de transferência de carga cluster $\rightarrow$ ligante TCCL. Estas atribuições foram feitas com base nos dados espectrais e no diagrama da figura 4. As transições $e'' \rightarrow a''_2$ (1) e $a'_1 \rightarrow a''_2$ (2) são permitidas em simetria D_{3h} . A transição $e' \rightarrow a''_2$ é proibida em simetria D_{3h} , mas permitida em simetria C_{2v} ; sendo assim, a banda 3 de baixa intensidade foi atribuída a esta transição, em função de distorções na geometria da molécula. Já a transição $a''_2 \rightarrow a'_2$ (4) é proibida tanto em simetria D_{3h} e C_{2v} . Por fim, atribuiu-se a banda 5 a uma transição TCCL.

1.2.2 O Estudo de Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio no Grupo de Química Supramolecular

Os estudos focalizando clusters trinucleares de rutênio tiveram início em nosso grupo de pesquisa na segunda metade da década de 80, com os trabalhos de Carlos J. Cunha³⁰ e Cecília Cipriano.³¹ Estudaram-se clusters simétricos, ou seja, aqueles em que os três ligantes terminais L são iguais (Figura 5). Naquela época, além da síntese e caracterização espectroscópica,³⁴ o principal objetivo dos trabalhos era aprofundar o conhecimento sobre o comportamento eletroquímico daqueles complexos.^{35,36,37}

Figura 5. $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ - cluster simétrico de pirazina [21]

Os clusters de fórmula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$ exibem um comportamento eletroquímico bastante interessante, uma vez que a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ apresenta quatro ou cinco

pares de ondas reversíveis em uma faixa de potencial entre $-1,5$ V até $+2,5$ V (vs EPH), conforme ilustrado na Figura 6. Essas ondas correspondem aos processos monoeletrônicos $\text{Ru}^{\text{II}, \text{II}, \text{II}} / \text{Ru}^{\text{II}, \text{II}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{IV}, \text{IV}}$ e são separadas por cerca de 1 V, o que reflete a grande interação eletrônica entre os centros metálicos.^{iii, 38, 39}

Figura 6. Voltametria cíclica de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ ilustrando o comportamento eletroquímico típico de clusters trinucleares de acetato de rutênio [21]

Outro aspecto relevante diz respeito ao fato de que os potenciais dos processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ são influenciados pela natureza doadora ou receptora do ligante terminal L, conforme fica claro pela dependência dos valores de $E_{1/2}$ com o pK_a de L (Figura 7). A medida que o pK_a do ligante L aumenta, os estados de oxidação mais altos ($[\text{Ru}_3\text{O}]^{+2}$ e $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+3}$) são favorecidos pela interação σ -doadora, refletida no decréscimo dos valores de $E_{1/2}$ para os processos de oxidação. Por outro lado, em estados de oxidação baixos ($[\text{Ru}_3\text{O}]^0$ e $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1}$) o cluster é estabilizado por interações de retrodoação com ligantes π -receptores. Observa-se também que essa dependência é maior para estados de oxidação menores. Este efeito pode ser racionalizado em termos dos níveis de energia da diagrama de orbitais

ⁱⁱⁱ A descrição da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^+$ localizada, $\text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}}$, é utilizada apenas para esclarecer quais são os processos redox monoeletrônicos associados a cada onda voltamétrica. Esta unidade é melhor descrita como um sistema totalmente deslocalizado, cujo estado de oxidação pode variar de -2 até $+3$. A descrição da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ como um sistema localizado só é válida para clusters assimétricos que contenham um ligante fortemente π -receptor como o CO.^{38, 39}

moleculares apresentado na Figura 4, pois os elétrons envolvidos nos processos de redução ocupam orbitais com contribuição do ligante L.

Figura 7. Gráfico de $E_{1/2}$ dos clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_3]$ vs pK_a de ligantes L N-heterocíclicos (mpz = metilpirazina, dmpz = 2,6-dimetilpirazina, ampz = aminopirazina, mspy = 4-carboximetilpiridina, acpy = 4-acetilpiridina, adpy = isonicotinamida, tby = 4-terc-butilpiridina, ampy = 4-aminopiridina) [21]

Posteriormente⁴⁰, descreveu-se também a dependência de $E_{1/2}$ com o parâmetro E_L , chamado de parâmetro eletroquímico do ligante, proposto primeiramente por Lever para complexos mononucleares.⁴¹ Este parâmetro correlaciona-se com os valores de $E_{1/2}$ através da equação:^{iv}

$$E^o = S_M \left[\sum E_L \right] + I_M$$

^{iv} O valor de $E_{1/2}$ correlaciona-se com E^o através da equação: $E_{1/2} = E^o + [RT/nF] \ln(D_R/D_O)^{1/2}$. Para processos reversíveis onde $D_R = D_O$, $E_{1/2} = E^o$. (D_R e D_O são os coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas).

Nela, S_M e I_M são termos que refletem a afinidade relativa do metal com o ligante para os dois estados de oxidação envolvidos no processo. Novamente concluiu-se que, a medida que o estado de oxidação do centro $[Ru_3O]$ diminui, aumenta sua afinidade por ligantes π -receptores.

Esses estudos mostraram que de fato a unidade $[Ru_3O]$ comporta-se como um único metal, dada a grande interação eletrônica entre os íons Ru através da ponte de oxigênio. Além disso, a dependência de $E_{1/2}$ com parâmetros dos ligantes implica na possibilidade de modular as propriedades eletroquímicas dos clusters, aspecto importante no planejamento de estruturas supramoleculares ou até de catalisadores.

Os trabalhos de Cunha³⁷ e Cipriano³⁶ revelaram ainda uma comportamento inusitado da unidade $[Ru_3O]$: a saída reversível do átomo de oxigênio central. Como exemplo deste comportamento, a Figura 8 mostra os dados de voltametria cíclica e espectroeletroquímica para o cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)_3]$, em meio orgânico (CH_3CN) e aquoso.^v

Figura 8. Espectroeletroquímica do cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)_3]$ em CH_3CN (esquerda) e em meio aquoso (direita). No centro é mostrada a voltametria cíclica em meio aquoso em diferentes valores de pH. [21]

Conforme mencionado anteriormente, o cluster com carga formal +1 apresenta configuração eletrônica $(a''_2)^2 (e')^4 (a'_1)^2 (e'')^4 (a'_2)^1$, com um orbital a''_2 vazio. Na

^v a atribuição das mudanças espectrais típicas de um cluster, observadas ao longo de um experimento de espectroeletroquímica, serão discutidas em detalhes nos próximos capítulos desta Tese.

espécie reduzida $\text{Ru}_3^{\text{II}, \text{II}, \text{II}}\text{O}$ (ou $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-2}$), os orbitais a'_2 e a''_2 estão totalmente preenchidos e as transições intra-cluster deixam de existir. Sendo assim, a formação deste cluster pode ser monitorada pelo decaimento da banda IC. (Figura 8D e E).^{vi} Porém, ainda que em meio orgânico, surge uma nova banda com máximo ao redor de 500nm ao longo deste último processo de redução.

Em meio aquoso, observou-se que o processo $\text{Ru}_3^{\text{III}, \text{III}, \text{II}}\text{O} / \text{Ru}_3^{\text{III}, \text{II}, \text{II}}\text{O}$ é dependente de pH (voltametria cíclica da Figura 8). Em $\text{pH} < 5$ observa-se um deslocamento nos potenciais associados ao par redox e, através da integração da onda voltamétrica, a passagem de dois elétrons. Já a espectroeletróquímica mostra que o espectro correspondente a esta nova espécie não coincide com aquele de cluster $\text{Ru}_3^{\text{III}, \text{II}, \text{II}}\text{O}$, observado em meio orgânico. Este comportamento foi atribuído à perda do oxigênio central.

Este íon tem um papel importante na estabilização do cluster através da doação de elétrons π para os íons Ru^{III} ou Ru^{IV} . Quando o cluster é totalmente reduzido, esta interação deixa de ser importante e a saída do oxigênio central é favorecida (fenômeno observado em meio orgânico). Por outro lado, em meio aquoso na presença de H^+ este íon é capturado na forma de água; nestas condições sua saída já é observada para o cluster em estado de oxidação $\text{Ru}_3^{\text{III}, \text{II}, \text{II}}\text{O}$. No entanto, a espécie $\text{Ru}_3^{\text{III}, \text{II}, \text{II}}$ não se acumula (Figura 8, espectroeletróquímica em meio aquoso), sendo convertida rapidamente ao cluster $\text{Ru}_3^{\text{II}, \text{II}, \text{II}}$.

Todo o processo é reversível e é interessante comentar que o oxigênio pode ser considerado como um sinal químico liberado em função da combinação de dois estímulos (eletroquímico e químico, H^+), ou ainda, esse comportamento pode eventualmente ser incorporado em experimentos de reconhecimento molecular.

Na década de 90, Alexiou³² iniciou os trabalhos com os clusters assimétricos de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_2(\text{L}')]\text{n}$, nos quais L = piridina e L' = CH_3OH , DMSO ou ligante N-heterocíclico diferente de piridina. As propriedades espectroscópicas (espectros eletrônicos, vibracionais na faixa do IV e espectros de RMN) e eletroquímicas de uma série de clusters foram estudadas de maneira sistemática, de modo a acumular um novo corpo de informações sobre tais complexos.

Observou-se que o estado de oxidação dos clusters influi também na modo de ligação do DMSO.⁴² Para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1}$, medidas de infravermelho mostram que a molécula de DMSO liga-se pelo átomo de oxigênio. A redução deste cluster ocorre em $E_{\text{pc}} = 0,13 \text{ V}$ e na

^{vi} a banda larga observada na figura 8E com máximo de absorção ao redor de 800 nm trata-se de uma transição TCCL, cuja

atribuição foi confirmada por medidas de Raman Ressonante.³⁴

varredura inversa observa-se não só o contra-pico da onda de redução, mas também um pico anódico com $E_{pa} = 0,42$ V, associado à oxidação da espécie ligada pelo átomo de S. O comportamento observado foi descrito segundo a seguinte ciclo:

De acordo com os valores das constantes cinéticas e de formação dos complexos, no estado de oxidação +1 a ligação Ru – O é formada mais rapidamente do que a ligação Ru – S; por outro lado, $k_{\text{O-S}}^{\text{II}} > k_{\text{S-O}}^{\text{II}}$ para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}]^0$ e portanto o isômero $[\text{Ru}_3\text{O}]^0\text{-}\{\text{S(DMSO)}\}$ é mais estável neste estado de oxidação. Paralelamente à reação de isomerização intramolecular, observa-se a substituição do DMSO por acetonitrila, na ausência de excesso do primeiro ligante.

As afinidades do tipo ácido – base duros ou moles explicam a ligação via O ou S para os estados de oxidação +1 ou 0, respectivamente. Esse comportamento é bastante interessante do ponto de vista sintético pois a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}]\text{-}\{\text{O(DMSO)}\}$ é lábil e a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}]\text{-}\{\text{S(DMSO)}\}$ não é. Consequentemente, o ligante DMSO coordenado pelo átomo de S pode ser encarado como um grupo protetor de uma posição de coordenação no centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$, podendo tornar-se lábil com uma variação no estado de oxidação da molécula.

Paralelamente ao estudo de clusters monoméricos, estudou-se também algumas estruturas mistas que combinaram um cluster simétrico com complexos mononucleares como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$,⁴³ $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{-3}$,⁴⁴ e $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$.⁴⁵ Na época, buscava-se aumentar a nuclearidade dos complexos em busca de novas propriedades, mas ainda não se descrevia tais estruturas como supermoléculas.^{46,vii}

Um dos exemplos mais bonitos trata-se do cluster hexanuclear⁴⁴ $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\{(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]^{-9}$. Neste complexo procurou-se associar a capacidade de formação de filmes dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{-3}$ com as propriedades eletrocromicas dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$. De fato, em solução aquosa o complexo apresentou duas ondas reversíveis com intensidade relativa de aproximadamente 1 : 3, atribuídas aos pares

^{vii} Já na década de 70, descreveu-se complexos policlusters contendo duas ou três unidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$ ligadas em ponte [44]. Porém, conforme apontado acima, os estudos não foram conduzidos sob uma perspectiva de química supramolecular.

$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/0}$ de $\text{Fe}^{+3/+2}$. Apresentou também a habilidade de formar filmes estáveis sobre eletrodos de níquel que exibem a propriedade electrocrômica, mudando de violeta (0 V) para cinza (0,5 V) e verde (1,0 V) (Figura 9).

Figura 9. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com $\text{Ni}_x[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]_y$ em meio aquoso (0,1M KNO_3). Abaixo são mostrados os espectros do filme sobre um eletrodo de ITO em vários potenciais, ilustrando a resposta electrocrômica do material. [21]

Com os trabalhos de Toma e Alexiou,^{47,48} finalmente deu-se início ao emprego dos clusters trinucleares de rutênio em química supramolecular como unidades de montagem,⁴⁹ em dímeros nos quais estuda-se reações de transferência de elétrons intramolecular,^{29b,c, 50} ou ainda como modificadores de eletrodo através da auto-organização de monocamadas.⁵¹

No grupo, em um primeiro momento procurou-se explorar o desenvolvimento de sistemas policlusters, como os tetrâmeros mostrados na Figura 10. Para sua síntese, combina-se o núcleo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{+1}$ que contém três pontos lábeis para a coordenação, com os clusters assimétricos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{P})]^{+1}$ ($\text{P} = \text{pz}$ ou 4,4'-bpy), em quantidades

estequiométricas. Sua caracterização estrutural pode ser feita através de RMN pois, graças à alta simetria da molécula (D_{3h}), os espectros de ^1H e ^{13}C são relativamente simples.

Figura 10. Representação esquemática da rota de síntese dos tetrâmeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{P})\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]^{+4}$ e voltamogramas cíclicos do tetrâmero onde $\text{P} = \text{pz}$. [21]

As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas das novas espécies refletem uma interação fraca entre os clusters central e periféricos, que varia em função do estado de oxidação da molécula, especialmente para o tetrâmero no qual a ponte é o ligante pirazina, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})\}_3]^{+4}$. Seu espectro eletrônico é basicamente uma somatória das espectros das unidades componentes, porém existe uma nova banda em 420 nm, que foi atribuída à transição TCCL cluster $\rightarrow$ pirazina. Para o monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]^{+1}$ esta banda ocorre em 370 nm e o deslocamento observado foi explicado em termos de uma interação eletrônica significativa entre as unidades de cluster. O voltamograma cíclico também reflete esse efeito (Figura 10). Observa-se que, no processo de oxidação, os clusters periféricos comportam-se como unidades isoladas eletronicamente e, por isso, sofrem os dois processos oxidativos no mesmo potencial ($E_{1/2} = 1,23 \text{ V}$ e $2,2 \text{ V}$). Porém,

à medida que o conteúdo eletrônico das unidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$ aumenta, a comunicação eletrônica inter-unidades via ponte de pirazina aumenta, acarretando um desdobramento na onda voltamétrica correspondente ao último processo de redução.

Naturalmente surgiram idéias envolvendo a combinação de clusters com outros sistemas inorgânicos, visando a obtenção de estruturas híbridas (matriz sólida – cluster)⁵² e novos complexos mistos como as porfirino-clusters^{53,54,55,56} ou complexos do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]$.^{viii}

A imobilização do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6$ (acpy = 4-acetilpiridina) em sílica funcionalizada com grupos amina foi feita através de reação direta com uma suspensão da matriz e conseqüente formação de uma ligação imínica. A caracterização do novo material mostrou que as propriedades eletroquímicas do cluster são mantidas na sua forma imobilizada, ou seja, observam-se ainda processos redox reversíveis acompanhados de mudanças cromáticas. Um material com tal comportamento pode ser utilizado em ensaios de catálise heterogênea ou como sonda eletrocromica.

Já a combinação dos clusters trinucleares com porfirinas é particularmente interessante, considerando-se que o centro porfirínico está presente em uma série de sistemas biológicos, participando de reações catalíticas, de transporte de oxigênio e na fotossíntese. Tendo isto em mente, pode-se elaborar estruturas supramoleculares importantes (Figura 11), buscando uma complementaridade entre as propriedades redox dos clusters trinucleares e a atividade catalítica do núcleo porfirínico.

A síntese das porfirinas tetracusters não é trivial, uma vez que as *meso*-tetra(4-piridil)porfirinas são insolúveis na maioria dos solventes convencionais e os clusters, por sua vez, não resistem a condições como um refluxo por tempo prolongado. Apenas em 1998 obteve-se sucesso na síntese em condições brandas, utilizando-se 2,2,2,-trifluoretol como solvente e reagindo-se quantidades estequiométricas do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ e a TPyP.⁵³

No trabalho de Dovidauskas e Toma,⁵⁵ a influência da coordenação de quatro clusters ao anel porfirínico foi analisada com base em experimentos de coordenação axial dos ligantes H_2O , CH_3CN , imidazol e piridina ao íon central Zn^{+2} na ZnTCP. Para tanto, realizaram-se titulações e as alterações foram monitoradas através de mudanças espectrais na banda Soret; as constantes de equilíbrio foram calculadas segundo o método de Rose-Drage⁵⁷ e comparadas com os valores obtidos para a Zn *meso* – tetra(4-piridil)porfirina (ZnTPyP).

^{viii} Esses complexos são o objeto de estudo do presente trabalho.

Figura 11. Estrutura das porfirino-clusters (denomidas TCP), que podem ser base livre, como a ilustrada na figura, ou metaladas. [21]

Observa-se que os valores de K correlacionam-se com o pK_a dos ligantes, sugerindo que a coordenação dos ligantes nitrogenados à ZnTPyP (ou ZnTCP) tem natureza de uma reação ácido – base de Lewis. Por outro lado, ocorre um aumento no valor de K para um dado ligante na ZnTCP em relação à ZnTPyP. Este comportamento mostra que os clusters funcionam como grupos receptores de elétrons, aumentando a acidez do núcleo porfirínico, favorecendo portanto a ligação com ligantes mais básicos. Esta conclusão é bastante significativa, pois implica em mudanças nas propriedades catalíticas do núcleo porfirínico na supermolécula.

As propriedades catalíticas foram investigadas para a supermolécula Mn – TCP, uma vez que as Mn – e Fe – porfirinas constituem-se como modelo do citocromo P-450^{ix}, atuando como transferidoras de oxigênio em processos de catálise.⁵⁸

Os resultados obtidos para a Mn – TCP foram comparados com resultados obtidos para a Mn – TPyP, novamente procurando avaliar o papel das unidades [Ru₃O] coordenadas ao núcleo porfirínico. A atividade catalítica da supermolécula frente a substratos como

^{ix} Genericamente, os citocromos P-450 são uma família de heme-proteínas com atividade mono-oxigenase, ou seja, são enzimas capazes de catalisar reações nas quais apenas um dos átomos de oxigênio da molécula de O₂ é incorporado ao substrato, sendo o segundo reduzido à água.

cicloocteno em uma reação de epoxidação é comparável à atividade da Mn - TPyP. Porém, os resultados são bastante diferentes para a porfirina tetrasubstituída frente a um substrato pouco reativo como o ciclohexano. Enquanto a Mn - TPyP oxida o ciclohexano à ciclohexanona (13%) e ao ciclohexanol (27%), a reação catalisada pela Mn - TCP apresenta alta seletividade, levando à formação apenas de ciclohexanol (45%). Além disso, o acompanhamento espectrofotométrico do meio reacional em condições idênticas para a Mn - TPyP e Mn - TCP permitiu monitorar uma espécie intermediária (possivelmente o aduto $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$) e posterior reconstituição do catalisador no primeiro caso, mas não para a Mn - TCP, sugerindo que para a supermolécula o consumo da espécie reativa é bastante rápido.

Estudos do mecanismo da reação estão em andamento para interpretar o aumento na atividade catalítica da Mn - TCP, contudo pode-se analisar os resultados com base nas interpretações existentes na literatura.^{33, 54} É sabido que algumas reações de oxidação catalisadas por Mn^{III} - porfirinas, as quais apresentam-se mais rápidas e seletivas, podem envolver um intermediário penta-valente, mais reativo do que o intermediário $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}$ e, portanto, de difícil detecção.

No caso da Mn - TCP, foram realizados ensaios nas mesmas condições da reação catalítica, porém sem a adição de substrato. Estas medidas mostraram alterações espectrais coerentes com a presença das espécies Mn^{IV} e de clusters parcialmente oxidados ($\text{Ru}^{\text{IV, III, III}}$), sugerindo que o potencial do par redox $\text{Mn}^{\text{III}} / \text{Mn}^{\text{IV}}$ é bastante próximo ao valor do potencial do par $\text{Ru}^{\text{III, III, III}} / \text{Ru}^{\text{III, III, IV}}$. Portanto, caso haja a formação de uma espécie $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ de vida curta, os clusters apresentarão o estado de oxidação $\text{Ru}^{\text{III, III, IV}}$. Tendo isso em mente, a melhora na atividade catalítica da porfirino-cluster poderia envolver o intermediário $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$, cuja atividade seria assistida pelos clusters oxidados.

A possibilidade de formação de filmes foi explorada para o sistema Co - TCP.⁵⁶ Os filmes formadas sobre eletrodo de carbono vítreo a partir desta supermolécula são bastante aderentes e insolúveis em solução aquosa de KNO_3 . Apresentam uma onda reversível em $E_{1/2} = 0,22 \text{ V}$ e seu espectro eletrônico é consistente com aquele observado para a supermolécula em solução de acetonitrila.

O eletrodo modificado com tal filme mostrou-se extremamente eficiente na redução tetraeletrônica de oxigênio molecular à água. Em soluções aquosas saturadas de O_2 , observa-se um pico catódico bastante intenso em $0,2 \text{ V}$,^x próximo ao potencial redox dos pares $\text{Co}^{\text{III, II}}$ e $\text{Ru}^{\text{III, III, III}} / \text{Ru}^{\text{III, III, II}}$; na ausência de O_2 , este pico não é observado (Figura 12b superior).

^x a redução bielettrônica do O_2 ocorre em $-0,695 \text{ V}$ (vs EPH) em um eletrodo nu.

De acordo com experimentos de anel disco rotatório,^{xi} não há formação de H_2O_2 associada a este processo (produto da redução bieletrônica do O_2), mostrando que o novo catalisador é extremamente eficiente.

Figura 12. (superior) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de CoTCP em meio aquoso em várias velocidades de varredura e na presença e ausência de O_2 ; (inferior) voltamograma de anel-disco-rotatório ilustrando a ausência de formação de H_2O_2 na redução do O_2 . (Disco: eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de CoTCP). [21]

A participação direta dos clusters no processo foi excluída em função de experimentos comparativos realizados com a Zn – TCP, que não apresentou atividade catalítica. Porém,

^{xi} Basicamente, em um experimento de anel-disco-rotatório aplica-se uma varredura de potencial no disco, que gera produtos mediante reações redox; no anel fixa-se um potencial de modo a detectar uma espécie de interesse gerada no disco. A rotação do eletrodo introduz a convecção como mecanismo de transporte de massa do seio da solução até sua superfície.

experimentos de espectroeletroquímica revelaram um acoplamento eletrônico significativo entre o núcleo da Co – porfirina e os clusters periféricos, o que pode ser responsável pela melhora na atividade catalítica deste filme em relação a outros sistemas descritos na literatura, nos quais há formação de quantidades apreciáveis de H_2O_2 .⁵⁹

1.3 O Complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ e Seus Análogos: Unidades Fotoativas em Química Supramolecular.

Embora o presente trabalho procure focar a química dos clusters trinucleares de rutênio, ele descreve os resultados obtidos para alguns complexos mistos do tipo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^\text{n}$. A idéia de combinar em uma única estrutura unidades eletroativas como os clusters e fotoativas como complexos análogos ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ nos pareceu bastante atraente, justificando o estudo. Embora a discussão mais detalhada sobre aspectos importantes envolvendo as propriedades dos cromóforos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]$ seja feita ao longo dos próximos capítulos desta Tese, é necessário tecer alguns comentários sobre a química dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-x}(\text{L})_x]^\text{n}$.

Desde meados da década de 60, complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ vêm sendo estudados intensamente em função de suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas.^{11, 60, 61, 62} De fato, existem centenas de trabalhos sobre este tema, o que dificulta uma revisão abrangente. As investigações têm sido motivadas em função de uma combinação única entre estabilidade química, propriedades redox reversíveis, reatividade e tempo de vida do estado excitado. Em virtude destas características estes compostos têm sido empregados, para citar apenas alguns exemplos, como sensibilizadores em células solares,^{12, 63} como modificadores de eletrodo,⁶⁴ em estruturas supramoleculares que apresentam o chamado efeito antena ou atividade eletrocatalítica,¹¹ e finalmente como constituintes de estruturas estendidas como dendrímeros.⁶⁵

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ é dominado por bandas intensas na região do UV-visível e uma banda larga no visível, atribuídas às transições internas do ligante piridínico e às transições MLCT, respectivamente. Essas atribuições foram feitas com base no diagrama de orbitais moleculares mostrados de maneira simplificada na Figura 13.⁶⁶

Figura 13. Diagrama de orbitais moleculares para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ e sistema de coordenadas utilizado (A, B e C representam os três ligantes bpy)

O complexo apresenta simetria D_3 , embora o ligante bipyridina coordenado mantenha simetria C_2 ; por esta razão existem dois tipos de interação entre os orbitais π do ligante e os orbitais t_2 do metal: usa-se a notação (χ) para orbitais simétricos e (Ψ) para os antissimétricos em relação à rotação sobre o eixo C_2 do ligante. Nestas condições, os orbitais t_2 do metal desdobram-se para formar os orbitais a_1 e e , enquanto os orbitais π e π^* do ligante geram orbitais a_2 e $e(\Psi)$ e a_1 e $e(\chi)$.

Com base no diagrama da Figura 13, as transições ao redor de 250nm e 290nm (que também são observadas em complexos do tipo $[Ru(bpy)_2X_2]$ ou $[Ru(bpy)_2XL]$) foram atribuídas a duas transições internas do ligante, denominadas $\pi \rightarrow \pi^*_2$ e $\pi \rightarrow \pi^*_1$ em [66b]. Na região do visível observa-se, para o complexo $[Ru(bpy)_3]^{+2}$, uma banda ao redor de 450nm atribuída a MLCT $d_\pi \rightarrow \pi^*_1$; para complexos como $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ existe ainda outra banda entre 300nm e 400nm que pode ser atribuída à transição $d_\pi \rightarrow \pi^*_2$. Esta transição não aparece bem resolvida no espectro do complexo $[Ru(bpy)_3]^{+2}$, embora exista um ombro em região de menor energia na banda ao redor de 290nm. No caso de complexos onde uma ou mais moléculas de bpy são substituídas por outros ligantes piridínicos (L) espera-se observar bandas MLCT e $\pi \rightarrow \pi^*$ do próprio ligante L, entretanto esse fato não ocorre. Acredita-se que tais transições tenham energias muito próximas daquelas observadas para as transições referentes ao ligante periférico bipyridina e portanto ficam encobertas por essas últimas.

Em geral, a excitação de qualquer uma das bandas de absorção dessa série gera emissão 3MLCT , tanto a temperatura ambiente quanto a 77K, mostrando que esse é o estado excitado de menor energia e que processos não radiativos como a conversão inter-sistemas (lembrando que o estado fundamental é um singlete) são bastante eficientes. Uma das características mais interessante e importante destes complexos reside no fato do tempo de

vida do estado excitado $^3\text{MLCT}$ ser relativamente longo e portanto este estado é passível de sofrer uma série de processos fotoinduzidos.

Em termos de propriedades redox, os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-x}(\text{L})_x]^n$ apresentam um processo que envolve a oxidação do íon Ru^{+2} e processos de redução envolvendo os ligantes bpy e L; ambos são reversíveis. Por outro lado, no estado excitado, esses complexos são fortes oxidantes e redutores, uma vez que seu conteúdo energético é maior. Logicamente, pode-se introduzir mudanças nos ligantes periféricos, de modo a modular as energias dos níveis eletrônicos envolvidos. Graças a estas propriedades, os complexos análogos ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ e ele próprio, têm sido exaustivamente utilizados como protótipos no estudo de reações fotoquímicas e processos fotofísicos como transferência de energia ou de elétrons fotoinduzidas, bi- ou intramoleculares.

Conhecendo-se a química dessa família de complexos, logo passou-se a vislumbrar as perspectivas abertas pela obtenção de estruturas polinucleares onde os íons $\text{Ru}(\text{II})$ encontram-se em ambientes químicos diferentes.⁶⁷

Figura 14. Metal - dendrímero obtido a partir de fragmentos análogos ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ [67]

Foram investigados desde dímeros,^{67g} até estruturas contendo treze núcleos de Ru^{II} coordenados a ligantes de ponte e terminal polipiridínicos.^{67d} Os trabalhos mostraram que é

possível modular a comunicação eletrônica entre os núcleos metálicos e distinguir entre eles via eletroquímica (voltametria cíclica) ou através de medidas de emissão e tempo de vida do cromóforo emissor. Isso por que a energia dos níveis eletrônicos de cada núcleo de Ru^{II} depende do ligante ponte ou terminal ao qual ele está coordenado, o que se reflete nos valores de $E_{1/2}$, de máximos de absorção e de emissão. Verificou-se também que os complexos sofrem uma série de reações de transferência de energia intramoleculares, sendo portanto possível determinar qual dos cromóforos apresenta o estado de menor energia através da detecção de sua emissão.

Obviamente estes estudos convergiram para a química dos chamados metal-dendrímeros ou dendrímeros inorgânicos.^{5,60,65} A elaboração de estruturas dendriméricas justifica-se, de um ponto de vista de química supramolecular, não só em função do desafio sintético e do apelo estético das estruturas, mas também por sua crescente utilização em catálise.⁶⁸

Dendrímeros são macromoléculas que exibem uma estrutura super ramificada. Os metal-dendrímeros podem ser agrupados em quatro categorias (Figura 15 adaptada da referência 5):

- a) dendrímero contendo um complexo metálico como núcleo;
- b) dendrímero contendo complexos nas ramificações;
- c) dendrímero contendo complexos como unidades periféricas, e
- d) dendrímeros contendo complexos ao longo de toda a estrutura (núcleo, ramificações e periferia).

Figura 15. Representações dos diferentes metal-dendrímeros (adaptada da ref.65).

Os trabalhos mencionados acima focalizam principalmente aspectos fotofísicos. Para o presente estudo, é interessante analisar a possibilidade de utilizar-se clusters como unidades de montagem de um metal-dendrímero eletroativo. Para que um dendrímero seja interessante do ponto de vista eletroquímico, é necessário que ele apresente vários processos redox reversíveis em uma faixa de potenciais eletroquímicos acessível em água ou solventes orgânicos comuns. Os clusters trinucleares de rutênio, conforme mencionado anteriormente, apresentam tais características.

Basicamente, pode-se conceber os quatro tipos de dendrímeros (a, b, c e d) a partir dos clusters de rutênio, sendo que o tipo (d) seria o mais interessante do ponto de vista eletroquímico. Uma das principais características desse último tipo de supermolécula é a amplificação do sinal eletroquímico, ou seja, a ocorrência de um aumento da resposta que se quer obter em função do número de unidades metálicas reunidas em uma única estrutura. Portanto, planejando a nuclearidade da supermolécula, é possível estabelecer o número de elétrons transferidos em um determinado potencial.

Outro ponto que deve ser destacado é a possibilidade de criar “driving forces” através de assimetrias na estrutura, seja pela variação dos ligantes de ponte e periférico ou pela utilização de complexos de diferentes metais. Esse tipo de direcionamento é a base de reações de transferência eletrônica em cadeia, como aquelas observadas no processo respiratório.

1.4 Objetivos

Basicamente duas idéias, correlacionadas entre si dentro do contexto da química supramolecular, motivam este trabalho.

A primeira delas envolve a combinação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas de complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]$ com o comportamento eletroquímico dos clusters trinucleares. Presumivelmente seria possível desenvolver a partir destes complexos estruturas contendo diferentes cromóforos encadeados, nas quais os clusters funcionariam como receptores finais de carga, de modo a promover reações fotoinduzidas de transferências de energia e de elétrons intramoleculares.

A segunda idéia diz respeito à utilização dos clusters trinucleares de acetato de rutênio como opção na elaboração de estruturas estendidas com propriedades redox interessantes.

Sendo assim, inicialmente serão relatados os resultados obtidos para o conjunto de complexos de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$, considerados protótipos através dos quais procurou-se estabelecer estratégias de síntese e purificação das estruturas de interesse e, através de sua caracterização, investigar o comportamento decorrente da união dos diferentes complexos em uma única estrutura. Em seguida, pretende-se apresentar alterações bastante significativas nas propriedades dos dímeros, causadas por modificações estruturais (substituição do ligante Cl^- por CN^- , ou por outro ligante de ponte P); naturalmente as alterações foram introduzidas visando estudar as propriedades propostas inicialmente.

O objetivo da segunda parte do trabalho é a síntese e caracterização de sistemas policlusters, como o hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ e o dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$. Conforme pretende-se demonstrar nos capítulos 6 e 7, a obtenção de estruturas deste tipo abrem perspectivas interessantes em termos do estudo de propriedades redox multieletrônica.

Capítulo 2

2 Procedimento Experimental

2.1 Reagentes

Os reagentes, todos de grau analítico com exceção de alguns solventes, foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia. Estes reagentes e a procedência são mostrados abaixo.

REAGENTE	PROCEDÊNCIA
SOLVENTES	
acetona	Aldrich
acetonitrila	Aldrich
acetonitrila deuterada	Aldrich
acetonitrila HPLC	Merck
água deuterada	Aldrich
benzeno	Merck
clorofórmio	Synth
clorofórmio deuterado	Aldrich
dicloroetano	Merck
diclorometano	Merck
dimetilformamida	Aldrich
dimetilsulfóxido	Aldrich
etanol 95%	Synth
etanol absoluto	Merck
éter etílico	Merck
metanol	Aldrich
tolueno	Aldrich

LIGANTES	
1,10-fenantrolina	Merck
1,2bis(4-piridil)etano	Aldrich
2,2'-bipiridina	Aldrich
4,4'-bipiridina	Aldrich
4,4'-trimetilenodipiridina	Aldrich
4-picolina (ou 4-metilpiridina)	Aldrich
pirazina	Aldrich
piridina	Aldrich
<i>trans</i> -1,2bis(4-piridil)etileno	Aldrich
OUTROS	
ácido acético glacial	Merck
ácido fórmico	Synth
ácido sulfúrico concentrado	Merck
AgNO ₃	Carlo Erba
alumina básica (ativada, Brockmann I)	Aldrich
alumina neutra (ativada, Brockmann I)	Aldrich
Br ₂	Merck
hexafluorofosfato de tetrabutilamônio	Aldrich
hidrazina	Riedel de Haen
K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃].3H ₂ O	Sintetizado em nosso laboratório ⁶⁹
LiCl	Carlo Erba
NaBH ₄	Aldrich
NaCH ₃ COO	Carlo Erba
NaCN	Carlo Erba
NH ₄ PF ₆	Aldrich
perclorato de tetraetilamônio	sintetizado no laboratório
RuCl ₃ .nH ₂ O	Aldrich

2.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de ¹H, ¹³C, COSY, HETCOR, HMQC e HMBC foram registrados em um equipamento Varian 300 MHz, modelo INOVA 1 ou em equipamentos Bruker DPX 300 MHz ou DRX 500 MHz, estes últimos na Central Analítica do Instituto de

Química da Universidade de São Paulo. As amostras foram preparadas em diferentes solventes deuterados em função da solubilidade do material a ser analisado, em concentrações de aproximadamente $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; os deslocamentos químicos apresentados são referentes ao sinal de ^1H ou ^{13}C residual do solvente.

2.3 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro HP8453 “Diode Array” na região de 190 a 1100 nm, utilizando-se cubetas de quartzo quadradas de caminho óptico igual a 1 cm, a partir de soluções de várias concentrações em diferentes solventes. Os valores de ϵ foram calculados segundo a lei de Beer – Lambert, através de cinco a dez medidas consecutivas de absorbância em um determinado comprimento de onda, para soluções de diferentes concentrações. Os valores de absorbância foram plotados contra os valores de concentração correspondentes, a curva obtida foi ajustada para uma reta através de uma regressão linear e valor de ϵ foi obtido como o coeficiente angular da reta ajustada.

2.4 Espectroscopia Vibracional no infravermelho

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos a partir de amostras dispersas em KBr na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ em um espectrofotômetro FTIR, modelo PRS - INT, série 192, que utiliza o software MIDAC GRAMS/ 386 versão 3.01B ou em um espectrofotômetro FTIR, modelo 8300 da SHIMADZU, ambos com resolução de 4 cm^{-1} , perfazendo uma média de 5 varreduras por espectro.

2.5 Espectroscopia Vibracional de Raman ressonante

O espectro de Raman ressonante foi registrado em um aparelho Renishaw Image Microscope, modelo U3000, com a linha do LASER em 632.8 nm, de sólido disperso sobre uma lâmina de vidro.

2.6 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram registrados em um sistema modulado Princeton Applied Research Corporation, composto por um potenciostato / galvanostato modelo 283

acoplado a um microcomputador. Foi utilizada uma cela eletroquímica convencional composta por um eletrodo de trabalho de platina, um fio de platina mergulhado em solução de TEAClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrodo auxiliar e um fio de prata mergulhado em solução $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de AgNO_3 , $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TEAClO_4 em acetonitrila como eletrodo de referência.

Os voltamogramas foram obtidos a partir de soluções aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, em uma faixa de potencial que vai de $-2,0 \text{ V}$ até $+2,0 \text{ V}$ (*vs* Ag/AgNO_3), geralmente em três velocidades de varredura (50 , 100 e 200 mV/s). Os valores de $E_{1/2}$ foram calculados segundo a relação $(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2$. Todos os potenciais apresentados foram convertidos para valores *vs* EPH somando-se $0,503$ aos valores experimentais

2.7 Espectroeletroquímica

As medidas de espectroeletroquímica na faixa de 400 nm a 1700 nm foram realizadas em um espectrofotômetro de fibra óptica Guided Wave modelo 260. Utilizou-se uma cela eletroquímica convencional (conforme descrito no item 2.6) de quartzo de modo a posicionar a fibra óptica abaixo do eletrodo de trabalho em posição vertical. As medidas foram realizadas a partir de soluções aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila contendo TEAClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

As medidas de espectroeletroquímica na faixa entre 190 nm a 1100 nm foram realizadas no espectrofotômetro HP8453 “Diode Array”. Utilizou-se uma cubeta de caminho óptico igual a $0,025 \text{ cm}$, com um minigrid de ouro como eletrodo de trabalho, um fio de platina mergulhado em solução de TEAClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila como eletrodo auxiliar e um fio de prata mergulhado em solução $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de AgNO_3 , $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TEAClO_4 em acetonitrila como eletrodo de referência. As medidas foram efetuadas a partir de soluções aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila contendo TEAClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

2.8 Medidas de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos em um espectrofotômetro de luminescência LS-100 Photon Technology International Inc. Para as medidas efetuadas a temperatura ambiente, utilizou-se celas de 4 faces ou celas triangulares de quartzo. Os espectros foram obtidos a partir de soluções em vários solventes e concentrações. Para as

medidas de rendimento quântico as soluções utilizadas foram desaeradas com $N_{2(g)}$ por 30 minutos antes de cada medida; para as medidas de efeito de solvente as soluções utilizadas não foram desaeradas. As medidas a baixa temperatura (77 K) foram feitas a partir de vidros de etanol em tubos de quartzo de aproximadamente 3 mm de diâmetro

Para as medidas de rendimento quântico utilizou-se como padrão soluções de $[Ru(bpy)_3](Cl)_2 \cdot nH_2O$ em várias concentrações de modo a ajustar os valores de absorbância do padrão e da amostra no comprimento de onda utilizado para a excitação. Utilizou-se como padrão os valores de $\phi_s = 0,086$ e $\phi_s = 0,376$ para temperatura ambiente e 77 K respectivamente.^{60c} Os valores de ϕ_x para os complexos foram calculados através da expressão:

$$\phi_x = \phi_s \left(\frac{I_x}{I_s} \right) \left(\frac{A_s}{A_x} \right)$$

onde: ϕ_s e ϕ_x são os valores de rendimento quântico do padrão e da amostra

I_s e I_x são a área sob as curvas de emissão do padrão e da amostra

A_s e A_x são os valores de absorbância do padrão e da amostra no comprimento de onda utilizado para a excitação.

Medidas de ‘flash-photolysis’ para os complexos $[Ru(bpy)_2(P)(CN)]PF_6$ foram realizadas em um espectrofotômetro de resolução temporal absorção/emissão modelo LP900SI Edinburg Analytical Instruments, constituído por um laser de Nd-YAG (SureliteII-10) (λ de excitação = 355 nm) e uma lâmpada de Xe como feixe de análise, capaz de detectar fenômenos de decaimento em uma escala de tempo de até 5 ns.

2.9 Actinometria

A irradiação das amostras foi feita utilizando-se uma lâmpada modelo 150W Xenon Arc Lamp e um monocromador modelo f/3.4 Monochromator (Applied Photophysics).

Nos experimentos para cálculo de rendimento quântico utilizou-se o actinômetro de $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ para medir a intensidade da fonte de luz. Tal intensidade foi calculada segundo a relação:

$$I_0 = \frac{\Delta A \cdot V_1 \cdot 10^{-3} \cdot V_3}{\Phi_{\text{act}} \cdot \epsilon_{510} \cdot V_2 \cdot t} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$$

onde:

- ΔA = variação na absorção em $\lambda=510$ nm do complexo formado entre os íons Fe^{+3} (antes e depois de irradiar) com a 1,10-fenantrolina
- V_1 =volume de solução irradiada
- V_2 =volume da alíquota tomada para análise
- V_3 =volume total para o qual V_2 é diluído
- t = tempo de irradiação
- Φ_{act} = rendimento quântico do actinômetro em $\lambda=313$ e 297 nm⁷⁰
- ϵ_{510} = coeficiente de absorvidade molar do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{+3}$.

Utilizou-se uma cela cilíndrica de 2,8 cm de caminho óptico com uma janela de quartzo para entrada da luz. Foram irradiados 25 ml de solução de actinômetro por 10 minutos e 25 ml de amostra com tempo de irradiação variando de amostra para amostra. Todas as soluções foram desaeradas durante 25 minutos antes da irradiação e a agitação das soluções foi promovida pela borbulhamento do gás inerte ($\text{N}_{2(\text{g})}$) e agitação mecânica com barra magnética. O acompanhamento das reações fotoquímicas foi feito tirando-se espectros de absorção UV-visível sucessivos. O cálculo do rendimento quântico foi feito segundo a relação:⁷¹

$$\Phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de espécies consumidas ou formadas} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{n}^\circ \text{ de quanta absorvidos pelo reagente} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Todas as medidas foram feitas em triplicata e em condições de $A > 2$; as variações de absorbância foram consideradas em torno de 10% de fotólise no cálculo do rendimento quântico.

Capítulo 3

3 Os Clorocomplexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

Neste capítulo serão descritos os dados de síntese de uma série de precursores e de síntese e caracterização dos clorocomplexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$. Conforme mencionado anteriormente, os resultados apresentados serão retomados ao longo dos capítulos seguintes, servindo como base de comparação para a interpretação dos demais sistemas.

Tais resultados foram analisados de modo a avaliar o efeito da mudança do ligante de ponte P nas características espectroscópicas e eletroquímicas dos dímeros. Em particular, o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ foi utilizado para uma caracterização estrutural mais detalhada através de experimentos de RMN 2D.

3.1 Síntese

3.1.1 Síntese do Cluster Assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$

As sínteses descritas neste item foram realizadas segundo o procedimento descrito por Meyer e colaboradores em 23.

a) Síntese do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$.

Em um balão de 500 ml fez-se reagir 5 g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (24,1 mmol) com 10 g de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (73,5 mmol) em uma mistura de 125 ml de etanol e 125 ml de H_3CCOOH glacial sob refluxo de aproximadamente 4 horas. Deixou-se a solução resultante em repouso por uma noite para que o excesso de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ decantasse. Após a separação do resíduo sólido por filtração, a solução foi rotoevaporada até a formação de um óleo. Este óleo foi ressuspensionado em 100 ml de metanol e rotoevaporado novamente até secagem. O procedimento foi repetido três vezes e finalmente adicionou-se 200 ml de acetona para a precipitação do complexo. O sólido verde assim obtido foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. (MM = 828,7)

Obteve-se 4,4 g de complexo. Nesta etapa não se calcula o rendimento pois o produto final, a despeito da filtração e das etapas de lavagem, apresenta-se contaminado com $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

b) Síntese do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$

Em um balão de 500 ml fez-se reagir 6 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ (7,24 mmol) com 24 ml de piridina em 274 ml de metanol sob refluxo durante 5 minutos. Em seguida a solução foi resfriada em banho de gelo e adicionou-se lentamente, sob agitação, 25,5 ml de solução 65% de N_2H_4 (preparada a partir de solução comercial 80 %). Nesta etapa ocorre a precipitação do produto que foi isolado por filtração, lavado com pequenas porções de água, metanol e éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 4,07 g de complexo ($\eta = 62\%$). (MM = 1055,8)

c) Síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Em um balão de três bocas de 1 litro foram dissolvidas 4,07 g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$ (4,47 mmol) em 230 ml de benzeno e 76 ml de metanol, que foi desaerada com $\text{Ar}_{(\text{g})}$ por aproximadamente 20 minutos. Em seguida fez-se refluxo durante 5 horas sob fluxo de $\text{CO}_{(\text{g})}$ (gerado pela reação de $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{conc.}}$ com HCOOH).

A solução foi rotoevaporada até aproximadamente 2/3 do volume inicial e deixada em geladeira por 2 horas. Obteve-se um sólido azul escuro que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 2,8 g de produto ($\eta = 73\%$). (MM = 937,8)

d) Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$

Em um balão de 500ml dissolveu-se 2,8 g de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (3 mmol) em 210 ml de CH_2Cl_2 . Adicionou-se lentamente, sob agitação, 55 ml de solução $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ de Br_2 em CH_2Cl_2 . A solução final foi agitada por mais 10 minutos e rotoevaporada até secagem completa; o resíduo foi ressuspensionado em 225 ml de metanol e refluxado por 30 minutos. Em seguida adicionou-se uma solução de NH_4PF_6 preparada através da dissolução de 2,7 g (16 mmol) em aproximadamente 15 ml de metanol; a solução

final foi resfriada a 0°C, quando ocorre a precipitação de um sólido azul escuro. O produto foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 2,83 g de produto ($\eta = 94\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (os valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 1008,7) %C: 27,30 (27,39); %H: 3,10 (3,20); %N = 2,69 (2,78).

3.1.2 Síntese dos Complexos Mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

a) Síntese do precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Esta síntese foi realizada segundo procedimento descrito na literatura.⁷² Em um balão de 500ml fez-se reagir 13,7 g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (66 mmol), 16,7 g de 2,2'-bipiridina (0,106 mol) e 16 g de LiCl (0,377 mol) em 82 ml de DMF destilada, sob refluxo durante 8 horas; a solução foi mantida sob fluxo de $\text{Ar}_{(\text{g})}$ e protegida de luz direta. Em seguida a solução foi resfriada até temperatura ambiente. Nesta etapa existe grande quantidade de sólido no balão, o qual foi isolado por filtração. O material foi lavado com acetona e água, para remover o excesso de LiCl e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ que pode eventualmente ter-se formado ao longo da reação; lavou-se com água até que o teste para Cl^- do filtrado, feito com Ag^+ , fosse negativo. Por fim o produto foi lavado com acetona, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 27 g de produto ($\eta = 79\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 520,4) %C: 47,7 (46,2); %H: 3,7 (3,9) e %N: 10,9 (10,8).

As sínteses dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram realizadas segundo adaptações de procedimentos descritos na literatura.^{72,73} As reações foram monitoradas através do registro de espectros eletrônicos em intervalos de aproximadamente 10 minutos e foram encerradas quando não se observou mudança significativa entre duas medidas consecutivas.

b) Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 0,2 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,38 mmol) com 0,593 g (3,8 mmol) de 4,4'-bipiridina em uma mistura de 10 ml de H_2O e 15 ml de etanol, sob

refluxo e fluxo de $N_{2(g)}$, ao abrigo da luz, durante 45 minutos. Já no início do aquecimento observou-se mudança de cor de violeta para laranja intenso.

Em seguida adicionou-se 0,62 g de NH_4PF_6 (3,8 mmol) dissolvido em 5 ml de etanol e a solução foi rotoevaporada até a remoção do etanol. A solução aquosa foi deixada em geladeira por uma noite, quando ocorreu a precipitação de sólido castanho escuro. Este sólido foi isolado por filtração, lavado com água e éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 0,188 g de produto ($\eta = 66\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 786,1) %C: 44,9 (45,8); %H: 3,3 (3,6) e %N: 10,4 (10,7).

c) Síntese do complexo $[Ru(bpy)_2(BPE)(Cl)]PF_6 \cdot 2H_2O$

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 0,35 g de $[Ru(bpy)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ (0,67 mmol) com 1,22 g (6,7 mmol) de *trans*-1,2bis(4-piridil)etileno em uma mistura de 10 ml de H_2O e 15 ml de etanol, sob refluxo e fluxo de $N_{2(g)}$, ao abrigo da luz, durante 35 minutos.

Em seguida o meio reacional foi rotoevaporado para a remoção do etanol e, à solução aquosa, adicionou-se 1,09 g de NH_4PF_6 (6,7 mmol). Nesta etapa ocorreu a precipitação não só do sólido castanho (presumivelmente o produto), mas também de um sólido esbranquiçado, identificado como excesso de ligante de ponte livre.

Essa mistura de sólidos foi isolada por filtração, ressuspensa em um pequeno volume de CH_3CN e aplicada em uma coluna cromatográfica de 22 cm de altura por 2,5 cm de diâmetro empacotada com alumina neutra em CH_2Cl_2 . Durante a purificação a coluna foi protegida da luz direta. A eluição foi feita com CH_3CN e observou-se a formação de três frações: a primeira, de cor rosada, foi descartada; a segunda fração, de cor castanha escura, foi identificada como o produto de interesse; uma terceira fração amarela ficou retida no topo da coluna. A segunda fração foi rotoevaporada até seca, ressuspensa em volume mínimo de CH_2Cl_2 e gotejada sobre éter etílico (o dobro em volume); nesta etapa ocorre a precipitação de um sólido castanho escuro que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 0,261 g de produto ($\eta = 48\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 812,1) %C: 46,9 (47,3); %H: 3,8 (3,7) e %N: 9,8 (10,3).

d) Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPA})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 0,25 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) com 0,46 g (2,5 mmol) de 1,2bis(4-piridil)etano em uma mistura de 10 ml de H_2O e 15 ml de etanol, sob refluxo e fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$, ao abrigo da luz, durante 30 minutos.

Em seguida o meio reacional foi rotoevaporado para a remoção do etanol e, à solução aquosa, adicionou-se 0,41 g de NH_4PF_6 (2,5 mmol). Nesta etapa ocorreu a precipitação de um material pastoso, que ficou aderido à parede do balão. Este material foi lavado com água e seco sob vácuo em dessecador para remoção de umidade.

Foram realizados testes para verificar a melhor condição de precipitação utilizando-se diferentes volumes de éter; concluiu-se que o volume de éter necessário para a precipitação de um sólido e não de uma pasta é de no mínimo o triplo do volume de CH_2Cl_2 usado para ressuspender o resíduo gerado na etapa anterior. Assim, obteve-se um sólido castanho escuro que foi lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 0,115 g de produto ($\eta = 31\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 814,1) %C: 46,9 (47,2); %H: 3,4 (3,9) e %N: 9,9 (10,3).

e) Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tmbpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 0,35 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,67 mmol) com 0,67 g (3,4 mmol) de 4,4'-trimetilenodipiridina em uma mistura de 10 ml de H_2O e 15 ml de etanol, sob refluxo e fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$, ao abrigo da luz, durante 65 minutos.

Em seguida o meio reacional foi rotoevaporado para a remoção do etanol e, à solução aquosa, adicionou-se 0,55 g de NH_4PF_6 (3,4 mmol). Nesta etapa ocorreu a precipitação de um material pastoso, que ficou aderido à parede do balão. Este material foi lavado com água e seco sob vácuo em dessecador para remoção de umidade.

Por fim ressuspendeu-se o resíduo em volume mínimo de CH_2Cl_2 , originando uma solução que foi adicionada lentamente sobre éter etílico. Novamente ocorreu a precipitação de um sólido escuro de aspecto pastoso, que foi lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 0,452 g de produto ($\eta = 81\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 810,1) %C: 48,6 (48,9); %H: 4,0 (4,0) e %N: 9,8 (10,3).

3.1.3 Síntese dos Dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

De modo geral fez-se reagir quantidades estequiométricas do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em 25ml de CH_2Cl_2 sob agitação e ao abrigo da luz por cerca de 40 horas. Em seguida o meio reacional foi gotejado sobre éter etílico (aproximadamente o dobro do volume do meio reacional) sob agitação; nesta etapa ocorre a precipitação de sólido escuro que foi isolado por filtração e lavado com éter etílico. O material obtido em cada síntese foi cromatografado em coluna de alumina neutra, de dimensões 10 cm de altura por 2cm de diâmetro, empacotada em CH_2Cl_2 . As amostras foram aplicadas nesse mesmo solvente e as colunas foram protegidas da luz direta utilizando-se papel alumínio. Observou-se a formação de várias bandas, mas a primeira fração isolada em todos os casos foi identificada, através de espectros eletrônicos, como o precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$. O produto foi eluído como uma fração escura, sendo identificado também através de seus espectros eletrônicos. Os detalhes da síntese e purificação de cada dímero são descritos de maneira resumida a seguir:

a) Síntese do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

Fez-se reagir 0,183 g de cluster assimétrico (0,181 mmol) com 0,143 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,182 mmol); 0,238 g de sólido foram ressuspensas em volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado sobre coluna cromatográfica. O cluster precursor foi eluído da coluna com uma mistura 10% (em volume) de CH_3CN / CH_2Cl_2 e o produto com uma mistura 30% de CH_3CN / CH_2Cl_2 . A solução do complexo de interesse foi rotoevaporada até a secura e o material assim obtido foi ressuspendido em volume mínimo de CH_2Cl_2 , precipitado em éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 81 mg de complexo ($\eta = 34\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 1726,7) %C: 34,7 (35,4); %H: 3,1 (3,2) e %N: 6,2 (6,4).

b) Síntese do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

Fez-se reagir 0,140 g de cluster assimétrico (0,138 mmol) com 0,115 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,141 mmol); 0,158 g de sólido foram ressuspensas em

volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado sobre coluna cromatográfica. O cluster precursor foi eluído da coluna com uma mistura 10% (em volume) de CH_3CN / CH_2Cl_2 e o produto com uma mistura 20% de CH_3CN / CH_2Cl_2 . A solução do complexo de interesse foi rotoevaporada até a secura e o material assim obtido foi ressuspensionado em volume mínimo de CH_2Cl_2 , precipitado em éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 15 mg de complexo ($\eta = 10\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 1752,7) %C: 36,4 (36,3); %H: 3,2 (3,3) e %N: 6,2 (6,3).

c) Síntese do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

Fez-se reagir 0,124 g de cluster assimétrico (0,123 mmol) com 0,122 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPA})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,122 mmol); 0,153 g de sólido foram ressuspensionadas em volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado sobre coluna cromatográfica. O cluster precursor foi eluído da coluna com uma mistura 10% (em volume) de CH_3CN / CH_2Cl_2 e o produto com uma mistura 20% de CH_3CN / CH_2Cl_2 . A solução do complexo de interesse foi rotoevaporada até a secura e o material assim obtido foi ressuspensionado em volume mínimo de CH_2Cl_2 , precipitado em éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 23 mg de complexo ($\eta = 9\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores calculados são dados entre parênteses): (MM = 1754,7) %C: 36,3 (36,2); %H: 3,2 (3,3) e %N: 6,4 (6,3).

d) Síntese do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

Fez-se reagir 0,188 g de cluster assimétrico (0,186 mmol) com 0,151 g de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tmbpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,186 mmol); 0,269 g de sólido foram ressuspensionadas em volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado sobre coluna cromatográfica. O cluster precursor foi eluído da coluna com uma mistura 10% (em volume) de CH_3CN / CH_2Cl_2 e o produto com uma mistura 50% de CH_3CN / CH_2Cl_2 . A solução do complexo de interesse foi rotoevaporada até a secura e o material assim obtido foi ressuspensionado em volume mínimo de CH_2Cl_2 , precipitado em éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 43 mg de complexo ($\eta = 16\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (valores

calculados são dados entre parênteses): (MM = 1766.8) %C: 36,5 (36,6); %H: 3,5 (3,4) e %N: 6,1 (6,3).

3.2 Ressonância Magnética Nuclear

3.2.1 Caracterização Estrutural Através de Técnicas Bidimensionais de RMN do Dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

A caracterização estrutural dos clusters trinucleares de rutênio têm sido feita através de medidas de raio-X, mas também é feita utilizando-se técnicas rotineiras de RMN como espectros de ^1H e ^{13}C (na verdade, na maioria dos casos). Esta técnica mostrou-se particularmente interessante nesse caso pois, em virtude da anisotropia paramagnética da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, os espectros de ^1H e ^{13}C de clusters trinucleares de rutênio apresentam um padrão bastante característico, possibilitando a identificação inequívoca destes complexos.

Entretanto, até o ano de 1999, as atribuições de ^{13}C reportadas na literatura eram realizadas exclusivamente por comparação com os dados de ^1H .^{23,27h,29a,b,47,48,74,75} Naquele ano, através de medidas de HETCOR, demonstrou-se que tais atribuições estavam equivocadas: os sinais observados em campo alto ao redor de -5 ppm, anteriormente atribuídos (em paralelismo com os dados de ^1H) aos carbonos α dos anéis piridínicos diretamente coordenados ao centro paramagnético, correspondiam na verdade aos carbonos das metilas dos grupos acetatos.⁷⁶ Consequentemente, toda atribuição de ^{13}C feita até aquele momento teve que ser revista de maneira mais cuidadosa, baseada em experimentos de correlação próton-carbono, que não deixassem margem para tais dúvidas.

Conforme mencionado anteriormente, fez-se uma caracterização mais detalhada do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$, baseada em experimentos de correlação, a saber COSY, HMQC e HMBC, cujos resultados são encarados como uma base correta para comparação e interpretações futuras. Estes resultados são mostrados a seguir.

3.2.1.1 Espectros de ^1H , ^{13}C e de Correlação COSY, HMQC e HMBC

A Figura 16 e a Figura 17 mostram os espectros de ^1H e ^{13}C do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN .

Os espectros mostram um grande número de sinais, especialmente na faixa dos prótons aromáticos (tipicamente entre 7 ppm e 9 ppm) em função da não equivalência magnética dos anéis piridínicos, com exceção apenas dos dois anéis dos ligantes terminais

piridina. No ligante de ponte tmbpy, o anel identificado como α_1 - β_1 - γ_1 distingui-se do anel α_2 - β_2 - γ_2 , pois sofre a influência direta da anisotropia paramagnética do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

Figura 16. Espectro de ^1H RMN do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN (S = pico do solvente). Acima é mostrada a estrutura do composto e legenda utilizada.

Figura 17. Segmentos ampliados do espectro de ^{13}C RMN do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN (S = pico do solvente). Acima é mostrada a estrutura do composto e legenda utilizada.

No que diz respeito ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})]$, o principal efeito observado é a chamada *corrente de anel* (discutida abaixo). Conforme pode ser visto na estrutura apresentada na Figura 16 (ou Figura 17), o anel identificado com (2-3-4-5-6) exerce influência no próton 10; o anel identificado como (7-8-9-10-11) afeta o próton 6' e o anel $\alpha_2\text{-}\beta_2\text{-}\gamma_2$ do ligante de ponte influencia o sinal do próton 6.

As atribuições dos sinais de ^1H e ^{13}C foram feitas de acordo com as correlações observadas nos diversos espectros, por comparação com valores de deslocamento químico para complexos análogos e para os diversos ligantes livres e avaliando de maneira criteriosa os efeitos magnéticos presentes, bem como a influência mútua dos componentes da molécula. É importante comentar que, embora todas as correlações esperadas para a molécula sejam observadas no espectro COSY (Figura 21), o espectro de próton apresenta-se ‘congestionado’, apresentando sinais sobrepostos, cujas multiplicidades e valores de integração nem sempre podem ser analisados de maneira segura. A atribuição de todos os núcleos presentes na molécula só é possível com base nas correlações $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ uma vez que, nos espectros de carbono, é possível observar regiões típicas de deslocamento químico para determinados grupos de carbonos (por exemplo: todos os carbonos em posição 4 – ou equivalente – aparecem como um grupo entre 135 ppm e 140 ppm), conforme observado adiante na Figura 22.

Antes de apresentar as atribuições relativas ao dímero, faz-se necessário algumas considerações sobre o chamado efeito de corrente de anel, presente no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})]$. Este efeito é bastante conhecido e pode ser ilustrado através da Figura 18.

Figura 18. Efeito de corrente de anel em uma molécula de benzeno.⁷⁷

Na medida que um anel aromático é submetido a um campo magnético externo B_0 , seus elétrons π passam a circular de modo a gerar um campo magnético local, em resposta à perturbação externa. Desta forma, em função das linhas do campo gerado, a região imediatamente acima do anel aromático sofre a chamada blindagem, uma vez que nesta região o campo magnético local é contrário ao campo B_0 . Em contrapartida, na região lateral ao anel ocorre a chamada desblindagem, uma vez que o campo magnético local se soma ao campo externo. Esta é a razão pela qual prótons aromáticos tem deslocamentos químicos em região de campo baixo, tipicamente entre 7 ppm e 9 ppm.⁷⁷

Em função da geometria de complexos como o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$, alguns prótons dos ligantes 2,2'-bipiridina estão sujeitos ao efeito descrito acima. De fato, conforme ilustrado na Figura 19, os prótons em posição 6 localizam-se acima de um anel de bpy, na região de blindagem.

Figura 19. Esquema ilustrando a interação do próton H_3 na bpy livre e espectro de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$.

Existe ainda um outro fator que deve ser levado em consideração e diz respeito à coordenação do ligante 2,2'-bipiridina.⁷⁸ Quando este ligante não está coordenado, os anéis

aromáticos apresentam livre rotação entre si. Nesta situação, o efeito mais significativo que afeta os prótons H_3 é o efeito indutivo gerado a partir do par de elétrons livre do átomo de N do anel vizinho (Figura 19). Quando coordenado, o ligante bpy perde a liberdade de rotação, portanto os prótons H_3 deixam de sofrer a interação anterior, além de estarem sujeitos ao impedimento estérico graças à presença do próton H_3 do anel vizinho. Estes fatores levam a um deslocamento para campo mais baixo para os sinais destes prótons nos complexos.

Finalmente é importante comentar que, em função dos diversos efeitos descritos acima, esperava-se que os sinais correspondentes aos prótons em posição 3 (ou posição equivalente) apresentassem os maiores valores de deslocamento químico. Entretanto observou-se um sinal ao redor de 10 ppm (espectro de 1H , Figura 16) para o dímero. Este sinal foi atribuído ao próton $H_{10'}$, sujeito aos efeitos indutivos do ligante Cl.⁷⁹ Para confirmar esta atribuição, realizou-se um experimento COSY para o complexo precursor $[Ru(bpy)_2(Cl)_2]$, apresentado na Figura 20. Observa-se para tal complexo que os prótons em posição correspondente ao próton $H_{10'}$ de fato apresentam deslocamento químico ao redor de 10 ppm. Além desta observação, comparou-se o espectro do dímero com o do composto $[Ru(bpy)_2(py)_2]^{+2}$, o qual apresenta apenas o efeito de blindagem nos prótons H_{10} em função da corrente de anel dos ligantes piridina.⁸⁰

Figura 20. Espectro COSY do complexo $[Ru(bpy)_2(Cl)_2]$ obtido em DMF deuterada, em solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 22. Espectro HMQC do dímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(tmbpy)Ru(bpy)_2(Cl)](PF_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN .

Levando-se em conta os efeitos descritos acima foi possível atribuir todos os sinais observados para a molécula (Tabela 1 e Tabela 2).

Os valores de δ de 1H e ^{13}C para o cromóforo $[Ru(bpy)_2(Cl)]$ seguem o mesmo padrão observado para complexos análogos.^{78,80} Em função da coordenação, os prótons $H_{3,3',7,7'}$ sofrem deslocamentos para campo mais baixo em relação aos demais prótons do ligante bpy. Os prótons $H_{6,6',10}$ sofrem deslocamentos para campo mais alto em função de efeitos de corrente de anel (a atribuição do próton $H_{10'}$ foi discutida acima). Finalmente, os prótons

H_{5,5',9,9'} aparecem como tripletes com valores de δ variando entre 7,13 ppm até 7,71 ppm, em função da não-equivalência dos anéis de bpy. A mesma discussão pode ser feita para o grupo de prótons H_{4,4',8,8'}, exceto pelo fato dos sinais H₄ e H_{4'} estarem superpostos.

Tabela 1. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

proton	δ (ppm)	ligante livre ^a	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})]^{+(b)}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2(c)}$
piridina				
H α	0,51	8,6	0,35	*
H β	5,98	7,2	5,88	*
H γ	6,59	7,6	6,57	*
acetato				
CH ₃ (a)	4,68	2,1	4,69	*
CH ₃ (b)	4,65	2,1	4,68	*
4,4'-trimetilenodipiridina				
H α_1	0,63	8,51	0,43	*
H β_1	5,96	7,10	5,93	*
CH ₂ (1)	2,82	2,65	2,82	*
CH ₂ (2)	2,32	2,65	2,36	*
CH ₂ (3)	1,43	1,99	1,48	*
H β_2	6,89	7,10	7,03	*
H α_2	8,37	8,51	8,33	*
2,2'-bipiridina				
H ₃	8,31	8,42	*	8,83
H _{3'}	8,21	8,42	*	8,83
H ₇	8,44	8,42	*	8,83
H _{7'}	8,29	8,42	*	8,83
H ₄	7,78	7,77	*	8,23
H _{4'}	7,75	7,77	*	8,23
H ₈	8,04	7,77	*	8,23
H _{8'}	8,00	7,77	*	8,23
H ₅	7,13	7,25	*	7,59
H _{5'}	7,16	7,25	*	7,59
H ₉	7,53	7,25	*	7,59
H _{9'}	7,71	7,25	*	7,59
H ₆	7,59	8,67	*	8,07
H _{6'}	7,79	8,67	*	8,07
H ₁₀	8,46	8,67	*	8,07
H _{10'}	9,89	8,67	*	8,07

^a Dados da coleção SADTLER RESEARCH LABORATORIES; ^b Dados obtidos neste trabalho. ^c Dados da referência 78.

Tabela 2. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^{13}C para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

carbono	δ (ppm)	ligante livre ^a	carbono	δ (ppm)	ligante livre ^a
piridina			4,4'-trimetilenodipiridina		
C _{α}	128,55	149,9	C _{α1}	129,28	149,8
C _{β}	114,84	123,7	C _{β1}	114,57	123,8
C _{γ}	138,69	135,7	C _{γ1}	155,63	150,4
acetato			CH ₂ (1)	32,48	34,3
CH ₃ (a)	-5,00	20,7	CH ₂ (3)	31,67	30,4
CH ₃ (b)	-4,82	20,7	CH ₂ (2)	34,42	34,3
C=O (a)	198,93	177,7	C _{γ2}	153,54	150,4
C=O (b)	201,00	177,7	C _{β2}	125,99	123,8
*	*	*	C _{α2}	152,92	149,8
2,2'-bipiridina					
C ₂	158,78	156,2	C ₈	137,04	136,7
C _{2'}	160,36	156,2	C _{8'}	137,16	136,7
C ₁₁	159,36	156,2	C ₅	126,75	121,0
C _{11'}	159,11	156,2	C _{5'}	127,73	121,0
C ₃	123,78	123,5	C ₉	127,29	121,0
C _{3'}	124,49	123,5	C _{9'}	127,78	121,0
C ₇	124,29	123,5	C ₆	152,93	149,1
C _{7'}	124,00	123,5	C _{6'}	153,83	149,1
C ₄	136,86	136,7	C ₁₀	153,22	149,1
C _{4'}	136,18	136,7	C _{10'}	153,80	149,1

^a Dados da coleção SADTLER RESEARCH LABORATORIES.

No que concerne a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$, os valores de δ para ^1H são comparáveis aos valores observados para o monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})]\text{PF}_6$ (Tabela 1).

Para o ligante de ponte tmbpy, especialmente em relação ao anel diretamente coordenado ao centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$, observa-se deslocamentos significativos para os prótons $\text{H}_{\alpha,\beta,\gamma}$. O efeito é menos pronunciado para o segundo anel do ligante de ponte, coordenado ao íon

diamagnético Ru^{II} (ver Figura 16 ou Figura 17 para estrutura). De fato, o valor de δ para H _{α 1} apresenta um grande deslocamento para região de campo mais alto em relação ao ligante livre (0,63 ppm e 8,51 ppm, respectivamente); a magnitude dos deslocamentos diminui com a distância, sendo menor para os prótons β_1 , grupos CH₂, β_2 e finalmente α_2 . Os prótons do ligante piridina apresentam a mesma tendência de deslocamentos para campo mais alto. Em contrapartida, os prótons das metilas apresentam-se deslocados para campo mais baixo em relação ao acetato livre (Tabela 1).

O comportamento observado pode ser explicado em termos da anisotropia paramagnética do centro [Ru₃O], que contem um elétron desemparelhado. Esse efeito pode manifestar-se através de dois mecanismos; o primeiro é chamado de *pseudocontato* e envolve uma interação dipolar através do espaço, que portanto decresce com a distância.⁸¹ Por outro lado, esta interação depende também da orientação relativa dos núcleos observados e do centro paramagnético, promovendo deslocamentos tanto para campo mais alto quanto para campo mais baixo. Isso explica por que os prótons em posição α apresentam os maiores deslocamentos para campo alto e também o fato dos valores de δ dos grupos CH₃ apresentarem deslocamentos no sentido oposto. Outro aspecto que merece nota é o alargamento observado para os núcleos em posição α (¹H e ¹³C), que também ocorre em função da relaxação rápida destes núcleos através da interação com o elétron desemparelhado.

Por fim é importante comentar que o sinal das metilas aparece duplicado, uma vez que há dois tipos de acetatos magneticamente diferentes: quatro vicinais e dois em posição *trans* em relação ao ligante de ponte.

Uma discussão similar pode ser feita em relação aos valores de δ observados para os núcleos de ¹³C, que também são fortemente influenciados pelo efeito paramagnético (Tabela 2). Porém é muito interessante notar que os prótons e o carbono dos grupos CH₃ dos acetatos sofrem deslocamentos para sentidos opostos (para campo mais baixo e mais alto, respectivamente). Essa observação pode ser racionalizada em termos do segundo mecanismo de interação paramagnética, chamado de *mecanismo de contato de Fermi*.⁸¹ Esta interação envolve a polarização de elétrons próximos ao elétron desemparelhado (fenômeno chamado de polarização de spin); o efeito propaga-se através das ligações químicas, alternando a influência nos deslocamentos químicos de carbono e prótons diretamente ligados. A Figura 23 ilustra de maneira bastante simplificada os dois mecanismos de interação paramagnética.

Figura 23. a) mecanismo dipolar: influência que um núcleo sofre em função de sua posição relativa ao elétron desemparelhado; b) mecanismo de contato (deslocalização e polarização de spin)

A atribuição dos carbonos quaternários, da cadeia carbônica do ligante de ponte e das carbonilas dos ligantes acetatos foi feita através do espectro de HMBC. Algumas regiões selecionadas deste espectro são mostradas na Figura 24. Este tipo de experimento mostra correlações $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ a longa distância, ou seja, mostra conexões J^2 e J^3 . Os carbonos γ_1 e γ_2 foram inequivocamente atribuídos de acordo com as correlações ($\gamma_1 - \text{CH}_2$ 1 e 2) e ($\gamma_2 - \text{CH}_2$ 3). Os carbonos C_2 e C_2' foram atribuídos em função das correlações ($\text{C}_2 - \text{H}_{3,4,6}$) e ($\text{C}_2 - \text{H}_{3',4',6'}$); os carbonos C_{11} e C_{11}' foram atribuídos em função das correlações ($\text{C}_{11} - \text{H}_{7,10,8}$) e ($\text{C}_{11}' - \text{H}_{7',8'}$). Finalmente as carbonilas foram atribuídas através das correlações $\text{C}=\text{O} - \text{CH}_3$.

Figura 24. Regiões selecionadas e expandidas do espectro HMBC do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN .

3.2.2 O Dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

Neste item serão apresentados os espectros COSY e HETCOR para o dímero no qual o ligante de ponte é a 4,4'-bpy.^{xii} As atribuições foram feitas com base nas correlações observadas e nos resultados descritos no item 3.2.1. A discussão apresentada anteriormente aplica-se integralmente aos resultados observados para este dímero. De maneira resumida verificou-se que os anéis piridínicos dos ligantes periféricos bpy e de ponte 4,4'-bpy não são magneticamente equivalentes, gerando um grande número de sinais na região dos prótons aromáticos. Observou-se também que o ligante Cl exerce influência sobre prótons adjacentes e, finalmente, os sinais relativos ao fragmento $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ apresentam um padrão de deslocamentos químicos ditado pela anisotropia paramagnética do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$. As Tabelas 3 e 4 trazem a atribuição completa dos sinais de ^1H e ^{13}C observados para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ e as Figuras 25 e 26 trazem os espectros.

Figura 25. Espectro COSY do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN .

^{xii} um espectro HETCOR fornece o mesmo tipo de informação que um espectro HMQC, ou seja, mostra correlações entre ^1H e ^{13}C diretamente ligados.

Figura 26. Espectro HETCOR do dímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(4,4'bpy)Ru(bpy)_2(Cl)](PF_6)_2$ obtido a partir de soluções $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN .

Tabela 3. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

próton	δ (ppm)	ligante livre ^(a)	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})]^+$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ ^(b)
piridina				
H α	0,35	8,6	0,42	-
H β	5,83	7,2	5,86	-
H γ	6,60	7,6	6,60	-
acetatos				
CH ₃ (a)	4,97	2,1	4,90	-
CH ₃ (b)	4,81	2,1	4,80	-
4,4'-bipiridina				
H α_1	0,85	8,73	0,83	-
H β_1	6,09	7,51	6,22	-
H β_2	6,98	7,51	7,09	-
H α_2	8,52	8,73	8,50	-
2,2'-bipiridina				
H ₃ = H _{7'}	8,28	8,42	-	8,83
H _{3'}	8,18	8,42	-	8,83
H ₇	8,43	8,42	-	8,83
H ₄	~7,77	7,77	-	8,23
H _{4'}	~7,75	7,77	-	8,23
H ₈ = H _{8'}	~7,99	7,77	-	8,23
H ₅ = H _{5'}	~7,13	7,25	-	7,59
H ₉	7,47	7,25	-	7,59
H _{9'}	7,67	7,25	-	7,59
H ₆	7,54	8,67	-	8,07
H _{6'}	~7,69	8,67	-	8,07
H ₁₀	8,34	8,67	-	8,07
H _{10'}	9,81	8,67	-	8,07

^a Dados obtidos na coleção Sadtler Research Laboratories; ^b Dados da referência 76

Tabela 4. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^{13}C para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(44'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

carbono	δ (ppm)	ligante livre ^(a)	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})]^+$
piridina			
C_α	127,1	149,9	126,9
C_β	115,2	123,7	113,1
C_γ	138,8	135,7	138,1
acetatos			
CH_3 (a)	-5	20,7	-6,3
CH_3 (b)	-5	20,7	-6,4
$\text{C}=\text{O}$ (a)	201	177,7	197,7
$\text{C}=\text{O}$ (b)	198	177,7	199
4,4'-bipiridina			
$\text{C}_{\alpha 1}$	127,1	150,7	126,9
$\text{C}_{\beta 1}$	113,5	121,4	112,6
$\text{C}_{\gamma 1}$	144,0	145,5	143,1
$\text{C}_{\gamma 2}$	145,1	145,5	146,6
$\text{C}_{\beta 2}$	123,3	121,4	121,8
$\text{C}_{\alpha 2}$	155,4	150,7	151,4
2,2'-bipiridina			
C_2	158,8	156,2	-
$\text{C}_{2'} = \text{C}_{11}$	159,6	156,2	-
$\text{C}_{11'}$	160,0	156,2	-
C_3	124,0	123,5	-
C_7	124,5	123,5	-
$\text{C}_{3'}$	124,8	123,5	-
$\text{C}_{7'}$	125,0	123,5	-
C_4	136,6	136,7	-
C_8	137,3	136,7	-
$\text{C}_{4'}$	137,5	136,7	-
$\text{C}_{8'}$	137,8	136,7	-
C_5	127,8	121,0	-
C_9	128,0	121,0	-
$\text{C}_{5'}$	128,2	121,0	-
$\text{C}_{9'}$	128,3	121,0	-
C_6	153,0	149,1	-
C_{10}	153,1	149,1	-
$\text{C}_{6'}$	154,0	149,1	-
$\text{C}_{10'}$	154,5	149,1	-

^aDados obtidos na coleção SADTLER RESEARCH LABORATORIES

3.3 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível

3.3.1 Precursores Mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]\text{PF}_6$

Embora a caracterização dos monômeros $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]^{+2}$ tenha sido reportada na literatura,⁸² com exceção do complexo no qual a ponte é o ligante tmbpy, julgou-se apropriado obter valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e ϵ para fins de comparação e análise, uma vez que a rota de síntese utilizada neste trabalho foi uma adaptação dos procedimentos descritos na literatura.

A Tabela 5 traz os dados. A tabela trás entre parênteses os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ encontrados na literatura.⁸²

Tabela 5. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e ϵ obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos complexos de fórmula geral $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})\text{PF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução de acetonitrila

complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\epsilon \times 10^{-4} / \text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3} \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244 (243)	3,63
	293 (293)	4,90
	374 (375)	1,20
	487 (487)	1,13
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244 (243)	3,02
	295 (293)	10,97
	404 (401)	1,63
	490 (485 sh)	1,70
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPA})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244 (243)	1,95
	294 (292)	3,98
	350 (350)	0,66
	500 (496)	0,44
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tmbpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	244	1,70
	293	3,40
	346	0,74
	501	0,45

Em toda a série, observam-se duas bandas intensas na região do ultravioleta ao redor de 245 nm e 295 nm atribuídas às transições internas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes bipyridina. Não se observa esta transição para o ligante de ponte pois provavelmente ela está encoberta pelas transições da bipyridina. Observam-se também duas bandas na região do visível entre 300 nm e 500 nm atribuídas às transições MLCT $d_{\pi} \rightarrow \pi^*_2$ e $d_{\pi} \rightarrow \pi^*_1$, respectivamente (ver introdução para uma descrição mais detalhada dos orbitais moleculares de complexos análogos ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$). Novamente não se observam bandas de transferência de carga do metal para o ligante de ponte pois estas provavelmente estão encobertas pelas bandas MLCT da bipyridina mencionadas acima.

3.3.2 Dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$

A Tabela 6 traz os dados referentes aos espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ bem como os valores de ϵ ; a Figura 27 mostra os espectros. As atribuições foram feitas com base em medidas de espectroeletrólítica (item 3.5 desta Tese) e em dados de literatura para complexos análogos.^{23,60b,c,82}

Tabela 6. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e $\epsilon \times 10^4$ (entre parênteses), obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ em solução de acetonitrila

P = 4,4'-bpy	P = BPE	P = BPA	P = tmbpy
242 (4,80) – IL	243 (3,63) – IL	243 (4,16) – IL	243 (2,92) – IL
294 (5,65) – IL	294 (6,74) – IL	294 (5,60) – IL	294 (4,28) – IL
343 (1,32) – TCCL	~ 350 (ombro) – TCCL		
396 (1,29) – MLCT	409 (1,54) – MLCT	345 (1,77) – MLCT	343 (1,19) – MLCT
489 (1,34) – MLCT	491 (1,72) – MLCT	502 (0,96) – MLCT	503 (0,66) – MLCT
692 (0,58) – IC	692 (0,69) – IC	692 (0,58) – IC	690 (0,41) – IC

Os quatro complexos apresentam duas bandas intensas ao redor de 245 nm e 295 nm que foram atribuídas respectivamente às transições $\pi \rightarrow \pi^*_2$ e $\pi \rightarrow \pi^*_1$ do ligante periférico 2,2'-bipyridina. A coordenação do cluster bem como a variação do ligante de ponte não modifica a energia dessas bandas ao longo da série, nem sequer em relação aos precursores $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]^{+1}$, o que sugere que os níveis π^* da bpy não estão sendo afetados.

Figura 27. Espectros eletrônicos dos dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(Cl)](PF_6)_2$ obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.

Pode – se observar na Figura 27 que os dímeros apresentam uma banda larga entre 485 nm e 505 nm, atribuída à transição MLCT $d_{\pi} \rightarrow \pi^*_1$. Observa-se ainda ao longo da série uma ligeira tendência de deslocamento para regiões de menor energia a medida que o ligante de ponte varia de 4,4'-bpy para tmbpy. Esta tendência pode ser explicada considerando que o poder σ -doador do ligante P aumenta de 4,4'-bpy para tmbpy, o que acarretaria uma desestabilização dos níveis d_{π} no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$, diminuindo a energia das bandas MLCT $\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}$.

Para os dímeros nos quais a ponte apresenta conjugação π (4,4'-bpy e BPE), existem ombros na região entre 300 nm e 400 nm, onde as bandas MLCT $d_{\pi} \rightarrow \pi^*_2$ são geralmente observadas. A atribuição das bandas em 396 nm e 409 nm (para P = 4,4'-bpy e BPE respectivamente) como sendo as transições MLCT foram feitas com base nos experimentos de espectroeletrólise (item 3.5).

Particularmente para P = 4,4'-bpy verifica-se um deslocamento batocrômico significativo para esta banda, comparando-se o dímero com o precursor mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ ($\lambda_{\text{máx}} = 396$ nm e $\lambda_{\text{máx}} = 374$ nm respectivamente). Este efeito também foi observado para o dímero de BPE, porém com menor intensidade. Possivelmente este resultado está relacionado a uma variação na energia do nível π^* do ligante de ponte; uma comparação entre o comportamento desta transição eletrônica no complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (374 nm) e em outro sistema em ponte pode ser útil para explicar o efeito observado.

No caso do dímero assimétrico $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})]^{+3}$, esta transição é observada em 343 nm. O fragmento $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ funciona como um doador de densidade eletrônica, o que presumivelmente desestabiliza tanto os níveis d_{π} do metal quanto o nível π^* da ponte. Porém este último efeito deve ser mais pronunciado, de modo a acarretar um deslocamento significativo da transição MLCT para região de maior energia.⁸² Seguindo esta linha de raciocínio é possível concluir que o fragmento $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ funciona como um ácido de Lewis, removendo densidade eletrônica do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})]$ através da ponte e consequentemente acarretando uma estabilização no nível π^* . Isso explicaria o deslocamento de 374 nm no monômero para 396 nm no dímero.

Observa-se também para toda a série de complexos uma banda larga na região do visível ao redor de 690 nm atribuída às transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Esta banda encobre três transições, a saber $e'' \rightarrow a''_2$, $a'_1 \rightarrow a''_2$ e $e' \rightarrow a''_2$ em ordem crescente de energia (ver introdução).

As transições TCCL normalmente são observadas como ombros entre 300 nm e 400 nm em monômeros de cluster. No caso dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ onde P = BPA ou tmbpy, não foram observadas essas bandas provavelmente por estarem encobertas pelas transições MLCT; para os dímeros onde P = 4,4'-bpy ou BPE observa-se uma banda em 343 nm e um ombro ao redor de 350 nm, respectivamente, que foram atribuídas à transição TCCL.

3.4 Voltamogramas Cíclicos dos Clorocomplexos

Os dados obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para esta série de dímeros são mostrados na Tabela 7. Obteve-se também os voltamogramas cíclicos dos precursores $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ nas mesmas condições experimentais, para fins de comparação. Os voltamogramas são apresentados na Figura 28.

Tabela 7. Valores de $E_{1/2}$ observados para os processos redox dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ (os valores dos precursores $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{Cl})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ são mostrados entre parênteses)

	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$			
	P = 4,4'-bpy	P = BPE	P = BPA	P = tmbpy
$^a\text{bpy}^{0/-1}$	-1,31 (-1,29)	-1,29 (-1,31)	-1,31 (-1,31)	-1,32 (-1,32)
$^b[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0}$	-1,06 (-1,02)	-1,07 (-1,02)	-1,13 (-1,02)	-1,16 (-1,02)
$^b[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/1}$	0,15 (0,22)	0,13 (0,22)	0,13 (0,22)	0,11 (0,22)
$^c\text{Ru}^{2/3}$	0,98 (0,97)	0,96 (0,96)	0,95 (0,96)	0,93 (0,94)
$^b[\text{Ru}_3\text{O}]^{1/2}$	1,17 (1,28)	1,17 (1,28)	1,17 (1,28)	1,15 (1,28)
$^b[\text{Ru}_3\text{O}]^{2/3}$	2,09 (2,19)	2,09 (1,28)	2,10 (2,19)	2,07 (2,19)

^a redução do ligante 2,2'-bipiridina; ^b os processos $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0/+1/+2/+3}$ redox correspondem respectivamente a: $\text{Ru}^{\text{II}, \text{II}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}}$; $\text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}}$; $\text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{IV}, \text{IV}}$; ^c processo redox do íon Ru^{+2} do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Figura 28. Voltamogramas Cíclicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura (50, 100 e 200 mV/s).

Observa-se nos voltamogramas cíclicos seis pares de ondas quasi-reversíveis, com valores de ΔE variando de 60 mV para velocidade de varredura de 50 mV/s até 90 mV para velocidade de varredura de 200 mV/s. Esse conjunto de ondas pode ser prontamente associado, em analogia com os precursores mononucleares, aos processos redox monoelétrônicos sucessivos $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0/+1/+2/+3}$ e aos pares $\text{bpy}^{0/-1}$ e $\text{Ru}^{+2/+3}$ associados ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Observa-se através da análise dos valores de $E_{1/2}$ mostrados na tabela 7 que ao longo da série existe uma tendência de deslocamento para potenciais mais negativos no valor de $E_{1/2}$ do par $\text{Ru}^{+2/+3}$. Isso reflete o aumento no poder σ -doador dos ligantes que passam a estabilizar estados de oxidação mais altos na ordem $4,4'$ -bpy $\rightarrow$ BPE $\rightarrow$ BPA $\rightarrow$ tmbpy, facilitando assim o processo de oxidação. O processo atribuído como a redução da bpy não parece ser muito afetado pela variação de P, mais uma vez sugerindo que o nível π^* do ligante periférico bpy não é afetado significativamente. Não se observou a redução dos ligantes P na faixa de potencial estudada.

No que diz respeito ao fragmento $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$, a coordenação de ligantes piridínicos no ponto onde anteriormente havia uma molécula de metanol, desloca os potenciais de todos os processos redox para valores mais negativos. Já ao longo da série, observa-se uma tendência clara de deslocamento para valores mais negativos de $E_{1/2}$ para os processos de redução $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/0/-1}$; este comportamento é coerente com aquele observado para clusters monoméricos, que mostraram-se sensíveis à natureza σ -doadora dos ligantes N-heterocíclicos.³⁵ Ainda em acordo com este comportamento, observa-se que os processos de oxidação não são afetados de maneira significativa.

3.5 Comportamento Espectroeletróquímico dos Clorocomplexos

As Figura 29 a 32 mostram o comportamento espectral dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ mediante à aplicação de diversos potenciais, correspondentes aos processo redox da molécula.

Figura 29. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

Figura 30. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções 3×10^{-3} mol dm^{-3} em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4)

Figura 31. Espectros eletrônicos do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

Figura 32. Espectros eletrônicos do dímero

[Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(tmbpy)Ru(bpy)₂(Cl)](PF₆)₂ obtidos em vários potenciais aplicados a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO₄).

Em toda série de complexos pode-se observar o decaimento da banda IC ao redor de 690 nm e o surgimento de uma banda bastante intensa ao redor de 910 nm ao longo do primeiro processo de redução (A). Neste processo ocorre a adição de um elétron no nível a'_2 (o diagrama de orbitais moleculares foi apresentado na introdução desta Tese), o que causa uma desestabilização nos níveis da unidade $[Ru_3O]$, refletida no grande deslocamento da banda IC para região de menor energia. Paralelamente, ocorre uma intensificação e deslocamento das bandas observadas entre 300 nm e 500 nm; isto ocorre em virtude do deslocamento das bandas TCCL para o vermelho devido à desestabilização dos níveis na unidade $[Ru_3O]$.

Em (B) observa-se a adição de um segundo elétron aos níveis da unidade $[Ru_3O]$, promovendo uma desestabilização ainda maior nos níveis d_π do centro metálico, que se reflete em um deslocamento adicional da banda IC e das bandas TCCL para regiões de menor energia. Para os dímeros onde a ponte apresenta π -conjugação, observa-se também o surgimento de bandas em 656 nm e 690 nm para $P = 4,4'bpy$ e BPE, respectivamente. Esta banda têm sido observada para diversos sistemas em que clusters trinucleares de rutênio apresentam-se ligados em ponte por ligantes π -conjugados como a pirazina ou $4,4'bpy$ e foi atribuída à transição TCCL cluster $\rightarrow 4,4'bpy / BPE$, que estaria bastante deslocada para o vermelho em função de um aumento na deslocalização eletrônica no sistema π do conector, diminuindo a energia dos níveis π^* .^{46,47,48} Esta observação e o fato da transição TCCL cluster $\rightarrow BPA / tmbpy$ não sofrer deslocamentos tão acentuados reflete a existência de comunicação eletrônica interunidades, ainda que fraca, promovida por ligantes π -conjugados.

O último processo de redução (C), mostrou-se de difícil atribuição pois os valores de $E_{1/2}$ observados na voltametria cíclica são compatíveis com a redução do ligante periférico bipyridina. Por outro lado, na escala de tempo da espectroeletroquímica observa-se mudanças significativa nas banda IC e TCCL do cluster quando o potencial é varrido de cerca de $-1,2$ V até $-1,5$ V e, particularmente para $P = 4,4'bpy$ e BPE, nenhuma alteração é observada para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bipyridina. Possivelmente, já nos potenciais investigados para a redução do ligante periférico $2,2'bpy$ deve ter início o terceiro processo de redução da unidade $[Ru_3O]$.

O primeiro processo de oxidação (D), observado ao redor de $1,0$ V, pode ser atribuído à oxidação do íon Ru^{+2} do cromóforo $[Ru(bpy)_2]$, em função da queda na intensidade das bandas atribuídas às transições MLCT. Esse comportamento é característico, uma vez que o elétron envolvido naquelas transições é removido na oxidação. Para $P = 4,4'bpy$ e BPE

observa-se o decaimento das bandas em 396 nm e 409 nm, respectivamente, mostrando que estas bandas de fato correspondem às transições MLCT e as bandas em 343 nm e em aproximadamente 350 nm correspondem às TCCL.

O processo de oxidação do cromóforo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ (E) envolve um desdobramento da banda IC em duas outras bandas largas ao redor de 570 nm e 790 nm. De maneira geral, a remoção de um elétron da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ promove uma estabilização nos níveis d_π , porém esta estabilização é desigual. Atribuiu-se a banda ao redor de 570 nm às transições $a'_1 \rightarrow a''_2$ e $e' \rightarrow a''_2$, que sofreram deslocamento para o azul em função de uma maior estabilização dos níveis a'_1 e e' em relação ao LUMO a''_2 . A banda ao redor de 790 nm foi atribuída ao deslocamento da transição $e'' \rightarrow a''_2$, sugerindo que o nível e'' é pouco afetado pela oxidação enquanto o nível a''_2 é estabilizado, diminuindo assim a energia da transição.²³

3.6 Conclusões Parciais

A caracterização dos clorocomplexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ mostrou que o acoplamento eletrônico inter-unidades é fraco, porém é mais pronunciado para $\text{P} = 4,4'\text{bpy}$ e BPE, conforme atestado pelos deslocamentos das bandas MLCT observadas nos espectros eletrônicos e das bandas TCCL observadas nas medidas de espectroeletrólítica ao longo do segundo processo de redução da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

Em termos de propriedades, dois aspectos devem ser comentados:

- O comportamento eletroquímico da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ é mantido e apresenta dependência com o ligante de ponte P, mostrando que existe a possibilidade de modular os processos redox dos dímeros.
- É conhecido na literatura que complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{Cl})]^+$ apresentam emissão, tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K, de baixa intensidade em função da desativação do estado excitado $^3\text{MLCT}$ por estados dd de baixa energia.⁸³ No caso dos dímeros em questão, ensaios fotofísicos revelaram que, mesmo a baixas temperaturas (77K), não se detecta emissão ou antes, os espectros registrados em uma faixa entre 550 nm e 800 nm apresentam intensidades negligenciáveis e não são reprodutíveis, demonstrando que o cluster é um bom supressor da luminescência do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Capítulo 4

4 Os Cianocomplexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$

Neste capítulo serão apresentados os dados de síntese e caracterização obtidos para os dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{P} = 4,4'\text{bpy}$ e BPA), denominadas genericamente de cianocomplexos. Os ligantes 4,4'bpy e BPA foram escolhidos de modo a permitir uma comparação entre sistemas ligados através de conectores que promovam diferentes graus de comunicação eletrônica inter-unidades metálicas. No que se refere a dados de caracterização, serão apresentados conjuntamente os resultados obtidos anteriormente para os clorocomplexos correspondentes, a fim de analisar as mudanças promovidas pela substituição do ligante Cl pelo ligante CN.

Será apresentada também a caracterização por ^1H RMN do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$. Conforme descrito anteriormente, os clorocomplexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{tmbpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ foram estruturalmente caracterizados por técnicas bidimensionais de RMN. Devido a grande similaridade entre estes últimos e os cianocomplexos, julgou-se apropriado caracterizar apenas o dímero no qual a ponte é BPA.

Finalmente, serão descritos os resultados obtidos através de medidas de emissão em diferentes solventes, à temperatura ambiente e a 77K e ainda para os complexos em diferentes estados de oxidação. Os resultados permitiram estudar a natureza do estado excitado emissor e valores estimados de ΔG^0 forneceram evidências em favor da transferência de elétrons como principal mecanismo de supressão nestes complexos.

4.1 Síntese

4.1.1 Síntese dos Precursores Mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6 \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$

a) Síntese de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{bpy})(\text{CN})]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Em um balão de 100 ml, fez-se reagir 790 mg (1 mmol) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{bpy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ com 73 mg (1,5 mmol) de NaCN em uma mistura de 35 ml de

água e 15 ml de etanol. A mistura foi mantida em refluxo por 8 horas, ao abrigo da luz e sob atmosfera de $N_{2(g)}$; o meio reacional foi deixado em repouso por cerca de 12 horas. Em seguida, a solução foi rotoevaporada para a remoção do etanol, quando ocorre a precipitação de sólido, que foi lavado com água, uma pequena porção de etanol e seco sob vácuo.

O sólido foi ressuscitado em volume mínimo de CH_3CN e aplicado em uma coluna de alumina neutra, de dimensões de 10 cm de altura por 2 cm de diâmetro; o produto desejado foi eluído no mesmo solvente e a solução foi evaporada até secura. O resíduo foi ressuscitado em CH_2Cl_2 e filtrado sobre éter etílico, acarretando a precipitação de um sólido laranja-avermelhado, que foi seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 363 mg de complexo ($\eta = 44\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (os valores calculados estão entre parênteses): (MM = 825.6) %C: 45,1 (46,5); %N: 12,0 (11,9) e %H: 3,2 (3,2).

b) Síntese de $[Ru(bpy)_2(BPA)(CN)]PF_6 \cdot 2CH_2Cl_2$

A síntese deste complexo foi realizada segundo o procedimento descrito acima, exceto pela utilização de uma mistura 8% $C_2H_5OH : CH_3CN$ para eluir o produto da coluna cromatográfica. Obteve-se 384 mg de complexo ($\eta = 40\%$). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (os valores calculados estão entre parênteses): (MM = 938.5) %C: 45,8 (44,8); %N: 10,2 (10,4) e %H: 3,6 (3,4).

4.1.2 Síntese de $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2 \cdot nCH_2Cl_2$

a) Síntese de $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(4,4'bpy)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2 \cdot CH_2Cl_2$

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 300 mg (0,364 mmol) do complexo $[Ru(bpy)_2(4,4'bpy)(CN)]PF_6 \cdot CH_2Cl_2$ com 367 mg (0,364 mmol) do cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(CH_3OH)]PF_6$ em 20ml de CH_2Cl_2 , sob agitação e ao abrigo da luz, por 48 horas. O meio reacional foi gotejado sobre éter etílico, quando ocorreu a precipitação de um sólido verde escuro, que foi lavado com éter até que o filtrado ficasse incolor; este sólido foi seco sob vácuo.

O material foi ressuscitado em volume mínimo CH_2Cl_2 e aplicado em uma coluna de alumina neutra, de dimensões de 15 cm de altura por 2 cm de diâmetro, empacotada neste

mesmo solvente. O produto desejado foi eluído em uma mistura de 50% CH₂Cl₂ : CH₃CN; a solução foi rotoevaporada até secar, o resíduo foi ressuspensionado em CH₂Cl₂ e filtrado sobre éter etílico, acarretando a precipitação de um sólido verde escuro, que foi seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 53,2 mg de complexo (η = 8%). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (os valores calculados estão entre parênteses): (MM = 1802,2) %C: 35,6 (36,0); %N: 7,4 (7,0) e %H: 2,9 (3,0).

b) Síntese de [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(BPA)Ru(bpy)₂(CN)](PF₆)₂.2CH₂Cl₂

A síntese deste complexo foi realizada segundo o procedimento descrito acima, exceto pela utilização de uma mistura 10% CH₃CN : CH₂Cl₂ para eluir o produto da coluna cromatográfica. Obteve-se 40 mg de complexo (η ~ 9%). Os resultados de microanálise são mostrados a seguir (os valores calculados estão entre parênteses): (MM = 1915,2) %C: 35,5 (35,8); %N: 6,7 (6,6) e %H: 3,2 (3,2).

4.2 Ressonância Magnética Nuclear – Espectro COSY do dímero

[Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(BPA)Ru(bpy)₂(CN)](PF₆)₂

A Figura 33 apresenta o espectro COSY do dímero [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(BPA)Ru(bpy)₂(CN)](PF₆)₂. A discussão detalhada feita no item 3.2.1 aplica-se também a este caso; porém este dímero apresenta algumas particularidades em função da presença do ligante CN.

De modo geral, observa-se que o espectro é relativamente complicado em função do grande número de picos na região entre 6 e 10 ppm. A não equivalência dos anéis aromáticos (exceto os dois anéis de piridina) acarreta os desdobramentos observados. A atribuição foi feita através das correlações observadas e por comparação com dados de literatura para complexos correlatos (Tabela 8).^{78,84,85}

Os sinais observados para a unidade [Ru(bpy)₂] seguem o mesmo padrão observado para os complexos [Ru(bpy)₃]⁺² e [Ru(bpy)₂(CN)₂], em função da *corrente de anel* gerada pelos ligantes bpy e BPA; porém sofrem influência também de um efeito de desblindagem adicional causado pela circulação induzida de elétrons na ligação tripla do ligante CN⁻.

É interessante notar um desdobramento maior dos sinais para prótons ligados a posições equivalentes nos diferentes anéis (por exemplo H₄ e H_{4'}), quando comparados com

os demais dímeros estudados, o que permite observar a multiplicidade dos sinais. Este fato também reflete a perturbação eletrônica causada pela substituição do ligante Cl^- pelo CN^- .

Figura 33. Espectro COSY do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$, obtido a partir de solução $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN (S = pico do solvente).

Os sinais associados ao fragmento $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ seguem o padrão ditado pela anisotropia paramagnética da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ que contém um elétron desemparelhado. Essa interação acarreta um grande deslocamento para campo mais alto nos sinais dos prótons próximos da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (ver Tabela 8 para as posições α , β e γ dos ligantes piridínicos). O efeito diminui com a distância sendo portanto consistente com um mecanismo de interação do tipo *pseudo-contato*.⁸¹ Por outro lado, os prótons atribuídos aos sinais das metilas sofrem

deslocamento para campo mais baixos se comparados aos sinais do acetato livre. Os vários efeitos observados podem ser interpretados levando-se em consideração que também atua na molécula o mecanismo de *contato* de interação paramagnética.

Tabela 8. Deslocamentos químicos δ (ppm) para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{bpa})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ em CD_3CN e para os complexos análogos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ (legenda na Figura 33).

próton	δ / ppm	ligante livre ^a	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ ^b	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ ^c
piridina				
H _{α}	0,34	8,6		
H _{β}	5,89	7,2		
H _{γ}	6,57	7,6		
acetato				
CH ₃ (a)	4,74	2,1		
CH ₃ (b)	4,69	2,1		
1,2bis(4-piridil)etano				
H _{$\alpha 1$}	0,50	8,45		
H _{$\beta 1$}	5,94	7,03		
CH ₂ (1)	^d	2,93		
CH ₂ (2)	3,00	2,93		
H _{$\alpha 2$}	6,87	7,03		
H _{$\beta 2$}	8,34	8,45		
2,2'-bipiridina				
H ₃	8,29	8,42	8,83	8,59
H _{3'}	8,27	8,42	8,83	8,59
H ₇	8,44	8,42	8,83	8,59
H _{7'}	8,30	8,42	8,83	8,64
H ₄	7,81	7,77	8,23	7,94
H _{4'}	7,91	7,77	8,23	7,94
H ₈	8,09	7,77	8,23	7,94
H _{8'}	7,99	7,77	8,23	8,10
H ₅	7,13	7,25	7,59	7,33
H _{5'}	7,32	7,25	7,59	7,33
H ₉	7,51	7,25	7,59	7,33
H _{9'}	7,66	7,25	7,59	7,72
H ₆	7,60	8,67	8,07	7,49
H _{6'}	7,65	8,67	8,07	7,49
H ₁₀	8,25	8,67	8,07	7,49
H _{10'}	9,79	8,67	8,07	9,62

^a dados da coleção SADTLER RESEARCH LABORATORIES ou COLEÇÃO ALDRICH; ^b dados da referência 78; ^c dados da referência 85 ^d sinal superposto com o sinal da água.

4.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos precursores mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})(\text{P})]\text{PF}_6$ e dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ foram registrados com o objetivo exclusivo de verificar a presença e, eventualmente, o modo de coordenação do ligante CN e não com o intuito de fazer uma caracterização detalhada dos compostos através desta técnica. Isso por que a atribuição inequívoca das vibrações dos ligantes bpy, py e 4,4'bpy ou BPA não é trivial, uma vez que seus modos vibracionais apresentam frequências muito próximas, dificultando a distinção dos ligantes. Tendo esse fato em mente, a Tabela 9 traz as atribuições tentativas dos modos vibracionais observados para os dímeros, que foram feitas com base em atribuições dos ligantes livres e de complexos análogos.^{32, 86}

A região expandida do espectro de IV correspondente ao estiramento ν (CN) é mostrada na Figura 34. Observa-se que o perfil do espectro corresponde à coordenação de um grupamento CN ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$. A frequência desta vibração também aparece com valores típicos de CN monodentado, uma vez que esta vibração apresenta frequências maiores para o ligante CN em ponte.⁸⁷

Figura 34. Expansão da região correspondente ao estiramento CN do espectro de infravermelho (A) dos monômeros $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6$ e (B) dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$, obtidos a partir de pastilhas de KBr.

Tabela 9. Atribuições tentativas das frequências observadas na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} para os dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$.

P = 4,4'bpy		P = BPA	
frequência / cm^{-1}	atribuição	frequência / cm^{-1}	atribuição
		3115 w	v (CH) BPA
		3083 w	v (CH) BPA
		2933 w	v (CH) BPA
2076 m	v CN	2077	v CN
1606 m	v (anel) py	1609 m	v (anel) py
1553 m	v (COO) Ac	1551	v (COO) Ac
1486 w	v (anel) py	1487	v (anel) py
1466 w	v (anel) 2,2'bpy	1465	v (anel) 2,2'bpy
1424 s	v (COO) Ac	1426	v (COO) Ac
1352 w	δ (CH) Ac	1352	δ (CH) Ac
1218 w	δ (CH) py	1218	δ (CH) py
1161 w	δ (CH) py	1160 w	δ (CH) py
1069 w	δ (CH) py	1069	δ (CH) py
1047 w	resp. (anel) py ou δ (CH) Ac	1046 w	resp. (anel) py ou δ (CH) Ac
843 vs	v PF_6	843 vs	v PF_6
765 m	π (anel) *py	765 s	π (anel) py
732 w	π (anel) 4,4'bpy	734 w	π (anel) BPA
685 m	δ (OCO) Ac	685 m	δ (OCO) Ac
622 w	π (COO) ou π (CH) Ac	621 w	π (COO) ou π (CH)Ac
558 m	δ (FPF)	558 s	δ (FPF)

v-estiramento, δ -deformação do ângulo no plano, π -deformação do ângulo fora do plano, δ_r -rocking; s-forte, m-média, w-fraca; Ac-acetato

4.4 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível e Efeito de Solvente

A Figura 35 apresenta os espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$. Na Tabela 10 são reportados os dados de $\lambda_{\text{máx}}$ e de ϵ para estes complexos, para os clorocomplexos correspondentes e para os precursores mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6$

Figura 35. Espectros eletrônicos dos dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.

Tabela 10. Valores de $\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ e de $\epsilon \times 10^{-4} / \text{mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (entre parênteses) obtidos a partir de soluções dos dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ e complexos correlatos.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon \times 10^{-4} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1})$			
	MLCT	TCCL	MLCT	IC
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(4,4'\text{-bpy})Ru(bpy)_2(CN)]^{+2}$	330 (sh)	397 (1,15)	445 (1,29)	692 (0,54)
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(4,4'\text{-bpy})Ru(bpy)_2(Cl)]^{+2}$	396 (1,29)	343 (1,32)	489 (1,35)	692 (0,59)
$[Ru(bpy)_2(4,4'\text{-bpy})(CN)]^{+1}$	361 (1,07)		451 (1,26)	
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(\text{BPA})Ru(bpy)_2(CN)]^{+2}$	336 (2,09)		462 (0,93)	689 (0,66)
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(\text{BPA})Ru(bpy)_2(Cl)]^{+2}$	345 (1,78)		502 (0,95)	692 (0,59)
$[Ru(bpy)_2(\text{BPA})(CN)]^{+1}$	342 (1,20)		467 (0,87)	

O perfil dos espectros pode ser facilmente interpretado se comparado com os dados reportados para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^{87a, 88}$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{py})_2(\text{P})]\text{PF}_6$.²³ As bandas intensas na região do ultravioleta foram atribuídas às transições internas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes piridínicos. Na região do visível, observam-se as bandas MLCT características do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$, assim atribuídas com base em sua dependência com o solvente (discutida abaixo) e em medidas de espectroeletrólítica (item 4.6). A banda larga ao redor de 690 nm foi atribuída às transições IC, internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Por fim pode-se comentar que as bandas TCCL ficam encobertas na região entre 300 nm e 400 nm.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, em comparação com os cloro-complexos observa-se que a coordenação do ligante CN promove um deslocamento para o azul das bandas MLCT no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$; este comportamento é explicado levando-se em consideração o poder π -receptor de CN que, através da remoção de densidade eletrônica, estabiliza os níveis d_π do metal, gerando o deslocamento hipsocrômico.

Estas bandas também estão ligeiramente deslocadas para o azul em comparação com os precursores mononucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6$, sugerindo que o cluster funciona como um grupo receptor de densidade eletrônica. Entretanto é importante enfatizar que esta observação não pode ser considerada conclusiva em termos dos efeitos da coordenação do cluster ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$, pois essa perturbação é pouco pronunciada em relação à influência do ligante CN.

Para atribuir de maneira inequívoca as bandas em 397 nm e 445 nm observadas para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(4,4'\text{bpy})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$, realizou-se uma titulação qualitativa com solução diluída de H_2SO_4 do dímero e do precursor mononuclear. O resultado é mostrado na Figura 36.

No caso do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})(4,4'\text{bpy})(\text{CN})]\text{PF}_6$ espera-se dois processos distintos de protonação, um para a 4,4'bpy e outro para o cianeto; já no caso do dímero o ligante 4,4'bpy não pode ser protonado pois está ligado em ponte aos dois complexos metálicos. Tendo isso em mente, o primeiro processo observado para o monômero, onde ocorre um deslocamento hipsocrômico da banda em 361 nm e uma intensificação da banda em 451 nm, foi atribuído à protonação do conector. Por outro lado, para ambos os complexos observa-se uma diminuição na intensidade da banda MLCT em torno de 450 nm, paralelamente a um deslocamento para 400 nm. Esse processo, comum para monômero e dímero, foi atribuído à protonação do ligante CN. O deslocamento para o azul reflete uma estabilização nos níveis d_π do metal, reflexo do envolvimento do ligante CN em uma ligação com H^+ . É importante notar que a

banda de transferência de carga em 397 nm no dímero não é afetada durante a titulação, sendo portanto consistente com uma transição TCCL.

Figura 36. Titulação de soluções $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila do (A) monômero $[Ru(bpy)_2(4,4'bpz)(CN)]PF_6$ e (B) dímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(4,4'bpz)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ com soluções aquosas de H_2SO_4 0,01 e 0,1 mol dm^{-3} respectivamente.

A Figura 37 mostra a dependência da energia da banda MLCT dos dímeros com o parâmetro de solvente AN (acceptor number).⁸⁹

Figura 37. Dependência da energia da banda MLCT com o parâmetro de solvente AN (acceptor number); dados obtidos a partir de soluções $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em diversos solventes.

As correlações observadas demonstram que, conforme reportado anteriormente para complexos análogos,^{88, 90} a interação entre o complexo e as moléculas de solvente tem uma natureza do tipo doador-receptor e ocorre principalmente através do par de elétrons livre do CN. O deslocamento para o azul pode ser interpretado em termos de um decréscimo na densidade eletrônica do centro metálico Ru^{+2} , uma vez que o ligante cianeto está envolvido em uma interação de doação com as moléculas do solvente. Este efeito de solvente, pouco pronunciado nos dímeros em questão quando comparados com complexos do tipo $[\text{M}(\text{bpy})_n(\text{CN})_{m-n}]$ ($\text{M} = \text{Ru}^{88}$ ou Fe^{90}) reflete a presença de apenas uma molécula de CN.

4.5 Voltamogramas Cíclicos dos Cianocomplexos

O perfil dos voltamogramas cíclico (Figura 38) mostra-se comparável com o de outros clusters trinucleares ligados à ligantes N-heterocíclicos, exibindo seis pares de onda quasi-reversíveis, quatro associados aos processos sucessivos monoelétrônicos da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e dois à redução do ligante periférico 2,2'-bipiridina e à oxidação do íon Ru^{+2} .

Figura 38. Voltamogramas Cíclicos dos dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$) a 50 mV/s .

Observa-se pela comparação dos valores de $E_{1/2}$ apresentados na Tabela 11 que, no caso onde $P = 4,4'\text{bpy}$, a coordenação do íon CN^- promove uma tendência de deslocamento dos potenciais de todos os processos redox para valores mais positivos em relação aos cloro-complexos. A análise dos voltamogramas permite também verificar que, no caso onde $P=4,4'\text{bpy}$ existe um desdobramento no pico anódico atribuído aos pares $[Ru_3O]^{+1/2}$ e $Ru^{+2/+3}$, que não é observado para o complexo onde $P=BPA$; neste último caso o par $Ru^{+2/+3}$ está encoberto pela onda do cromóforo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]$, mas parece ser o único a ser afetado significativamente.

A coordenação do íon CN^- , com poder π -receptor maior do que o íon Cl^- , promove a estabilização dos níveis d_π do metal no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$, dificultando o processo de oxidação. Este cromóforo, uma vez estabilizado, parece remover densidade eletrônica da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, deslocando ligeiramente os potenciais dos processos redox deste centro para potenciais mais positivos. O fato da coordenação do íon cianeto afetar também os processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ mostra que existe uma comunicação entre os dois cromóforos no dímero onde o ligante de ponte apresenta π -conjugação.

No caso do complexo onde $\text{P} = \text{BPA}$, embora não se observe o mesmo comportamento frente à substituição do ligante Cl por CN , a comparação deste dímero com aquele onde $\text{P} = 4,4'\text{bpy}$ permite verificar que há um deslocamento para potenciais mais negativos em todos os processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Este fato reflete o maior poder σ -doador do ligante BPA em relação ao ligante $4,4'\text{bpy}$ e confirma a dependência dos processos redox daquele centro metálico com a natureza dos ligantes coordenados, de acordo com o comportamento de clusters monoméricos.³⁵

Tabela 11. Valores de $E_{1/2}$ para os processos redox dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ e para os clorocomplexos correspondentes (entre parênteses).

	^a $\text{bpy}^{0/-1}$	^b $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/+1}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/+2}$	^c $\text{Ru}^{+2/+3}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+2/+3}$
$\text{P} = 4,4'\text{bpy}$	-1.24	-1.03	0.16	1.19	1.30	2.12
		(-1.06)	(0.15)	(1.17)	(0.98)	(2.09)
$\text{P} = \text{BPA}$	-1.29	-1.15	0.11	1.16	1.16	2.08
		(-1.13)	(0.13)	(1.17)	(0.95)	(2.10)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{bpy})(\text{CN})]\text{PF}_6$	-1.24				1.28	
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPA})(\text{CN})]\text{PF}_6$	-1.28				1.23	

^a redução do ligante 2,2'-bipiridina; ^b os processos $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0/+1/+2/+3}$ redox correspondem respectivamente a: $\text{Ru}^{\text{II}, \text{II}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}}; \text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}}; \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}} \text{ e } \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{IV}, \text{IV}};$ ^c processo redox do íon Ru^{+2} do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

4.6 Comportamento Espectroeletróquímico dos Cianocomplexos

A série de figuras a seguir mostra os resultados obtidos a partir de experimentos de espectroeletróquímica para os dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$. O

comportamento é bastante similar àquele observado para os clorocomplexos, portanto a discussão feita no item 3.5 aplica-se também aos resultados apresentados aqui; esta discussão será retomada, a título de esclarecimento de algumas particularidades observadas para os cianocomplexos.

Figura 39. Espectros eletrônicos dos dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao primeiro processo de redução, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

Para os dois dímeros pode-se observar que, ao longo do primeiro processo de redução (Figura 39), a banda ao redor de 690 nm sofre um grande deslocamento para o vermelho, para comprimentos de onda ao redor de 910 nm. Neste processo ocorre a adição de um elétron na unidade $[Ru_3O]$, o que causa uma desestabilização nos seus níveis de energia, refletida no deslocamento da banda IC para região de menor energia. Ao longo deste processo ocorre

também uma intensificação e deslocamento das bandas TCCL observadas entre 300 nm e 500 nm, em virtude dessa desestabilização.

No segundo processo de redução (Figura 40) um segundo elétron é adicionado na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ promovendo uma desestabilização ainda maior nos níveis d_π do metal, que se reflete em deslocamentos batocrômicos adicionais da banda IC e das bandas TCCL.

Para o cianocomplexo onde $P = 4,4'\text{bpy}$ observa-se o surgimento de uma banda em 671 nm. Esta banda trata-se da transição TCCL cluster $\rightarrow 4,4'\text{bpy}$ e aparece bastante deslocada para o vermelho. Este comportamento é característico para clusters ligados em ponte através da 4,4'bpy e foi observado anteriormente para complexos correlatos.^{46, 47, 48}

Figura 40. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao segundo processo de redução, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

Particularmente para o complexo onde $P = \text{BPA}$, para o qual foi possível atingir potenciais suficientemente negativos na cela com minigríd de ouro, observa-se o início do processo de redução do ligante periférico bpy juntamente com o segundo processo de redução da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

Figura 41. Espectros eletrônicos dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao primeiro processo de oxidação, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

No caso dos cianocomplexos, onde há coincidência entre as ondas de oxidação dos dois grupos metálicos na voltametria, o processo mais interessante a ser discutido através da espectroeletrólise é justamente esta oxidação (Figura 41). Para ambos os complexos pode-se observar que juntamente com o processo de oxidação de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$

(que será discutido abaixo) ocorre uma queda na intensidade da banda atribuída à transição MLCT no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$, tornando aparente a banda atribuída às transições TCCL.

O desaparecimento da banda MLCT mostra que de fato o íon Ru^{+2} do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ está sendo oxidado nos mesmos potenciais que a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$; no processo ocorre a remoção do elétron envolvido na transição acarretando o desaparecimento da banda.

O processo de oxidação do cromóforo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ envolve um desdobramento da banda IC ao redor de 690 nm em duas outras bandas largas ao redor de 575 nm e 795 nm. De maneira geral a remoção de um elétron da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ promove uma estabilização desigual dos níveis d_π , o que desloca as componentes da banda IC tanto para o azul (575 nm) quanto para o vermelho (795 nm).

A Figura 42 mostra o segundo processo de oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$. Observa-se para os dois dímeros que ao longo do segundo processo de oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ ocorre o desaparecimento do ombro ao redor de 400 nm. Esta banda foi atribuída à transição TCCL, que desaparece em função da remoção do elétron envolvido na transição.

Um fato curioso deve ser comentado: embora este processo de oxidação (Figura 42) esteja separado de cerca de 0,5 V do processo anterior (Figura 41), a banda atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante periférico bipyridina continua a sofrer alterações ao longo da varredura de potenciais. De maneira geral, não se encontra na literatura uma interpretação do comportamento desta banda ao longo do processo de oxidação do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_n]$. Porém, diante do comportamento observado para os dímeros em estudo pode-se sugerir que os processos de oxidação dos dois centros metálicos sofrem influência mútua. Embora seja possível delinear o comportamento descrito acima, não se pode encará-lo como um resultado definitivo, uma vez que os potenciais aplicados no último processo oxidativo estão no limite da janela de trabalho.⁹¹

A análise da espectroeletroquímica permitiu concluir que de fato o processo de oxidação do íon Ru^{+2} no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ coincide com o primeiro processo de oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, embora este fato não seja visível na voltametria cíclica no caso do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$.

Figura 42. Espectros eletrônicos dos dímeros $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(P)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao segundo processo de oxidação, a partir de soluções $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

4.7 Estudo Fotofísico do Mecanismo de Supressão da Emissão dos Dímeros [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(P)Ru(bpy)₂(CN)](PF₆)₂

4.7.1 Breves Considerações Sobre Reações Intramoleculares Fotoinduzidas de Transferência de Energia e de Elétrons em Sistemas Supramoleculares

A supressão da emissão de um cromóforo, seja em reações bimoleculares ou sistemas supramoleculares, acontece basicamente através de dois mecanismos: transferência de energia (*TE*) ou transferência de elétrons (*Te⁻*).^{18, 61, 92, 93}

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se dizer que um processo de *TE* depende da energia relativa dos níveis envolvidos na transferência enquanto a *Te⁻* depende dos potenciais de oxidação e redução do estado excitado. Porém, é difícil distinguir entre os dois mecanismos, uma vez que ambos dependem de fatores como recobrimento orbital entre doador (cromóforo emissor) e receptor (supressor), não há quebra ou formação de ligações e a restrição de Franck-Condon deve ser obedecida, já que os fenômenos de transferência ocorrem em uma escala de tempo muito curta para que haja rearranjo nuclear.

Existem duas descrições para um mecanismo não radiativo de *TE*: a transferência do tipo Foster (coulombica) e do tipo Dexter (super troca).^{94,95}

A *TE* de Foster tem natureza dipolar e pode ser visualizada como um efeito ‘antena-transmissor’ (Figura 43). De maneira simplificada pode-se dizer que o movimento de elétrons em D* (doador) perturba o movimento dos elétrons em A (receptor). Caso haja ressonância a transferência de energia ocorre, gerando o estado excitado da espécie A mediante a excitação da espécie D. Este tipo de interação ocorre através do campo eletromagnético e portanto não requer contato físico entre as espécies A e D (o fenômeno geralmente é responsável por transferências a distâncias maiores do que 20 Å).

O termo mais importante na interação coulombica é o dipolo-dipolo e portanto obedece as mesmas regras de seleção das transições de absorção e emissão de luz; para complexos de coordenação nos quais ocorre fosforescência, este tipo de *TE* não deve ser importante em função da restrição de spin. Contudo, existe uma série de exemplos na literatura para complexos de metais de transição nos quais interpretam-se os dados de supressão em termos da *TE* tipo Foster graças à grande sobreposição entre as bandas de emissão do doador e de absorção do receptor.^{95, 96}

A transferência do tipo Dexter envolve uma ‘recirculação’ de elétrons ou a chamada super-troca (Figura 43) na qual ocorre a troca simultânea de dois elétrons entre doador e receptor através dos LUMOs ($D^* \rightarrow A$) e HOMOs ($A \rightarrow D^*$). Essa transferência requer recobrimento direto entre os orbitais envolvidos ou, como normalmente ocorre em sistemas supramoleculares, uma interação propagada através dos orbitais do ligante de ponte. Neste mecanismo, a fim de obedecer a restrição de spin, é necessário que ocorra a conservação global de spin no sistema. Isso permite que este mecanismo opere em um grande número de complexos nos quais o estado excitado relevante é um estado proibido por spin, ou seja, para compostos onde ocorre cruzamento inter-sistemas.^{70, 97}

Nos dois casos de *TE* o resultado final não implica em geração de carga, portanto são processos que, nesse aspecto, não apresentam dependência com o solvente ou com a temperatura.

Interação Coulombica (Mecanismo de Foster)

Interação de Supertroca (Mecanismo de Dexter)

Figura 43. Representação simplificada dos mecanismos de transferência de energia fotoinduzida do tipo Foster e Dexter.

Já em um mecanismo de supressão através de uma transferência de elétrons Te^- , ocorre uma reação redox no estado excitado (lembrando que os estados excitados são melhores oxidantes e redutores em função do seu conteúdo energético). Obviamente é possível a

ocorrência da supressão por duas vias: oxidativa ou redutiva, com respeito ao cromóforo doador (D).

Conhecendo-se o valor de E_{0-0} e os potenciais de redução e oxidação do doador e receptor, é possível calcular a força motriz (ou 'driving force') do processo segundo o ciclo termodinâmico mostrado na Figura 44:

Figura 44. Cálculo de ΔG^0 para reações de transferência de elétrons fotoinduzida Te^-

Neste caso ocorre mudança no estado de oxidação dos reagentes, logo este processo apresenta uma dependência significativa com a natureza do solvente e consequentemente com a temperatura, uma vez que a reorganização da esfera de solvatação é um parâmetro importante. De maneira geral em sistemas supramoleculares constituídos por complexos de metais de transição, tanto a TE quanto a Te^- ocorrem concomitantemente, prevenindo em muitos casos a definição de qual dos dois processos prevalece como mecanismo de supressão.

Uma das maneiras mais interessantes de se definir qual dos dois mecanismos atua é a detecção direta do espectro do transiente através da técnica de "flash-photolysis". Por outro lado, existem algumas evidências experimentais que permitem realizar esta distinção de maneira mais simples, porém qualitativa.

Conforme mencionado anteriormente, há mudança na carga dos reagentes e produtos ao longo de um mecanismo Te^- , fato que implica em uma reorganização na esfera de solvatação das espécies envolvidas. À temperatura ambiente existe liberdade para que ocorra esta reorganização, portanto o processo Te^- é favorecido. Em contrapartida, a 77 K ou em

meio viscoso a reorganização do solvente é dificultada, diminuindo a eficiência do processo de Te^- . Portanto, em um sistema onde a supressão da emissão ocorre via Te^- , a luminescência deve apresentar-se mais intensa a baixas temperaturas ou em meio viscoso. Claramente um mecanismo TE não deve ser fortemente afetado por estes fatores. No entanto há uma ressalva importante a fazer sobre esta linha de argumentação pois a intensidade de emissão é aumentada quando passa-se de solução para meio viscoso ou vidro, já que as vias de decaimento vibracional são inibidas.

4.7.2 Espectros de Emissão à Temperatura Ambiente

A fim de delinear o comportamento dos sistemas em questão, serão feitos alguns comentários sobre os dados referentes aos precursores mononucleares $[Ru(bpy)_2(CN)(P)]PF_6$.

O espectro de emissão dos complexos $[Ru(bpy)_2(P)(CN)]PF_6$ ($P = 4,4'$ bpy ou BPA) exibem bandas com máximo entre 600 nm e 700 nm (Tabela 12) e o espectro de excitação reproduz a banda de absorção MLCT. Este comportamento foi atribuído à emissão do estado 3MLCT , por analogia com os complexos correlatos $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ ^[60] e $[Ru(bpy)_2(CN)_2]$.^{87,88, 98} Os valores de rendimento quântico também são típicos e a emissão é dependente da quantidade de oxigênio dissolvido em solução, sofrendo uma diminuição de intensidade da ordem de 40% para soluções aeradas.

Figura 45. Espectros de (a) excitação e (b) emissão do dímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(BPA)Ru(bpy)_2(CN)](PF_6)_2$ obtidos a temperatura ambiente a partir de soluções $2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila desaerada.

Os dímeros apresentam um comportamento diferente. No caso do dímero em que a ponte é o ligante 4,4'bpy, não se observou emissão à temperatura ambiente. Para P = BPA, observa-se emissão (Figura 45) com baixo rendimento quântico em comparação ao precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPA})(\text{CN})]\text{PF}_6$. Não foi possível detectar sinal de transiente para ambos os dímeros até um limite de 5 ns.

Conforme esperado, verificou-se que ambos os dímeros apresentam efeito de solvente no espectro de absorção. Para o dímero onde P = BPA, que emite à temperatura ambiente, estudou-se este efeito no espectro de emissão. Estes resultados são mostrados na Figura 46.

Figura 46. Dependência da energia da banda de emissão do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ com o parâmetro de solvente AN (acceptor number); dados obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em diversos solventes.

Tabela 12. Dados de parâmetros fotofísicos para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]\text{PF}_6$ e para os dímeros (representados aqui por $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{B})/\text{Ru}_3\text{O}]$) (solução de acetonitrila).

complexo	temperatura ambiente			
	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	ϕ_{em}	$\tau_{1/2}/\mu\text{s}$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{bpy})(\text{CN})]\text{PF}_6$	695	455	0.063	0.12
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPA})(\text{CN})]\text{PF}_6$	660	478	0.011	0.21
$[\text{Ru}^{+2}(\text{bpy})_2](4,4'\text{bpy})[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1}$	^a	455		
$[\text{Ru}^{+2}(\text{bpy})_2](\text{BPA})[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1}$	654	478	0.003	^b
	646 ^c	447	0,0027	
$[\text{Ru}^{+2}(\text{bpy})_2](\text{BPA})[\text{Ru}_3\text{O}]^0$	646 ^c	447	0,0018	

^a este dímero não apresenta emissão a temperatura ambiente em nenhum dos dois estados de oxidação estudados;
^b não se detectou transiente até o limite de 5 ns; ^c medidas realizadas em etanol.

As correlações observadas mostram que a natureza da interação entre os dímeros e o solvente é do tipo doador-receptor e acontece através do par de elétrons do ligante CN^- ; os deslocamentos para o azul mostram um decréscimo da densidade eletrônica nos níveis $d\pi$ do metal, que assim são estabilizados. O aspecto relevante a ser destacado aqui é o fato de que a energia da banda de emissão do dímero onde $P = \text{BPA}$ mostra o mesmo padrão de dependência com o parâmetro AN que a banda de absorção (Figura 37), mostrando que o estado emissor tem natureza orbital MLCT.

Na tentativa de obter mais informações sobre o estado excitado do dímero $P = \text{BPA}$, monitorou-se o efeito da adição de Ag^+ no espectro de emissão (Figura 47). Nas condições empregadas, o principal produto formado é o aduto monocoordenado $[-\text{CN}-\text{Ag}]$, uma vez que, por razões de impedimento estérico, exclui-se a possibilidade de duas moléculas de dímero coordenarem-se em ponte através das ligações $\text{CN}-\text{Ag}-\text{CN}$.

Figura 47. Titulação de uma solução $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ com solução $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de AgNO_3 ambas em acetonitrila (a intensidade foi calculada através da integração da área sob a curva de emissão corrigida para o efeito de diluição).

Observou-se um aumento significativo na intensidade da emissão mediante a titulação. Este efeito já havia sido observado anteriormente para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$, embora nesse caso, juntamente com o aumento na intensidade, ocorra também um deslocamento para o azul da banda de emissão.⁹⁹ A ligação com o íon Ag^+ implica na interação do par de elétrons livre do ligante CN^- , o que acarretaria uma diminuição na densidade eletrônica do centro metálico coordenado ao CN^- , gerando o deslocamento observado.

No caso do dímero não se observou tal deslocamento, portanto não é possível racionalizar o resultado observado em termos de estabilização/desestabilização dos níveis de energia envolvidos na emissão. Possivelmente ocorre uma diminuição nas vias não radiativas de decaimento pela alteração da solvatação, uma vez que no aduto o par de elétrons do ligante CN^- não está disponível para interações com moléculas de solvente.

4.7.3 Espectros de Emissão a 77K

A 77 K ambos os dímeros apresentam emissão, conforme mostrado na Figura 48, com uma progressão vibracional de cerca de 1000 cm^{-1} para $\text{P} = 4,4'\text{bpy}$ e 1400 cm^{-1} para $\text{P} = \text{BPA}$. Embora o rendimento quântico de emissão a 77 K seja cerca de 10 vezes maior em relação aos valores obtidos à temperatura ambiente (Tabela 12 e Tabela 13), ainda são baixos se comparados a complexos mononucleares.^{60c}

Figura 48. Espectros de emissão dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ obtidos a 77 K a partir de matriz vítrea de etanol (soluções $10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$).

Tabela 13. Dados de parâmetros fotofísicos para os dímeros (representados aqui por $[Ru(bpy)_2](B)[Ru_3O]$) em diferentes estados de oxidação a 77K (vidro de etanol).

Complexo	77 K				
	λ_{exc}/nm	ϕ_{em}	$^a E_{0-0} / eV$	$^b \Delta G^0_{oxi} / eV$	$\Delta G^0_{red} / eV$
$[Ru^{+2}(bpy)_2](4,4'bpy)[Ru_3O]^{+1}$	455	0.007	2.128	-0.99	
$[Ru^{+2}(bpy)_2](4,4'bpy)[Ru_3O]^0$	455	0.008	2.135		-0.74
$[Ru^{+2}(bpy)_2](BPA)[Ru_3O]^{+1}$	478	0.028	2.143	-1.09	
		0.0027 ^c			
$[Ru^{+2}(bpy)_2](BPA)[Ru_3O]^0$	478	0.015	2.136		-0.74
		0.0018 ^c			

^a valor de E_{0-0} correspondente à energia da primeira componente vibrônica do espectro de emissão dos complexos obtido a 77K; ^b valores calculados de ΔG^0 para reações de transferência de elétrons no estado excitado; ^c dados obtidos em etanol a temperatura ambiente para efeito de comparação.

O fato da emissão dos dímeros ser mais intensa a 77 K do que a temperatura ambiente sugere, conforme discutido no item 4.7.1, que a supressão ocorre através de uma transferência de elétrons. Considerando a supressão via Te^- , o valor de ΔG^0 para esta reação pode ser calculado segundo os esquemas abaixo:

A partir dos valores calculados de ΔG^0 , concluiu-se que tanto a supressão oxidativa quanto a redutiva podem atuar nos dímeros, sendo que a reação oxidativa é ligeiramente mais favorável.

Procedeu-se a redução com $N_2H_{4(aq)}$ do dímero $P = BPA$ tanto em solução de acetonitrila como em etanol para medidas de ϕ à temperatura ambiente e dos dois dímeros

(P = 4,4'-bpy e BPA) para medidas a 77 K. Observou-se que, para P = 4,4'-bpy o valor de ϕ não é afetado significativamente com a mudança no estado de oxidação do dímero. Já para P = BPA, ao contrário do esperado, o valor de ϕ diminuiu (Tabela 13); portanto, a emissão é mais intensa no caso onde a supressão é mais favorável. Tendo esse fato em mente, considerou-se a contribuição da transferência de energia para a supressão, ao menos para o dímero reduzido onde P = BPA.

No caso de uma TE tipo Foster, é necessário que haja uma sobreposição significativa entre a banda de emissão do doador e uma banda de absorção do receptor. Os dímeros no estado de oxidação +2, ou seja, com a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ no estado de oxidação +1, preenchem este requisito; no caso dos dímeros no estado de oxidação +1 esta condição é removida, uma vez que ocorre um grande deslocamento da banda IC mediante a redução da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, conforme mostrado na Figura 49. Portanto, em termos de uma supressão via TE tipo Foster, a emissão deveria ser mais intensa para o dímero reduzido, contrariando os valores experimentais de ϕ .

Figura 49. Comparação entre a sobreposição da banda de emissão do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ com o espectro de absorção em solução de acetonitrila do dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ nas formas oxidadas e reduzida

Este modelo prevê a conservação de spin das transições de transferência envolvidas, o que não é observado no presente caso uma vez que o nível emissor é um estado proibido por spin e a multiplicidade dos estados fundamental e excitado do receptor, no caso o cluster, também são diferentes. Embora em complexos de coordenação esta regra de seleção possa ser relaxada e o dímero em questão apresente uma sobreposição praticamente total das bandas de emissão e de absorção, a participação desta via de supressão foi excluída com base nos dados de rendimento quântico.

Os estados fundamental e excitado do fragmento $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^0$ são, respectivamente, um singlete e um triplete. Neste caso, ocorre a conservação global de spin no dímero prevista pelo mecanismo de *TE* tipo Dexter. Portanto, ao menos para o dímero reduzido onde $P = \text{BPA}$, há uma contribuição de *TE* tipo Dexter para a supressão da emissão do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ pela unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$, o que explica os valores de ϕ observados tanto à temperatura ambiente quanto a 77 K.

É importante comentar que, para o dímero onde $P = 4,4'\text{bpy}$, os valores de rendimento quântico são sempre menores em relação ao dímero onde a ponte é o ligante BPA, que isola eletronicamente os dois centros metálicos; além disso os valores praticamente não se alteram mediante a mudança no estado de oxidação da molécula, mostrando que a π -conjugação do conector e eventualmente seu tamanho favorecem fortemente a supressão, não importando qual o mecanismo.

Segundo a teoria de transferência de elétrons de Marcus, para uma determinada faixa de valores de ΔG^0 a ocorrência de uma reação de Te^- é regida por fatores cinéticos; a dependência de k_{Te^-} com ΔG^0 atinge um valor máximo para valores em torno de $-1,0$ eV; portanto os dímeros em questão apresentam valores de força motriz ótimos para a ocorrência de transferência eletrônica. Ainda assim é coerente sugerir a contribuição de um mecanismo de *TE*, uma vez que, conforme discutido acima, o supressor (no caso o cluster) apresenta níveis com energia e multiplicidade de spin apropriados para interagir com o cromóforo doador através do mecanismo de Dexter.

Com o intuito exclusivo de ilustrar as possíveis vias de supressão presentes nos dímeros, construiu-se um diagrama qualitativo para os estados excitados ou de separação de carga,^{100, 101, 102} envolvidos nos processos de transferência eletrônica (Figura 50) e de energia (Figura 51) fotoinduzidos. A energia do estado excitado $^3\text{MLCT}$ pode ser obtida diretamente dos espectros de emissão no caso do dímero de BPA; a energia dos estados de separação de

carga pode ser obtida pela combinação dos valores de $E_{1/2}$ dos pares redox envolvidos; a energia dos HOMOs envolvidos na reação de transferência de energia também pode ser avaliada pelo potencial de oxidação do íon Ru^{+2} e do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]^0$. Finalmente, não é possível obter diretamente os valores dos estados $^1\text{MLCT}$ e IC no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ e no cluster, respectivamente. Porém, sua colocação no diagrama não é totalmente arbitrária uma vez que sua posição *relativa* pode ser estimada pelas bandas de absorção do espectro UV-visível.

Figura 50. Diagrama tentativo de níveis de energia para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})]^n$ em dois estados de oxidação diferentes ($n=+2$ ou $+1$), válido para temperatura ambiente.

Figura 51. Diagrama tentativo de níveis de energia para o dímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(BPA)Ru(bpy)_2(CN)]^{+1}$ (reduzido) ilustrando a supressão através de uma TE tipo Dexter.

Através das figuras mostradas acima (especialmente a Figura 50) fica mais claro que ambos os mecanismos de supressão podem atuar neste tipo de sistema, pois existem estados de separação de carga com energia suficientemente baixa para suprimir o estado 3MLCT e também níveis do cluster capazes de atuarem como receptores em uma reação do tipo TE.

Em um estudo reportado na literatura tratando da supressão bimolecular da emissão de $[Ru(bpy)_3]^{+2}$ por clusters trinucleares de rutênio concluiu-se, com base na sobreposição entre as bandas de emissão do doador e de absorção do receptor, que a supressão ocorre através de uma transferência de energia via Foster. Neste trabalho os autores não consideraram a

restrição de spin imposta pelo modelo utilizado.^{96a} Por outro lado, determinou-se que em um sistema supramolecular misto Zn-porfirina-cluster, a supressão da emissão da Zn-porfirina pelo cluster ocorre via transferência de elétrons.^{96b}

Nas condições empregadas neste estudo não é possível descrever de maneira definitiva o comportamento fotofísico dos dímeros; porém fica claro que o principal mecanismo de supressão é a transferência eletrônica, com alguma contribuição da transferência de energia via Dexter.

4.8 Conclusões Parciais

Os dados de ressonância magnética nuclear apresentados para o composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPA})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ mostraram-se compatíveis com a estrutura proposta para os cianocomplexos.

Os resultados de caracterização espectroscópica e eletroquímica dos dímeros refletiram, em relação aos clorocomplexos, a coordenação do ligante CN no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$; o objetivo da introdução desta modificação cumpriu-se já que foi possível estudar o comportamento fotofísico dos cianocomplexos. É importante notar também que o uso de um ligante como o cianeto introduz propriedades interessantes no sistema, como o efeito de solvente, que reflete a possibilidade de modular os níveis eletrônicos do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ com variações no meio.

Os dados apresentados são consistentes com o comportamento de um complexo supramolecular no qual existe uma interação eletrônica fraca entre as unidades componentes, mediada pelo ligante de ponte em função de seu tamanho e π -conjugação.

Na ausência de dados cinéticos de decaimento do estado excitado, foi possível propor que o principal mecanismo de supressão atuante nos dímeros é a transferência de elétrons fotoinduzida. Porém, esta conclusão não excluiu a contribuição de outras vias de desativação do estado excitado do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^*$. Portanto, os cianocomplexos podem ser descritos como protótipos de sistemas polimetálicos supramoleculares capazes de protagonizar reações rápidas de transferência de elétrons e de energia fotoinduzidas.

Capítulo 5

5 O Trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$

Neste capítulo serão apresentados os dados de síntese e caracterização do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$. A estrutura do complexo foi confirmada através de espectros de RMN COSY e HETCOR.

A caracterização através de técnicas de espectroscopia eletrônica, voltametria cíclica e espectroeletróquímica foi feita com o objetivo de verificar se existe comunicação eletrônica inter-unidades e qual sua extensão. No que se refere a dados de caracterização, serão apresentados conjuntamente os resultados obtidos anteriormente para o clorocomplexo correspondente, a fim de analisar eventuais mudanças promovidas pela coordenação de dois clusters ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Por fim foram realizados ensaios fotofísicos que sugerem a capacidade do cluster de suprimir não só a emissão do estado $^3\text{MLCT}$ como também a fotoisomerização do ligante de ponte BPE.

5.1 Síntese

a) Síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})]\text{PF}_6$

A síntese deste cluster assimétrico foi realizada segundo procedimento descrito na literatura.²³ Reagiu-se 388 mg (0,385 mmol) do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ e 700 mg do ligante BPE (3,85 mmol) em 25 ml de CH_2Cl_2 durante cerca de 20 horas, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O meio reacional foi rotoevaporado até secar, ressuscitado em volume mínimo de CH_3CN e aplicado sobre coluna de alumina neutra de dimensões 2 cm por 10 cm, empacotada neste mesmo solvente e protegida da luz direta. O produto é eluído neste mesmo solvente e é possível observar que o excesso de ligante livre fica preso no topo da coluna. O procedimento de purificação foi repetido e a solução resultante foi rotoevaporada até secar; o resíduo foi ressuscitado em volume mínimo de CH_2Cl_2 e filtrado sobre éter etílico, originando um sólido azul, que foi seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica-gel. Obteve-se 360 mg ($\eta = 81\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 1158.9) %C = 33,0 (35.2); %H = 3,4 (3.3) e %N = 4,9 (4.8).

b) Síntese do precursor mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2](\text{PF}_6)_2$

Esta síntese foi realizada segundo procedimento descrito na literatura.¹⁰³ Dissolveu-se 100 mg do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]$ (0,192 mmol) em uma mistura de 10 ml de água e 10 ml de etanol que foi desaerada por 30min; a essa solução adicionou-se 210 mg do ligante de ponte BPE (1,15 mmol) e o meio reacional foi mantido sob refluxo, ao abrigo da luz com fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$ durante 5 horas. Após resfriar até temperatura ambiente, rotoevaporou-se a solução para a remoção do etanol e adicionou-se 0,5 ml de solução aquosa saturada de NH_4PF_6 . O precipitado assim obtido foi isolado por filtração e seco ao ar e sob vácuo.

Este sólido foi ressuspendido em volume mínimo de uma mistura 70% tolueno : 30% acetonitrila e aplicado sobre coluna de alumina básica, de dimensões de 2 cm por 10 cm, empacotada em tolueno. A fração de interesse foi eluída em uma mistura 1 tolueno : 1 acetonitrila. Rotoevaporou-se a solução assim obtida até a remoção da acetonitrila, quando ocorre a precipitação do complexo que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco ao ar sob vácuo e em dessecador contendo sílica-gel. Obteve-se 80 mg ($\eta = 39\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 1067,8) %C = 48,0 (49,5); %H = 3,5 (3,4) e %N = 10,3 (10,5).

c) Síntese do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$

Reagiu-se 113 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$ (0,112 mmol) com 60mg de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2](\text{PF}_6)_2$ (0,056 mmol) em 20 ml de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 72 horas, ao abrigo da luz. O meio reacional foi gotejado sobre éter etílico, quando ocorre a precipitação de um sólido verde musgo que foi isolado por filtração e seco ao ar e sob vácuo.

Este sólido foi ressuspendido em volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado sobre uma coluna de alumina neutra, de dimensões de 2 cm por 10 cm, empacotada em CH_2Cl_2 . A fração de interesse foi eluída em uma mistura 50% CH_2Cl_2 : 50% CH_3CN . Rotoevaporou-se a solução assim obtida até secagem; o resíduo foi ressuspendido em um volume mínimo de CH_2Cl_2 e gotejado sobre éter etílico. O sólido obtido foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica-gel. Obteve-se 50 mg ($\eta = 30\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 3021,1) %C = 37,4 (35,0); %H = 4,1 (3,1) e %N = 5,6 (5,6).

5.2 Ressonância Magnética Nuclear

As figuras a seguir mostram os espectros de ^1H e ^{13}C RMN bem como os espectros de correlação COSY e HETCOR.

As atribuições (Tabela 14 e Tabela 15) foram feitas com base nas correlações observadas, através de comparação com complexos correlatos^{76, 78} e com os ligantes livres. A discussão detalhada feita no item 3.2.1 aplica-se também a este caso; porém esta discussão será retomada aqui a fim de esclarecer as particularidades deste sistema. Sendo a molécula mais simétrica em relação aos dímeros anteriores (aqui existem dois ligantes de ponte iguais coordenados ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$), o número de sinais na região de aromáticos é menor, facilitando a atribuição.

Para a atribuição dos sinais observados propõe-se a existência de cinco tipos de anéis aromáticos na molécula: o anel do ligante piridina, os anéis 1 e 2 do ligante de ponte BPE, e dois anéis distintos do ligante 2,2'bpy. Os dois anéis identificados como 2,3,4,5,6 são magneticamente equivalentes e sofrem o efeito de corrente de anel do ligante de ponte e os dois anéis identificados como 2',3',4',5',6' sofrem o efeito de corrente de anel do próprio ligante 2,2'bpy.

De modo geral, observa-se para o cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ que os sinais dos prótons do ligante 2,2'bipiridina apresentam o mesmo padrão de alternância em relação ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$.^{78,80} O mesmo pode ser dito para os sinais de ^{13}C em relação ao ligante livre.

Os prótons H_4 , H_4' , H_5 e H_5' apresentam multiplicidade e valores de δ comparáveis com os valores observados para o ligante 2,2'bpy livre e com o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$. Os prótons H_3 e H_3' apresentam-se deslocados para regiões de campo mais baixo em relação aos demais prótons do ligante pois, em função da coordenação do ligante bpy ao metal a livre rotação dos dois anéis piridínicos fica impedida, causando impedimento estérico e consequente desblindagem desses prótons.

Figura 52. Espectro de ^1H e ^{13}C RMN do trímero

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2]_3\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_{22}[\text{PF}_6]_4$ obtido a partir de soluções $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN . Acima é mostrada a estrutura do composto e legenda utilizada.

Figura 53. Espectro de COSY e HETCOR do trímero $[Ru(bpy)_2(BPE)_2\{Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2\}_2](PF_6)_4$ obtido a partir de soluções $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em CD_3CN .

Tabela 14. Valores de Deslocamento Químico δ (ppm) de ^1H RMN do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2(\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2)_2](\text{PF}_6)_4$

próton	δ (ppm)	ligante livre ^(a)	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2(\text{BPE})]^{+(b)}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2(c)}$
piridina				
H α	0,17	8,6	0,19	-
H β	5,80	7,2	5,81	-
H γ	6,56	7,6	6,56	-
acetato				
CH ₃ (a)	4,88	2,1	4,85	-
CH ₃ (b)	4,78	2,1	4,79	-
BPE				
H α_1	0,47	8,65	0,53	-
H β_1	6,06	7,45	6,12	-
d ₁	6,71	7,29	6,71	-
d ₂	$\sim 7,14^d$	7,29	7,10	-
H β_2	$\sim 7,14$	7,45	7,21	-
H α_2	8,14	8,65	8,49	-
2,2'-bipiridina				
H _{3'}	8,24	8,42	-	8,83
H ₃	8,31	8,42	-	8,83
H _{4'}	7,83	7,77	-	8,23
H ₄	8,02	7,77	-	8,23
H _{5'}	7,28	7,25	-	7,59
H ₅	7,66	7,25	-	7,59
H _{6'}	7,79	8,67	-	8,07
H ₆	8,79	8,67	-	8,07

^a Dados obtidos na coleção Sadtler Research Laboratories; ^b Dados obtidos em nosso laboratório; ^c Dados da referência 78; ^d Os sinais d₂ e H β_2 estão sobrepostos.

Tabela 15. Valores de Deslocamento Químico δ (ppm) de ^{13}C do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2/(\text{PF}_6)_4$

carbono	δ (ppm)	ligante livre ^a
piridina		
C_α	126,61	149,9
C_β	115,13	123,7
C_γ	138,64	135,7
acetatos		
CH_3 (a) e CH_3 (b)	-4,10	20,7
$\text{C}=\text{O}$ (a) e (b)	200,16	177,7
BPE		
$\text{C}_{\alpha 1}$	126,47	150,7
$\text{C}_{\beta 1}$	112,75	121,4
$\text{C}_{\gamma 1}$ e $\text{C}_{\gamma 2}$	145,35	145,5
$\text{C}_{\delta 1}$	129,60	130,5
$\text{C}_{\delta 2}$	131,32	130,5
$\text{C}_{\beta 2}$	124,20	121,4
$\text{C}_{\alpha 2}$	158,48	150,7
2,2'bipiridina		
$\text{C}_2 = \text{C}_2'$	154,76	156,2
C_3'	124,74	123,5
C_3	125,04	123,5
C_4'	138,93	136,7
C_4	139,03	136,7
C_5'	128,58	121,0
C_5	128,95	121,0
C_6'	153,42	149,1
C_6	153,60	149,1

^a Dados obtidos na coleção Sadtler Research Laboratories

Os prótons H_6' sofrem o chamado efeito de *corrente de anel* pois encontram-se sobre os anéis piridínicos do ligante 2,2'bpy na região de blindagem, sofrendo deslocamentos para campo mais alto em relação ao ligante livre. Observa-se porém que os prótons H_6 , que a princípio sofrem o mesmo efeito, apresentam deslocamento para *campo mais baixo* em relação ao ligante livre. Este fato pode ser explicado caso os anéis do ligante de ponte BPE

estejam inclinados um em relação ao outro, o que permitiria aos prótons H_6 estarem sujeitos à região de desblindagem, causando o deslocamento observado.

De modo geral observa-se que os valores de δ dos prótons do cromóforo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]$ são comparáveis aos valores observados para o cluster monomérico $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(BPE)]PF_6$.

Também neste trímero observa-se um desdobramento nos sinais de 1H RMN dos acetatos refletindo a diferença de ambiente químico do acetato que se encontra entre dois ligantes piridina e do acetato que se encontra entre um ligante piridina e um ligante BPE.

No caso do ligante de ponte, em primeiro lugar observa-se o desdobramento do sinal atribuído aos prótons (e carbonos) da dupla ligação, que constituem um singlete no ligante livre. Esse fato reflete a diminuição na simetria do ligante, em ponte entre dois complexos diferentes. É importante comentar que a constante de acoplamento do próton d_1 é igual a $J = 16,5$ Hz, valor típico para o isômero *trans*.¹⁰⁴ Ainda em relação aos prótons, os sinais aparecem deslocados para campo mais alto, refletindo sua sensibilidade em relação à anisotropia paramagnética do centro $[Ru_3O]$. Esta influência também se manifesta nos valores de δ observados para os prótons do anel ligado diretamente à unidade $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]$ e para os prótons do ligante piridina, que encontram-se significativamente deslocados para campo mais alto em relação ao ligante livre; Novamente o efeito diminui com a distância ao centro $[Ru_3O]$, sendo que o anel 2 apresenta deslocamentos químicos compatíveis com aqueles observados para os demais anéis piridínicos coordenados ao cromóforo $[Ru(bpy)_2]$. A anisotropia paramagnética também é responsável pelo fato de que, nas metilas dos acetatos, observa-se tendências opostas de deslocamento para prótons e carbono.⁸¹

A mesma discussão pode ser feita para valores de δ observados no espectro de ^{13}C , que também são comparáveis aos valores observados para os ligantes livres no cromóforo $[Ru(bpy)_2]$ e apresentam padrões de deslocamento ditados pela anisotropia paramagnética na unidade $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]$.

Os mecanismos de interação paramagnética foram discutidos nos itens 3.2.1 e 4.2 desta Tese.

5.3 Espectroscopia Eletrônica UV-Visível

A Figura 54 mostra o espectro eletrônico da supermolécula e a Tabela 16 mostra os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ e de ϵ obtidos para o trímero

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$. Para efeito de comparação são mostrados também os valores observados para os precursores.^{23, 105}

Figura 54. Espectros eletrônicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtido a partir de solução $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila.

Tabela 16. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e $\varepsilon \times 10^4$ / $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ (entre parênteses) obtidos a partir dos espectros eletrônicos do trímero e dos precursores

Complexo	MLCT	MLCT	IC
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2]^{+4}$	427 (3,89)	460 (ombro)	696 (1,29)
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})]\text{PF}_6$			693
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2](\text{PF}_6)_2$	430	454	

Basicamente o espectro eletrônico do trímero é uma somatória dos espectros eletrônicos das unidades componentes, apresentando as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$, MLCT e IC características.

A banda atribuída às transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ não sofre deslocamentos significativos, entretanto o valor de ε maior observado para o trímero em relação ao clorocomplexo indica que de fato existem dois clusters coordenados ao cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

No caso das bandas atribuídas às transições MLCT não é possível fazer uma análise consistente em termos de deslocamentos de máximo de absorção em função da coordenação dos clusters pois, a variação de $\lambda_{\text{máx}}$ para a transição MLCT de maior energia (427 nm) é pequena em relação à mesma transição observada para o precursor mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2](\text{PF}_6)_2$.

5.4 Voltamogramas Cíclicos do Trímero

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$

A Figura 55 mostra os voltamogramas cíclicos do trímero e a Tabela 17 traz os dados obtidos para esta espécie, para o clorocomplexo respectivo e para o precursor mononuclear.

Tabela 17. Valores de $E_{1/2}$ para os processos redox do trímero representada por $[\text{Ru}(\text{bpy})](\text{P})[\text{Ru}_3\text{O}]_2$ e de seus precursores ($\text{P}=\text{BPE}$)

Complexo	${}^a\text{bpy}^{0/-1}$	${}^b[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/-1}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/0}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/+2}$	${}^c\text{Ru}^{+2/+3}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+2/+3}$
$[\text{Ru}(\text{bpy})](\text{P})[\text{Ru}_3\text{O}]_2$	-1,22	-1,02	0,16	1,20	1,48	2,11
$[\text{Ru}(\text{bpy})](\text{P})[\text{Ru}_3\text{O}]$	-1,26	-1,05	0,16	1,14	0,98	2,11
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2]^{+2}$					1,53	

^a redução do ligante 2,2'-bipiridina; ^b os processos $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0/+1/+2/+3}$ redox correspondem respectivamente a: $\text{Ru}^{\text{II}, \text{II}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}}$, $\text{Ru}^{\text{II}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}}$, $\text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{III}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}, \text{III}, \text{IV}} / \text{Ru}^{\text{III}, \text{IV}, \text{IV}}$; ^c processo redox do íon Ru^{+2} do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Figura 55. Voltamogramas Cíclicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ obtido a partir de solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura.

O perfil do voltamograma é comparável ao dos demais complexos estudados, apresentando um conjunto de seis pares de ondas quasi-reversíveis, quatro associados aos processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e dois associados aos processos de redução do ligante periférico 2,2'bpy e de oxidação do íon Ru^{+2} .

A intensidade menor da onda observada em 1,48 V mostra a existência de um complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ ligando dois clusters em ponte; observa-se também a ocorrência de apenas um par de ondas associado a cada processo redox dos dois clusters, mostrando que não há comunicação eletrônica inter-clusters no trímero.

Além disso, os processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ parecem não ser significativamente afetados em relação ao clorocomplexo, pois os valores de $E_{1/2}$ não apresentam nenhuma tendência clara de deslocamentos.

Já o par $\text{Ru}^{+2/+3}$ sofre um grande deslocamento para potencial mais positivo, refletindo a mudança do íon Cl^- pelo ligante piridínico. O ligante BPE é menos σ -doador do que o íon cloreto e portanto estabiliza cargas mais baixas, dificultando assim o processo de oxidação.

Observa-se também que, em relação ao precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2](\text{PF}_6)_2$, este processo redox aparece deslocado para potencial mais negativo no trímero, refletindo uma desestabilização nos níveis $d\pi$ do metal. Este fato pode ser racionalizado em termos da influência das unidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$, que neste caso aumentam a densidade eletrônica sobre o íon Ru^{+2} central, facilitando sua oxidação.

5.5 Comportamento Espectroeletróquímico do Trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$

O comportamento espectroeletróquímico deste trímero é similar àquele observado para os demais dímeros estudados neste trabalho. A discussão detalhada foi feita nos itens 3.5 e 4.6 e será retomada aqui de maneira breve a fim de corroborar as atribuições das ondas voltamétricas através das mudanças espectrais observadas.

Observa-se ao longo do primeiro processo de redução das unidades $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ (Figura 56 A) um deslocamento da banda IC de 696 nm para 915 nm e uma intensificação da banda observada entre 400 nm e 500 nm. A adição de um elétron promove uma desestabilização nos níveis da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ causando o deslocamento batocrômico observado tanto para a banda IC quanto para as bandas TCCL. No segundo processo de redução (Figura 56 B), além da desestabilização adicional nos níveis de energia

da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ em função da adição de outro elétron, observa-se também um aumento de intensidade ao redor de 680 nm, atribuído à transição TCCL cluster $\rightarrow$ BPE. Este comportamento está de acordo com aquele observado anteriormente para cluster ligados em ponte por ligante π -conjugados^{46,47,48} e para os demais sistemas polinucleares estudados neste trabalho.

Figura 56. Espectros eletrônicos do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2]_2[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2[(\text{PF}_6)_4]$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de redução (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

A Figura 57 mostra os processos de oxidação observados para o trímero.

Figura 57. Espectros eletrônicos do trímero $[Ru(bpy)_2(BPE)_2][Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2(PF_6)_4$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de oxidação (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

O primeiro processo (Figura 57 A) foi associado à oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$, por ser acompanhado pelo desdobramento da banda IC em 696 nm em duas componentes (555 nm e 779 nm).

Varrendo-se os potenciais na faixa entre 1,40 V e 1,60 V (Figura 57 B), correspondente à onda voltamétrica de menor intensidade, observa-se o processo de oxidação do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ à medida que ocorre uma queda de intensidade da banda próxima à 400 nm atribuída à transição MLCT. Paralelamente, torna-se visível um ombro de menor intensidade entre 400 nm e 500 nm, atribuído à transição TCCL.

A queda na intensidade deste ombro ocorre ao longo do segundo processo de oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$, acompanhado de um deslocamento adicional das bandas IC para o azul, mostrando que a remoção de mais um elétron confere maior estabilidade aos níveis da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (Figura 57 C).

5.6 Ensaios Fotofísicos

Nos próximos dois itens serão relatadas algumas informações e resultados obtidos através de medidas de emissão e de fotoisomerização do ligante BPE livre, no trímero e no cluster monomérico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})](\text{PF}_6)$. Em seguida, a discussão conjunta dos dados será feita no item 5.6.3.

5.6.1 Medidas de Emissão

Foram realizadas uma série de tentativas de obter-se espectros de emissão do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$. As medidas à temperatura ambiente foram feitas utilizando-se cubetas quadradas e triangulares (a fim de minimizar o problema da reabsorção) em soluções de acetonitrila e etanol. A 77 K, utilizou-se matriz vítrea de etanol. O complexo foi excitado em diferentes comprimentos de onda que correspondem, respectivamente às transições $^1\text{MLCT}$ e π,π^* dos ligantes piridínicos. Em nenhum dos casos foi possível detectar a emissão típica do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$. Também não se detectou sinal de transiente até um limite de 5 ns.

5.6.2 Medidas de Fotoisomerização do Ligante BPE

A figura abaixo mostra os processo de fotoisomerização do ligante BPE livre (A), do complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})]\text{PF}_6$ (B) e do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ (C).

A)

B)

C)

Figura 58. Processo de fotoisomerização trans-cis do ligante BPE em solução 10 % $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, temperatura ambiente, irradiação em A) $\lambda = 313\text{nm}$ ($I_0 = 7,041 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta t = 10\text{s}$); B) $\lambda = 313\text{nm}$ ($I_0 = 4,71 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta t = 6 \text{ min}$); C) $\lambda = 297\text{nm}$ ($I_0 = 2,11 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta t = 20 \text{ min}$).

Para o dímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{BPE})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ ocorre a fotodissociação, impedindo o acompanhamento do processo de fotoisomerização. Aparentemente a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ não sofre qualquer alteração, uma vez que a banda IC permanece inalterada.^{xiii}

Tabela 18. Rendimentos quânticos de fotoisomerização do ligante BPE livre e coordenado aos complexos de rutênio (soluções 10%CH₃CN/H₂O)

$\lambda_{\text{irradiação}} / \text{nm}$	$C_{\text{inicial}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\lambda_{\text{acompanhamento}} / \text{nm}$	% de fotólise	Φ_{t-c}	$\Phi_{\text{médio}}$
BPE livre					
313	$5,49 \times 10^{-4}$	290	10% ($\Delta t=30\text{s}$)	0,19	0,24
		300	12% ($\Delta t=30\text{s}$)	0,23	
		314	15% ($\Delta t=30\text{s}$)	0,31	
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂ (BPE)]PF ₆					
313	$5,81 \times 10^{-5}$	294	8% ($\Delta t=1800\text{s}$)	0,014	0,016
			10% ($\Delta t=2520\text{s}$)	0,013	
		300	11% ($\Delta t=1800\text{s}$) 13% ($\Delta t=2520\text{s}$)	0,019 0,017	
[Ru(bpy) ₂ (BPE) ₂ {Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂ } ₂](PF ₆) ₄					
297	$1,22 \times 10^{-5}$	292	2,7% ($\Delta t=2400\text{s}$)	0,0016	0,0016
			4,7% ($\Delta t=4800\text{s}$)	0,0014	
		295	2,8% ($\Delta t=2400\text{s}$) 4,9% ($\Delta t=4800\text{s}$)	0,0017 0,0015	

É conhecido na literatura que ligantes *trans*-1,2bis(*n*-piridil)etileno (*n*=2, 3, 4) sofrem uma série de processos fotofísicos e fotoquímicos, análogos àqueles sofridos pelo estilbeno.

^{xiii} Realizou-se um experimento controle para testar a fotoreatividade do centro $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$. Neste experimento irradiou-se soluções aquosa ou metanólica de cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ nas mesmas condições descritas para os demais complexos, utilizando-se $\lambda_{\text{irrad.}} = 290 \text{ nm}$, 390 nm e 690 nm . Não se observou variação espectral para nenhum dos comprimentos de onda de irradiação.

O processo de interesse para o presente trabalho é a fotoisomerização *trans-cis*, que ocorre a medida que o ligante é irradiado em comprimentos de onda ao redor de 300 nm.¹⁰⁶

A análise dos dados apresentados na Tabela 18 mostra uma grande diminuição nos valores de $\Phi_{trans \rightarrow cis}$, mostrando que o processo de fotoisomerização é suprimido nos dois complexos metálicos.

5.6.3 Discussão

Conforme mencionado acima, o trímero apresentou ausência total de emissão a partir do cromóforo [Ru(bpy)₂]. Os resultados apresentados no item 4.7 mostram que de fato o cluster funciona como um grupo receptor da energia de excitação daquele cromóforo, uma vez que possui níveis eletrônicos de baixa energia ($\lambda_{abs} \sim 690$ nm para a transição IC, vide um dos espectros eletrônicos apresentados nesta Tese) capazes de interagir com o estado ³MLCT, cuja energia varia tipicamente em uma faixa entre 650 nm a 750 nm.⁶⁰ Porém, apesar do ligante BPE apresentar π -conjugação, esperava-se observar emissão a 77K, ainda que com baixo rendimento quântico. Possivelmente a presença de duas unidade [Ru₃O] promove uma supressão mais eficiente do que no caso dos dímeros estudados anteriormente.

Já o rendimento quântico de fotoisomerização do ligante de ponte no trímero apresenta-se duas ordens de grandeza menor do que o valor observado para o ligante livre nas mesmas condições (Tabela 18). Na ausência de outros parâmetros fotofísicos além do valor de $\Phi_{trans \rightarrow cis}$ a análise da supressão feita a seguir fica comprometida, e deve portanto ser encarada como sendo meramente qualitativa.

Observa-se através do resultado obtido para o complexo modelo [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(BPE)]PF₆ que a supressão da fotoisomerização pela unidade [Ru₃O] ocorre. Como uma primeira consideração pode-se supor que essa supressão ocorra de maneira trivial, pela introdução de novas vias de decaimento vibracional originadas pela coordenação ao cluster. Por outro lado, é possível a ocorrência da supressão através de uma reação de transferência de energia.

É sabido na literatura que o estado ³ π, π^* de olefinas como o BPE não pode ser populado por irradiação direta; sendo assim sua energia deve ser estimada através de medidas de emissão ou de espectro de transiente mediante sensibilização através de uma reação de transferência de energia. Alguns dados de literatura para ligantes análogos mostram que existe uma banda de absorção entre 500 nm e 700 nm no espectro de transiente atribuída ao nível

$^3\pi,\pi^*$ da olefina.^{104c,107} Pode-se assumir que no ligante BPE este nível apresenta energia similar e, portanto, pode interagir com os níveis eletrônicos do cluster criando um via de desativação através de uma reação *TE* para o centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$, responsável pela supressão da fotoisomerização. Porém, esta via de desativação do estado fotoisomerizável não é suficientemente eficiente para responder sozinha pela diminuição de $\Phi_{trans \rightarrow cis}$ observada no trímero. A presença do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ possivelmente introduz uma outra via de desativação do estado excitado $^3\pi,\pi^*$ da ponte.

É conhecido na literatura uma série de exemplos de complexos de Re, mono e polinucleares, nos quais o rendimento quântico de fotoisomerização de olefinas, inclusive do próprio ligante BPE, é aumentado.^{104, 107, 108, 109} Esse fato é explicado em termos de uma reação do tipo *TE* para o estado $^3\pi,\pi^*$ do ligante a partir do estado $^3\text{MLCT}$ da unidade metálica. De maneira geral, em complexos de Re este estado encontra-se com energia maior do que o estado tripleto do ligante; no entanto uma generalização deste tipo não é possível para complexos de rutênio.

No complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})(\text{Cl})]^+$, a emissão a partir do estado $^3\text{MLCT}$ apresenta intensidade ainda mais baixa do que a de seus análogos de 4,4'-bpy e BPA.^{83b} Embora os autores não tenham estudado a fotoisomerização do ligante BPE para este complexo, sugeriu-se que a diminuição acentuada na intensidade de emissão deve-se, não só à supressão via estados *dd*, mas também a uma transferência do estado $^3\text{MLCT}$ para um estado tripleto de baixa energia da ponte. Neste mesmo trabalho verificou-se que nos complexos binucleares assimétricos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_3$ e $[(\text{Cl})(\text{dpte})_2\text{Ru}(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})](\text{PF}_6)_2$ (*dpte* = $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$) esta relação de energias entre os estados $^3\text{MLCT}$ e $^3\pi,\pi^*$ do ligante é mantida.

Já para dímeros de Ru – Os ligados em ponte por ligantes que contêm grupos $\text{C}=\text{C}$, esta relação inverte-se.^{10c, 110} Pôde-se chegar a esta conclusão uma vez que tanto para os complexos mononucleares $[\text{M}(\text{bpy})_2(\text{bpy-S-bpy})]^{+2}$ ($\text{M} = \text{Ru}$ ou Os) quanto para os polinucleares $[(\text{bpy})_2\text{M}(\text{bpy-S-bpy})\text{M}'(\text{bpy})_2]^{+4}$ ($\text{M} = \text{M}'$ ou $\text{M} = \text{Ru}$ e $\text{M}' = \text{Os}$; *bpy-S-bpy* = 1,4-bis[2-(2,2'-bipiridin-5-il)etenil]biciclo[2,2,2]octano), não se observa a fotoisomerização das duplas ligações do ligante de ponte, que seria suprimida por um estado $^3\text{MLCT}$ de baixa energia. Em resumo pode-se concluir que, dependendo das características do complexo de rutênio, pode haver uma inversão nos valores relativos de energia dos estados $^3\text{MLCT}$ e $^3\pi,\pi^*$ da ponte, de modo que tanto o processo de emissão do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ quanto a

fotoisomerização da dupla ligação na olefina a partir do estado $^3\pi,\pi^*$ podem ser suprimidos por influência mútua destes estados excitados.

Tendo essas considerações em mente, pode-se sugerir que o cluster possui níveis de baixa energia capazes de interagir tanto com o estado emissor $^3\text{MLCT}$ do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ quanto com o estado π,π^* responsável pela fotoisomerização do ligante de ponte BPE. Esta interação seria responsável pela supressão da emissão e da fotoisomerização observada no trímero. Contudo, o valor extremamente baixo de $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ deve-se à contribuição de outra via de desativação promovida pela interação com o estado $^3\text{MLCT}$ do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$, que no trímero possivelmente tem energia bastante próxima ou abaixo do estado $^3\pi,\pi^*$ do ligante ponte.

5.7 Conclusões Parciais

A caracterização do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ mostrou que sua estrutura é compatível com a coordenação de duas unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ ao centro $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$. O perfil observado no espectro eletrônico do trímero, bem como seu comportamento eletroquímico, mostra que o acoplamento eletrônico entre as unidades é fraco. Aparentemente as características do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ são sensíveis à substituição do Cl pelo segundo ligante piridínico, mas não são significativamente afetadas pela coordenação de dois clusters.

O aspecto realmente diferente em seu comportamento diz respeito à ausência total de emissão do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ e à diminuição do rendimento de fotoisomerização do ligante de ponte BPE. Com os dados disponíveis, qualquer conclusão mais aprofundada sobre este comportamento seria especulativa, porém pode-se sugerir que a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ tem níveis com energia apropriada para interagir tanto com estado emissor do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$ quanto com o estado responsável pela fotoisomerização da ponte. Aparentemente a coordenação de dois clusters promove uma supressão de emissão mais eficiente. Em termos da fotoisomerização do ligante, possivelmente o nível responsável por ela é suprimido por reações *TE* tanto para a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ quanto para o cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$.

Capítulo 6

6 O Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$

Neste capítulo será descrita a síntese e a caracterização de um novo oligômero, cuja fórmula proposta é $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$. No desenvolvimento desta supermolécula procurou-se explorar conceitos como a identificação de complexos de coordenação com unidades de montagem em química supramolecular e sua auto-organização; através da caracterização obteve-se uma série de indícios em favor da estrutura cíclica proposta. Procurou-se avaliar também, através das medidas de voltametria cíclica e espectroeletrônica, a comunicação eletrônica inter-clusters

6.1 Síntese

a) Síntese do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Dissolveu-se 218 mg (0,264 mmol) do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ em uma mistura de 15 ml de CH_3OH e 2 ml de água. Esta solução foi desaerada por 30 minutos com $\text{N}_{2(g)}$ e em seguida saturada com $\text{CO}_{(g)}$ gerado pelo gotejamento de HCOOH sobre $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$. Submeteu-se a solução à agitação vigorosa e adicionou-se 10 mg (0,264 mmol) de NaBH_4 ao meio reacional; nesta etapa ocorre a redução do cluster e após cerca de 10 minutos a solução começa a mudar de cor do verde original para violeta. Manteve-se a solução ao abrigo da luz e sob fluxo de $\text{CO}_{(g)}$ durante três horas. A solução resultante foi rotoevaporada até secar; o resíduo foi ressuspensionado em uma mistura de 5ml de metanol e 25ml de acetona e esta nova solução foi mantida em freezer durante 2 horas.

Filtrou-se a solução para a remoção de resíduos sólidos e rotoevaporou-se novamente o filtrado, obtendo-se um sólido violeta. Este sólido foi ressuspensionado em volume mínimo de etanol, aplicado sobre uma coluna de alumina neutra, de dimensões de 2 cm por 10 cm e eluído neste mesmo solvente. A solução violeta resultante foi rotoevaporada até a secagem completa e o sólido obtido foi seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica-gel. Obteve-se 60,6mg ($\eta = 30\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 783.6) %C = 21,7 (23,0); %H=3,5(3,6).

b) Síntese do complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$

Esta síntese foi realizada segundo uma adaptação do procedimento descrito em 46b.

Dissolveu-se 200 mg (0,261 mmol) de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ e 418 mg (5,23 mmol) em 70 ml de CH_3OH e deixou-se sob agitação ao abrigo da luz cerca de 20 horas. A solução resultante foi rotoevaporada até secagem completa; o resíduo assim obtido foi ressuspensionado em volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado em uma coluna cromatográfica de 1 cm por 20 cm, empacotada com alumina neutra neste mesmo solvente. O produto foi identificado como a primeira fração isolada da coluna. Outras frações foram isoladas em acetonitrila que podem ser constituídas de oligômeros. Obteve-se cerca de 92 mg ($\eta = 41\%$).

c) Síntese do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6 \cdot \text{CHCl}_3$

Dissolveu-se 49 mg ($6,25 \times 10^{-5}$ mol) de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{MeOH})_2]$ em 10 ml de metanol e adicionou-se 5 mg ($6,25 \times 10^{-5}$ mol) de pirazina; deixou-se a reação prosseguir por 24 horas ao abrigo da luz. Em seguida o meio reacional foi filtrado e a solução obtida foi rotoevaporada até secagem, obtendo-se um sólido verde escuro. Este sólido foi ressuspensionado em CHCl_3 e aplicado em uma coluna de alumina neutra de dimensões 1 cm por 5 cm. A fração de interesse foi eluída no mesmo solvente. Obteve-se cerca de 10 mg ($\eta \sim 20\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 4808,8) %C = 25,5 (25,7); %H = 3,1 (2,8) e %N = 3,3 (3,5).

6.1.1 Discussão sobre a síntese do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$

O domínio de rotas sintéticas para a obtenção de precursores como o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ torna-se um quesito estratégico em termos de sua utilização como unidade de montagem em química supramolecular. Este cluster em particular, contém dois pontos livres para coordenação e um terceiro protegido pelo ligante CO. Este último pode ser acessado química ou eletroquimicamente, pela oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, uma vez que a molécula de CO é lábil nos clusters com estado de oxidação +1 ou ainda através de uma rota ‘limpa’, pois pode ser labilizada também através de fotólise.^{23,49}

Procurou-se modificar o procedimento de síntese deste cluster em relação ao descrito na literatura^{46b, 111} visando uma rota mais simples e rápida. O sólido obtido no item 6.1 (a) foi

brevemente caracterizado por ^1H RMN e por espectroscopia eletrônica a fim de confirmar a viabilidade da rota sintética proposta.

O procedimento descrito na literatura envolve, na etapa de redução, a reação do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ com amálgama de Zn durante três horas. Portanto, a substituição do amálgama por outro redutor implicaria em um procedimento mais rápido. Inicialmente utilizou-se como agente redutor solução aquosa 65% de N_2H_4 . Embora este seja o reagente ordinariamente utilizado para a redução de clusters onde os ligantes terminais são ligantes N-heterocíclicos, no caso do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ o produto formado na redução é inerte frente a coordenação de uma molécula de CO. Utilizou-se então como redutor NaBH_4 ; neste caso a redução é imediata.

Outra modificação introduzida foi a utilização de etanol como eluente na cromatografia no lugar da mistura de metanol/benzeno utilizada na síntese descrita na literatura. Em sínteses anteriores procurou-se reproduzir a coluna cromatográfica descrita na literatura a fim de comparar o resultado com aquele obtido utilizando-se etanol. De fato a utilização do etanol torna o procedimento de cromatografia mais rápido e o produto obtido é o mesmo.

Por fim é necessário comentar que, embora o procedimento proposto apresente a vantagem de ser mais rápido, o rendimento obtido de 30% é inferior ao rendimento de 41% apresentado em 46b. Aparentemente a etapa crítica da síntese é aquela na qual se reduz o cluster; portanto ainda é necessário ajustar a quantidade de redutor utilizada.

Para a síntese do oligômero procurou-se explorar a idéia de auto-organização das unidades de montagem, ou seja, utilizando-se o monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ e quantidade estequiométrica de ligante de ponte espera-se obter um oligômero, cuja formação seria direcionada pela geometria do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Os dados descritos nos próximos itens deste capítulo forneceram alguns indícios em favor de uma estrutura simétrica para o oligômero. Tendo isto em mente, pode-se propor que a estrutura mais provável seria a estrutura cíclica proposta.

É conhecido, através da técnica de raio-X, que a unidade central $[\text{Ru}_3\text{O}]$ apresenta uma geometria de triângulo equilátero, com o íon oxigênio no centro do triângulo.^{21, 112} No caso de um cluster onde há uma molécula de CO coordenada existe uma distorção no triângulo, pois a distância da ligação $\text{O}_{\text{central}} - \text{Ru}$ do íon metálico coordenado ao CO é maior do que as distâncias $\text{O}_{\text{central}} - \text{Ru}$ dos íons ligados aos demais ligantes.^{29a} Ainda assim o ângulo formado entre cada par de íons Ru e o íon oxigênio central apresenta um valor muito próximo de 120° .

Portanto, a geometria de cada unidade componente do oligômero favorece a formação de uma estrutura hexagonal, onde cada vértice do hexágono seria ocupado por um cluster, mais precisamente pelo oxigênio central. A Figura 59 mostra uma representação da estrutura do hexâmero.

Figura 59. Estrutura proposta para o hexâmero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)(CO)]_6$ (Ru = cinza; O = vermelho; C = verde; N = azul; H = branco)

6.2 Ressonância Magnética Nuclear

6.2.1 Espectro de ^1H RMN do Monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

No espectro de ^1H RMN deste monômero, observa-se dois singletes em 1,83 ppm e 1,64 ppm atribuídos às metilas dos acetatos. Este desdobramento reflete a diferença no ambiente químico em que elas se encontram, gerando um sinal para a metila entre duas moléculas de metanol e outro sinal para a metila entre uma molécula de metanol e uma de CO.

Observa-se também dois sinais para as moléculas de metanol em 3,25 ppm e 3,23 ppm, atribuídos respectivamente ao metanol coordenado e ao metanol livre. O fato de observar-se um sinal de metanol livre em solução indica que ocorre a troca de moléculas de metanol por moléculas de D_2O no cluster.

Os valores de δ reproduzem os deslocamentos químicos observados anteriormente,¹¹¹ mostrando que a rota sintética empregada é eficiente na obtenção do produto desejado.

6.2.2 Espectro de ^1H RMN do Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$

A Figura 60 mostra o espectro de ^1H obtido para o hexâmero, bem como as atribuições.

Figura 60. Espectro de ^1H RMN do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtido a partir de solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em CDCl_3

Tabela 19. Deslocamentos químicos δ de ^1H (ppm) para o hexâmero e para o complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$ em CDCl_3

	H_α	H_β	Ac(a)	Ac (b)
ligante livre (pz e acetato) ^a		8,48		2,10
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$	9,17	8,53	1,93	2,13
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{pz})]_6$		8,81	2,29	2,13

^a Dados da coleção Sadtler Research Laboratories.

Não foram observados grandes deslocamentos dos sinais em relação aos ligantes livres, fato esperado já que esta molécula é neutra e portanto as unidades de cluster são diamagnéticas.

Observa-se o desdobramento no sinal das metilas dos acetatos característico de clusters assimétricos, refletindo a diferença no ambiente químico dos grupos CH_3 . Por outro lado, observa-se um único sinal para o próton do ligante pirazina, com valor de δ intermediário em relação aos valores observados para o cluster modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$. Caso o produto da síntese fosse constituído por um oligômero de cadeia aberta, esperaria-se observar um desdobramento nos sinais da pirazina, em função dos ligantes em ponte e dos ligantes terminais. O fato de observar-se apenas um singlete reflete a coordenação em ponte da pirazina, o que torna seus prótons equivalentes.

6.3 Espectroscopia Eletrônica UV-visível

6.3.1 Espectro Eletrônico do Monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

No espectro eletrônico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$, observa-se bandas em 387 nm e 556 nm que apresentam respectivamente $\epsilon = 1500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ e $2765 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Tanto os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ quanto de ϵ são compatíveis com os valores da literatura.^{46b}

É importante comentar sobre o deslocamento dramático da banda IC, característico de clusters contendo um ligante CO. Tipicamente, esta banda aparece ao redor de 900 nm para clusters com carga formal zero. O grande deslocamento hipsocrômico (556 nm) é atribuído à interação de retrodoação que existe entre o centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e o ligante CO, que torna a unidade

central deficiente em elétrons e portanto acarreta uma estabilização de seus níveis $d\pi$, gerando o deslocamento observado.

6.3.2 Espectro Eletrônico do Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$

A Figura 61 traz o espectro eletrônico do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$; traz também o espectro do precursor para efeito de comparação. Na Tabela 20 são apresentados os dados de $\lambda_{\text{máx}}$ e ϵ deste oligômero, do complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$ e também alguns dados reportados na literatura para complexos correlatos.

Figura 61. Espectros eletrônicos do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ e do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em metanol e acetonitrila respectivamente.

Tabela 20. Valores de $\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ e $\epsilon \times 10^{-4} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ observados para o hexâmero e para complexos correlatos.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	462 – TCCL	2,58
	611 – IC	2,81
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]^a$	405 – TCCL	1,00
	591 – IC	0,63
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\{(\text{pz})\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_2^b$	458 – TCCL	0,63
	630 – IC	0,62 ^c
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\{(\text{pz})\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_3](\text{PF}_6)_4^d$	420 – TCCL	-
	716 – IC	1,26

^a Observou-se valores de 406 nm e 593 nm para as transições TCCL e IC deste cluster na referência 46b. ^b Dados da referência 46b; ^c na referência original o valor de ϵ para o trîmero foi calculado para cada unidade de cluster; ^d dados da referência 47.

O espectro eletrônico do hexâmero apresenta o perfil típico observado para clusters nos quais há uma molécula de CO coordenada, ou seja, a banda atribuída às transições IC que tipicamente é observada ao redor de 900 nm em clusters reduzidos, no hexâmero aparece com $\lambda_{\text{máx}} = 611$ nm; o efeito do ligante CO sobre os níveis eletrônicos da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ foi comentado no item 6.2.2. Já em comparação com o monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$, tanto as transições IC quanto a transição TCCL cluster $\rightarrow$ pirazina aparecem deslocadas para o vermelho.

Em termos das transições TCCL, conforme foi comentado anteriormente, o deslocamento batocrômico é característico de estruturas estendidas nas quais os clusters encontram-se ligados em ponte por ligantes piridínicos π -conjugados (observar na Tabela 20 as variações desta banda para os oligômeros compostos por três e quatro unidades de cluster). Porém, o fato da energia da transição IC também ser significativamente afetada reflete uma forte comunicação eletrônica inter-clusters promovida pela ponte.^{xiv} Esta interação possivelmente aumenta a deslocalização eletrônica sobre toda a molécula, influenciando não só os níveis π^* da ponte, mas também desestabilizando os níveis eletrônicos das unidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

6.4 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho e de Raman Ressonante

Os resultados obtidos através de medidas de espectroscopia vibracional de infravermelho e de Raman ressonante são mostrados na Figura 62. A Tabela 21 traz as atribuições tentativas dos principais picos observados; estas atribuições foram feitas por comparação com os ligantes livres e com os clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.^{34, 43, 113}

As vibrações da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ ativas no infravermelho aparecem em regiões abaixo de 400 cm^{-1} , portanto estão fora da faixa estudada. Dos modos vibracionais do íon acetato ativos no infra-vermelho observa-se onze,¹¹⁴ característicos dos clusters trigonais. Observa-se também uma série de vibrações atribuídas ao ligante pirazina, com frequências compatíveis àquelas observadas para clusters análogos³⁴.

A vibração de maior interesse para a caracterização deste hexâmero é o estiramento da molécula de CO. Esta vibração foi observada em 1952 cm^{-1} , frequência característica e deslocada em relação ao pico observado no monômero. É importante destacar o fato

^{xiv} Praticamente todos os dados de espectroscopia eletrônica apresentados nos itens anteriores desta Tese mostram que, em sistemas onde o acoplamento eletrônico inter-unidades é fraco, a banda IC não sofre deslocamentos significativos mediante a coordenação em ponte de outro complexo metálico.

de que caso a molécula não fosse simétrica, ou seja, se a molécula fosse um oligômero de cadeia aberta, existiriam dois tipos de unidade $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]$: uma na qual o cluster está ligado em ponte e outra na qual o cluster está em posição terminal. Neste caso, esperaria-se observar um desdobramento no pico atribuído ao estiramento do CO, refletindo a assimetria da molécula.¹¹⁴ Este fato não foi observado, de modo que o espectro de infravermelho fornece mais uma evidência em favor da estrutura proposta para o hexâmero.

Figura 62. Espectros de infravermelho (topo) e Raman (abaixo) do hexâmero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)(CO)]_6$ obtidos a partir de pastilha de KBr e do sólido, respectivamente.

Tabela 21. Atribuições tentativas das frequências observadas para o hexímero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)(CO)]_6$

IR - frequência / cm^{-1}	Raman - frequência / cm^{-1}	atribuição
2958 sh		v (CH) Ac
2928 w		v (CH) Ac
2855 w		v (CH) Ac
^a 1951 s		v CO
1604 s	1603 s	v (anel) pz
1568 s		v (COO) Ac
1520 sh		v (anel) pz
1485 w		v (anel) pz
1423 s		v (COO) Ac
1348 m		δ (CH ₃) Ac
	1226 s	δ (CH anel) pz
1161 vw		v (anel) pz
1119w		δ (CH anel) pz
1043 w		δ (CH anel) pz / ρ (CH ₃) Ac
1034 w		ρ (CH ₃) Ac
	1036 m	v (resp. anel) pz
953 w		v (CC) Ac / π (CH anel) pz
814 w		π (CH anel) pz
	779 m	δ (CH anel) pz
687 m		δ (anel) pz
	667 s	δ (OCO) Ac
623 w		π (COO) Ac
	477 w	v(Ru-OCO)
	301 m	$\delta[Ru_3O]$

^a este pico foi observado em 1977 cm^{-1} e em 1942 cm^{-1} para os monômero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CH_3OH)_2(CO)]$ e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)_2(CO)]$ respectivamente.

ν - estiramento; δ - deformação do ângulo no plano; π - deformação do ângulo fora do plano; ρ - rocking; s – forte; m – média; w - fraca

No caso da espectroscopia Raman, utilizou-se um laser para excitação com comprimento de onda de 632.8 nm, ou seja, o experimento foi feito em condição de ressonância pois excitou-se a banda atribuída às transições internas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$; nestas condições e, levando-se em consideração o comportamento observado para o cluster monomérico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$,^{34, 43} esperava-se observar as vibrações atribuídas ao esqueleto central de cada unidade.

De fato observa-se três vibrações em 301 cm^{-1} , 477 cm^{-1} e 667 cm^{-1} atribuídas tentativamente à modos vibracionais do esqueleto central e dos íons acetatos. Porém observa-se picos atribuídos aos modos vibracionais da pirazina, mostrando que há uma mistura considerável dos orbitais da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e do ligante de ponte.

Outro aspecto a ser discutido diz respeito ao fato de que não há coincidência total entre os espectros de infra-vermelho e de Raman. Neste tipo de sistema, demonstrou-se que os modos vibracionais intensificados são os modos totalmente simétricos; uma vez que os modos ativos no infra-vermelho são anti-simétricos, a não coincidência entre os espectros sugere que a molécula em estudo possui um centro de inversão e portanto é simétrica.

6.5 Voltamogramas Cíclicos do Hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$

Os voltamogramas cíclicos do hexâmero são mostrados na Figura 63. A

Tabela 22 traz os valores de $E_{1/2}$ obtidos para o hexâmero e para o complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{pz})_2]$.

Tabela 22. Valores de $E_{1/2}$ e atribuições tentativas dos processos redox do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$, representados por $[\text{Ru}_3\text{O}]^n$

	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]_6^a$
$[\text{Ru}_3\text{O}]^{-7/-6}$	-1,03	-1,06
$[\text{Ru}_3\text{O}]^{-6/-4}$	-0,58	*
$[\text{Ru}_3\text{O}]^{-4/-2}$	-0,45	-0,42
$[\text{Ru}_3\text{O}]^{-2/0}$	-0,31	*
$[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/+6}$	0,91	0,93
$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+6/+12}$	1,58	1,60

^a dados da referência 46b para os processos monoelétrônicos $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0/1/2}$

Figura 63. Voltamogramas cíclicos do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtido a partir de solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4) em três velocidades de varredura. O detalhe a direita mostra uma expansão dos processos de redução.

Os processos representados por $[\text{Ru}_3\text{O}]^n$ correspondem aos processos redox das unidades de cluster componentes do hexâmero. Para a molécula neutra, os íons Ru de cada unidade apresentam os estados formais de oxidação $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$. Os processos de oxidação correspondem à retirada de um elétron de cada uma das unidade, que passam a apresentar carga formal $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ sucessivamente. No processo de redução ocorre a

adição de elétrons nas unidades, entretanto esta adição aparentemente acontece em etapas graças à comunicação eletrônica inter-unidades.

Observa-se apenas uma onda associada a cada processo de oxidação do complexo, mostrando que em estados de oxidação altos não há interação significativa entre as unidades de cluster.

Já os processos redutivos apresentam um comportamento diferente. Ocorre um desdobramento na primeira onda de redução em três ondas reversíveis com intensidade relativa aparente de 1:1:1 (Tabela 22); este fato sugere que a primeira redução do hexâmero ocorre em etapas bieletrônicas. A medida que a varredura avança em sentido catódico, observa-se uma última onda reversível em $-1,06$ V, com intensidade inferior àquela observada para o conjunto de três ondas descritas acima (ver detalhe da Figura 63). É conhecido que, para oligômeros de clusters trinucleares de rutênio ligados em ponte por ligantes como a pirazina, ocorre uma forte comunicação eletrônica interunidades a medida que aumenta o conteúdo eletrônico do centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$.^{46-48, 50} O desdobramento observado nas ondas de redução do hexâmero mostra este comportamento. Possivelmente, no segundo processo redutivo a comunicação torna-se tão acentuada que causa um aumento no valor de $\Delta E_{1/2}$ associado à adição de mais um elétron ao hexâmero, fazendo com que os processos que sucedem a onda em $-1,06$ V ocorram fora da faixa de potenciais de trabalho do solvente utilizado.

Este comportamento pode ser explicado ainda levando-se em consideração o diagrama de orbitais moleculares apresentado na Figura 4; ao longo dos processos de redução, os elétrons são adicionados em orbitais $d\pi$ antiligantes que contem contribuição ou tem energia próxima ao orbital π^* do ligante de ponte. Portanto, o forte acoplamento eletrônico inter-unidades acontece em função da mistura $d\pi^*[\text{Ru}_3\text{O}] - \pi^*$ ligante de ponte.

Em 46b Meyer já havia observado este comportamento para o trímero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})\{(\text{pz})\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$. Essa mistura orbital geraria um novo conjunto de níveis eletrônicos com energia bastante próxima e, embora os valores de $\Delta E_{1/2}$ observados para os processos redutivos do trímero ainda fossem relativamente (da ordem de 20 mV) Meyer sugere que o comportamento observado sinaliza o início da condução eletrônica em banda em uma espécie química discreta. Obviamente, em oligômeros com um número suficiente de subunidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$ ligadas em ponte e com forte interação eletrônica, a diferença de energia entre os novos níveis seria ainda menor, gerando um ‘quase-contínuo’ e promovendo de fato a propriedade de condução eletrônica em banda intramolecular. Esta

descrição, levando-se em conta também o comportamento espectroeletroquímico que será descrito no próximo item, pode ser estendida para o hexâmero em estudo, ao menos para a faixa de potenciais que vai de aproximadamente 0 V a -0,7 V.

6.6 Comportamento Espectroeletroquímico do Hexâmero

A Figura 64 mostra as mudanças espectrais observadas para o hexâmero, decorrentes dos processos oxidativos.

Figura 64. Espectros eletrônicos do hexâmero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)(CO)]_6$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de oxidação (solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

Observa-se ao longo do primeiro processo de oxidação o abaixamento da intensidade da banda TCCL e um deslocamento da banda IC de 611 nm para 638 nm. A oxidação das unidades implica em uma estabilização em todos os níveis da unidade $[Ru_3O]$ e promove um deslocamento hipsocrômico das bandas. O abaixamento da intensidade da banda TCCL reflete seu deslocamento para região de maior energia. Por outro lado, a banda IC sofre um deslocamento batocrômico, oposto ao esperado.

Existe a possibilidade de estar ocorrendo uma reação de substituição ao longo deste processo de oxidação, uma vez que a molécula de CO é lábil quando as unidades $[Ru_3O]$ apresentam estado de oxidação +1 e pode ser substituída por solventes coordenantes como a CH_3CN . Na escala de tempo da voltametria cíclica não se observou reação química acoplada ao primeiro processo de oxidação do hexâmero, porém os espectros obtidos no experimento de espectroeletroquímica não só mostram um deslocamento da banda IC para o vermelho como mostram também que os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ observados para o produto do segundo processo de oxidação (Figura 64 B) são muito similares aos valores observados para outros clusters (itens 3.5, 4.6 e 5.5) nos quais não há uma molécula de CO coordenada.

Ao longo do segundo processo de oxidação do hexâmero observa-se o desaparecimento da banda IC em 638 nm e o aparecimento de bandas em 577 nm e 799 nm. Este comportamento foi discutido nos demais itens que tratam de espectroeletroquímica nesta Tese e pode ser racionalizado em termos de deslocamentos das componentes da banda IC.

A Figura 65 traz os resultados obtidos para os processos de redução do hexâmero. Aplicando-se potenciais em uma faixa entre $-0,20 \text{ V}$ até $-0,60 \text{ V}$, que corresponde às etapas sucessivas de redução do hexâmero, observa-se um grande deslocamento para o vermelho da banda IC de 611 nm para 1194 nm, bem como o deslocamento da banda TCCL para 566 nm.

A redução implica na adição de elétrons nas unidades $[Ru_3O]$, promovendo uma desestabilização em seus níveis de energia, causando deslocamentos para região de menor energia tanto das transições internas quanto da banda de transferência de carga.

Figura 65. Espectros eletrônicos do hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de redução (solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

É muito interessante notar que a banda IC na região de baixa energia é bastante larga, aparentemente ‘resolvida’ em duas componentes também largas, estendendo-se por uma faixa de aproximadamente 800 nm (Figura 65 A). Conforme discutido no item anterior, o desdobramento nas ondas voltamétricas associadas à primeira redução do hexâmero reflete uma grande comunicação eletrônica inter-unidades promovida pela ponte pirazina. Esta interação possivelmente gera uma série de níveis com energia bastante próxima, que responderiam pelo alargamento observado para a banda IC. Esta observação, somando-se ao comportamento observado na voltametria cíclica, reflete a previsão feita em 46b de que, ao menos para uma determinada faixa de potenciais, o aumento na nuclearidade do oligômero (entendendo-se como núcleo uma unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$) promoveria o surgimento de um número suficiente de níveis eletrônicos bastante próximos, acarretando a propriedade de condução eletrônica similar à condução em bandas, em uma espécie química discreta.

Na Figura 65 B e C são mostradas as mudanças espectrais obtidas ao longo da aplicação de potenciais em uma faixa que compreende o último processo redutivo observado na voltametria cíclica e se estende até o limite da faixa de trabalho (-1,5 V) em acetonitrila. Entre -0,90 V e -1,10 V observa-se um decaimento na componente de menor energia da banda IC e um aumento de intensidade gerando uma nova banda em 743 nm, que pode ser atribuída à uma transição TCCL em função do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ observado (possivelmente do cluster para o ligante de ponte).

Embora não se tenha observado ondas em potenciais abaixo de -1,10 V no experimento de voltametria cíclica, os espectros eletrônicos continuam a variar até que se atinge o valor de -1,5 V. Ao longo desta última faixa de potenciais estudada, observa-se o decaimento da outra componente da banda IC e o surgimento de uma transição centrada em 638 nm. A análise destas observações pode ser comprometida devido à proximidade dos potenciais aplicados ao valor limite nestas condições de trabalho. Porém, com base em observações anteriores,^{36, 37} é sabido que o desaparecimento das bandas atribuídas às transições IC acompanhado de um grande deslocamento das transições TCCL, está relacionado à redução total da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$; nesta situação todos os níveis desta unidade estão preenchidos e não é mais possível a ocorrência das transições IC.

6.7 Conclusões Parciais

Os dados de caracterização, tanto espectroscópica quanto eletroquímica, fornecem uma série de evidências em favor da estrutura simétrica cíclica proposta para o hexâmero. Sua

obtenção ilustra o conceito de auto-organização, uma vez que a geometria da unidade de montagem, no caso um cluster trinuclear de rutênio, direciona a geometria do produto final.

O desenvolvimento de rotas para a obtenção deste tipo de estrutura polinuclear, além de constituir um desafio sintético, permite planejar propriedades interessantes do ponto de vista eletroquímico.

Para o hexâmero em particular, observou-se uma forte comunicação eletrônica inter-unidades, refletida nos desdobramentos observados nas ondas voltamétricas associadas aos processos redutivos da molécula. Em primeiro lugar verifica-se que há uma grande deslocalização eletrônica no oligômero, fato sugerido também pelos deslocamentos batocrômicos observados no espectro eletrônico da espécie neutra. Por outro lado, a forte interação promove um desdobramento em níveis associados à orbitais da ponte e da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, promovendo um grande alargamento nas bandas atribuídas às transições internas daquela unidade. Essas observações sugerem o início de um comportamento muito interessante de condução eletrônica em um conjunto de níveis com energias muito próximas, análogo à condução em bandas.

Por outro lado, o hexâmero constitui-se um protótipo para o desenvolvimento de novas estruturas nas quais pode-se estudar os efeitos da utilização de diferentes ligantes de ponte, uma eventual propriedade de reconhecimento molecular em função da cavidade interna ou ainda sua potencial aplicação em processos de transferência multieletrônica. Em termos de química supramolecular, o hexâmero em si pode ser considerado como uma unidade de montagem, uma vez que as seis moléculas de CO podem ser substituídas por novos ligantes terminais ou de ponte, visando o ancoramento de outras espécies químicas aos pontos de coordenação externos da estrutura.

Capítulo 7

7 O Dendrímero Inorgânico

Neste item será descrita uma proposta de síntese convergente para a obtenção de um dendrímero inorgânico baseado em clusters de rutênio. A estratégia consiste na reação do fragmento periférico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]$ com o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, originando o trímero precursor $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3$. Em seguida faz-se reagir o trímero em quantidade estequiométrica com o cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{pz})_3]$, obtendo-se o produto desejado.

Na construção deste oligômero, os clusters são considerados como unidades de montagem eletroativas portanto, o objetivo da caracterização dos novos compostos foi verificar seu comportamento eletroquímico através das técnicas de voltametria cíclica e espectroeletroquímica.

A obtenção do dendrímero inorgânico envolve a síntese de uma série de precursores monoméricos. Para o cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ em particular, verificou-se a possibilidade de aplicação direta da rota utilizada na síntese de seu análogo de piridina. Embora este complexo seja muito similar aos demais clusters conhecidos, ele é inédito e portanto foi realizada sua caracterização, bem como a de seus precursores, a fim de disponibilizar dados espectroscópicos e eletroquímicos para esta série de clusters.

7.1 Síntese

7.1.1 Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$

a) Síntese do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$

Em um balão de 500 ml fez-se reagir 5 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ (6 mmol) com 33,5 ml de 4-picolina em 200 ml de metanol, sob refluxo durante 5 minutos. Resfriou-se a solução até temperatura ambiente e adicionou-se 1 g de NH_4PF_6 dissolvido em 10 ml de metanol; o meio reacional foi reservado

em geladeira por uma noite. O precipitado foi isolado por filtração, seco sob vácuo ao ar e em dessecador contendo sílica-gel. Obteve-se 2,89 g de complexo. (η = 44%). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 1097.8) %C= 33,8 (32,8); %H = 3,8 (3,6) e %N = 4,0 (3,8).

b) Síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$

Em um balão de 250 ml dissolveu-se 2,5 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$ (2,2 mmol) em 115 ml de metanol; a solução foi resfriada com banho de gelo e mantida sob agitação durante a adição de 11,5 ml de solução aquosa 65% de N_2H_4 . Nesta etapa ocorreu a precipitação do cluster reduzido $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]$, que foi isolado por filtração, lavado com pequenas porções de água, metanol e éter etílico. Obteve-se 1,47 g de complexo (η = 70%. MM = 952,8).

O complexo obtido acima foi dissolvido em uma mistura de 70 ml de benzeno e 25 ml de metanol e a solução resultante foi desaerada por 20 min. Em seguida fez-se refluxo durante 5 horas sob fluxo de $\text{CO}_{(\text{g})}$ (gerado pela reação de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ com HCOOH). A solução foi rotoevaporada até aproximadamente 2/3 do volume inicial e deixada em geladeira por 2 horas. Obteve-se um sólido azul escuro que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 1,1 g de produto (η = 80%). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 887.7) %C = 31,3 (33,8); % H = 3,5 (3,6) e %N = 2,9 (3,1).

c) Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$

Em um balão de 250 ml dissolveu-se 1 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$ (1,1 mmol) em 100 ml de CH_2Cl_2 . Adicionou-se lentamente, sob agitação, 22 ml de uma solução 0,15 mol dm^3 de Br_2 em CH_2Cl_2 . Agitou-se a solução final por mais 10 minutos e rotoevaporou-se até secagem completa. O resíduo foi ressuspensionado em 5 ml de metanol e refluxado por 30 minutos. Adicionou-se cerca de 10 vezes de excesso de NH_4PF_6 dissolvido em metanol; a solução resultante foi rotoevaporada até secar e o resíduo foi ressuspensionado em volume mínimo de água. Obteve-se um sólido verde, que foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 1,05 g de

produto ($\eta = 94\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 1022,7) %C = 27,0 (28,2); %H = 3,3 (3,4) e %N = 2,6 (2,7).

7.1.2 Síntese do Dendrímero Inorgânico

a) Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$

A síntese deste tipo de cluster assimétrico é realizada segundo o procedimento descrito em 23. Em um balão de 50 ml fez-se reagir 550 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ (0,537 mmol) com 430 mg (5,37 mmol) de pirazina em 25 ml de CH_2Cl_2 durante 24 horas. A solução resultante foi rotoevaporada até secura; o resíduo foi ressuspendido em volume mínimo de CH_3CN e aplicado em uma coluna de alumina neutra de dimensões 2 cm por 10 cm. O produto foi isolado neste mesmo solvente como a fração principal. Obteve-se 370 mg de complexo ($\eta = 64\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 1084,8) %C = 31,1 (31,0); %H = 3,5 (3,3); %N = 5,6 (5,2).

b) Síntese do cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$

A síntese deste cluster simétrico foi realizada segundo uma adaptação do procedimento descrito em 34. Em um balão de 50 ml fez-se reagir 300 mg de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})]\text{CH}_3\text{COO}$ (0,381 mmol) com 1,16 g de pirazina (14,5 mmol) em 30 ml de metanol, sob refluxo e atmosfera inerte durante 10 min. A solução resultante foi rotoevaporada até secura, o resíduo foi ressuspendido em volume mínimo de CH_3CN e aplicado em uma coluna de alumina neutra de dimensões 2 cm por 10 cm. O cluster reduzido foi isolado neste mesmo solvente como a primeira fração; a solução foi rotoevaporada até secura. Obteve-se 128 mg de complexo ($\eta = 36\%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 913,7) %C = 30,7 (31,6); %H = 3,4 (3,5); %N = 8,9 (9,2).

c) Síntese do trímero $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})](\text{PF}_6)_3$

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 54 mg (0,0685 mmol) de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ com 148 mg (0,137 x mmol) de $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$ em uma mistura de 5 ml de metanol com 10 ml de CH_2Cl_2 durante 5 dias. Em seguida o meio reacional foi rotoevaporado até securo e o resíduo ressuspensionado em cerca de 10 ml de CH_2Cl_2 . A esta nova solução, adicionou-se lentamente uma solução $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ de Br_2 em CH_2Cl_2 a fim de oxidar o fragmento central e promover a saída do ligante CO. A reação foi acompanhada através de espectros eletrônicos e a adição de Br_2 foi interrompida quando não se observou mais mudanças espectrais. A solução resultante foi rotoevaporada até securo e ressuspensionada em CH_2Cl_2 três vezes consecutivas; o resíduo foi então ressuspensionado em CH_3OH contendo NaPF_6 e deixado em freezer por dois dias. Isolou-se por filtração um sólido verde que foi lavado com água e éter etílico e seco ao ar.

Por fim, o sólido isolado foi dissolvido em um pequeno volume de CH_2Cl_2 e aplicado em coluna cromatográfica de cerca de 1 cm de diâmetro por 15 cm de altura, empacotada com alumina neutra naquele mesmo solvente. A fração principal foi eluída em acetonitrila, rotoevaporada até secar, ressuspensionada em CH_2Cl_2 e precipitada em éter etílico. Obteve-se um sólido verde, que foi seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 105 mg de complexo ($\eta = 48 \%$). Os resultados de microanálise são dados a seguir (valores calculados entre parênteses): (MM = 3020.1) %C = 28,1 (27,5); %H = 3,2 (3,1) %N = 3,5 (3,7).

Em um balão de 50 ml fez-se reagir 80 mg do trímero $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})](\text{PF}_6)_3$ (0,026 mmol) com 7,7 mg (0,0085 mmol) de cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ em 15 ml de CH_2Cl_2 durante 5 dias. Após este período, adicionou-se lentamente uma solução $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ de Br_2 em CH_2Cl_2 a fim de oxidar o fragmento central; a reação foi acompanhada através de espectros eletrônicos e a adição de Br_2 foi interrompida quando não se observou mais mudanças espectrais. A solução resultante foi rotoevaporada até securo e ressuspensionada em CH_2Cl_2 três vezes consecutivas; o resíduo foi então ressuspensionado em CH_3OH contendo NaPF_6 e foi rotoevaporado até securo originando um material sólido, com exposição ao ar, aparentemente convertia-se em uma mistura de dois sólidos, um verde e um violeta.

Este resíduo foi ressuspensionado em volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado sobre uma coluna de alumina neutra de dimensões 1 cm por 10 cm, empacotada com o mesmo solvente.

Foram eluídas duas frações em misturas 20% CH_3CN : CH_2Cl_2 (verde) e CH_3OH puro (violeta) que foram identificadas, através de espectros eletrônicos, como o complexo na sua forma oxidada e reduzida respectivamente. Grande parte do material violeta ficou adsorvido no topo da coluna. Ao final do processo de purificação obteve-se cerca de 5 mg de oligômero em sua forma oxidada, o que corresponde a um rendimento de aproximadamente 6% (MM = 10022.8).

7.1.3 Discussão Sobre a Síntese do Dendrímero Inorgânico e de seus Precursores

A síntese de um dendrímero segue basicamente duas estratégias: na primeira delas, chamada *divergente*, a estrutura ‘cresce’ a partir do centro, ou seja, utiliza-se um complexo com pontos de coordenação livres ou uma molécula orgânica funcionalizada como centro de reação para a formação de novas ligações que conduzam a uma espécie ramificada. No caso da chamada síntese *convergente* as gerações que constituem a periferia do dendrímero são sintetizadas primeiro, para finalmente proceder-se a reação delas com a molécula que constitui o centro. Ou seja, a estrutura ‘cresce’ de fora para dentro.^{65, 115, 116}

No presente caso, em função da identidade dos ligantes periféricos coordenados aos clusters e portanto, das unidades de montagem disponíveis, propôs-se obter o dendrímero inorgânico a partir de uma estratégia de síntese convergente, que permite o controle do número de unidades de cluster constituintes de cada intermediário.

Os ligantes envolvidos podem ser lábeis como o metanol, ter natureza de grupo protetor como o CO ou ainda serem ligantes piridínicos terminais ou de ponte. Em relação aos últimos, o critério utilizado na escolha dos ligantes pirazina e 4-picolina foi sua influência nos potenciais redox dos processos eletroquímicos de cada unidade de cluster, uma vez que é conhecido a dependência dos valores de $E_{1/2}$ com o pKa dos ligantes coordenados à unidade central $[\text{Ru}_3\text{O}]$.³⁵ De fato, existe uma diferença acentuada nos valores de pKa dos ligantes pirazina (1,21) e 4-picolina (5,98), o que deve promover um desdobramento significativo nos valores de $E_{1/2}$ para cada tipo de fragmento presente no dendrímero inorgânico, de modo a permitir sua identificação através de experimentos de voltametria cíclica.⁵

Além do efeito mencionado acima, a utilização do ligante pirazina é bastante interessante pois ele é capaz de promover comunicação eletrônica entre as unidades de cluster ligadas em ponte. Apesar dessa vantagem, sua utilização implica basicamente em dois

problemas: em primeiro lugar, devido ao tipo de estrutura que se quer obter, o uso de um ligante de ponte relativamente pequeno como a pirazina pode introduzir sérias restrições em função de impedimento estérico. Por outro lado, sua coordenação à unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ implica na estabilização desta unidade no estado de oxidação 0 (graças ao maior poder π -receptor do ligante). De fato, tanto no caso do trímero como do dendrímero inorgânico as frações observadas na coluna puderam ser identificadas através do perfil dos espectros eletrônicos como os complexos na forma oxidada e reduzida. Esse fato contribui para a diminuição do rendimento de síntese de uma das frações puras. Particularmente no caso do dendrímero inorgânico, observou-se a interconversão das espécies no dois estado de oxidação tanto em solução quanto no estado sólido, o que previne a obtenção de valores razoáveis de análise elementar.

A Figura 66 mostra a estrutura idealizada do dendrímero inorgânico e ilustra também os precursores envolvidos nas duas primeira etapas da síntese convergente.

Figura 66. Estrutura proposta para o dendrímero inorgânico
 $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$ (Ru = cinza; O = vermelho; C = verde; N = azul; H = branco)

7.2 Ressonância Magnética Nuclear - Espectros de ^1H RMN dos Precursores Monoméricos

Conforme mencionado anteriormente, a fim de disponibilizar alguns dados espectroscópicos e eletroquímicos, foi realizada uma breve caracterização dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2\text{CO}]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$.

A atribuição dos sinais de ^1H RMN observados foi feita por comparação com os deslocamentos químicos dos ligantes livres e de clusters análogos. Estas atribuições são mostradas na Tabela 23.

Tabela 23. Deslocamentos Químicos δ de ^1H (ppm) dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, obtidos a partir de soluções $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ em CD_3CN ;

	H α	H β	CH $_3$ 4-pic	CH $_3$ Ac (a)	CH $_3$ Ac (b)
4-pic livre ^a	8,37	6,98	2,29	*	*
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$	0,18	5,98	2,84	4,50	
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2\text{CO}]$	8,98	7,83	2,85	1,79	2,06
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$	-1,51	4,92	2,29	6,28	4,66

^a Dados da coleção SADTLER RESEARCH LABORATORIES

De maneira geral observa-se que a série de clusters com o ligante 4-picolina tem os valores de δ comparáveis aos observados para os demais clusters trinucleares e o perfil do espectro dos clusters oxidados é ditado pela anisotropia paramagnética da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (as discussões sobre este efeito apresentadas em outros itens desta Tese são aplicáveis também a esta série de clusters).

Observa-se também que, no caso do cluster reduzido $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$ (que é diamagnético) os valores de δ dos prótons dos anéis piridínicos são comparáveis com aqueles observados no ligante livre.

Um aspecto interessante diz respeito ao fato de que, no cluster simétrico onde o ligante terminal é piridina observa-se deslocamento para campo mais alto do sinal do próton H γ em relação ao ligante livre. No caso do cluster com ligante 4-picolina, onde o próton H γ é substituído por uma metila, observa-se um deslocamento do sinal da metila para campo mais

baixo em relação ao ligante livre, tendência oposta àquela observada para o ligante piridina. Esta alternância no sentido dos deslocamentos já havia sido observada anteriormente em uma série de clusters de cromo¹¹⁷ e foi considerada como uma manifestação do mecanismo de contato de Fermi de interação paramagnética.⁸¹ Segundo este mecanismo o elétron desemparelhado alinha-se com o elétron mais próximo no espaço, ‘polarizando-o’ (esta interação também é chamada de polarização de spin). Esta polarização se propaga através das ligações, portanto a introdução de uma ligação a mais, como é o caso da substituição de um próton por uma metila, implica em uma alternância no sentido do deslocamento observado.

7.3 Espectroscopia UV-visível

7.3.1 Espectros Eletrônicos do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ e seus Precursores

Os dados de $\lambda_{\text{máx}}$ e de ϵ obtidos para os clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e de ϵ obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em CH_3CN dos clusters de 4-picolina.

	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\epsilon \times 10^{-4} / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_3]\text{PF}_6$	691	0,48
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{CO})]$	585	0,40
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$	693	0,33

Para toda a série de clusters os valores observados são comparáveis aos valores observados para os clusters análogos de piridina.²³ No caso dos clusters com carga formal +1 as transições TCCL foram observadas como ombros na região de 300 nm e 400 nm e a banda larga ao redor de 690 nm é atribuída às transições internas na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

No caso do cluster assimétrico com uma molécula de CO coordenada, a banda atribuída às transições internas aparece em 585 nm, bastante deslocada para o azul em relação ao valor de aproximadamente 900 nm observado para clusters reduzidos com ligantes piridínicos. Este deslocamento se explica através da forte retrodoação entre a molécula de CO e o íon metálico que estabiliza os níveis da unidade central.

7.3.2 Espectros Eletrônicos do Dendrímero Inorgânico e de seus Precursores

A Figura 67 traz os espectros eletrônicos do trímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3$ e do dendrímero inorgânico $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$. A Tabela 25 traz os dados espectrosópicos obtidos a partir dos espectros.

Figura 67. Espectros eletrônicos do trímero e dendrímero obtidos a partir de soluções $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila e dicloroetano respectivamente.

Tabela 25. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e ε obtidos a partir dos espectros eletrônicos do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$, do trímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3$ e do dendrímero inorgânico $\{\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$

	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\varepsilon \times 10^{-4} / \text{mol dm}^{-3} \text{cm}^{-1}$
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$	300 / 400 – TCCL	ombro
	693 – IC	0,42
$^a[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})]^{+3}$	419 – TCCL	2,52
	703 – IC	2,19
$^b\{\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$	426 – TCCL	
	715 – IC	

^a Dados obtidos em solução de acetonitrila; ^b dados obtidos em dicloroetano.

O perfil dos espectros do trímero e do dendrímero inorgânico é comparável àquele observado para o monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$. O que é importante salientar são os deslocamentos batocrômicos observados para as bandas TCCL e IC nos oligômeros.

Conforme discutido anteriormente no item 6.3.2, o deslocamento batocrômico é característico de estruturas estendidas nas quais os clusters encontram-se ligados em ponte por ligantes piridínicos π -conjugados. Porém, o fato da energia da transição IC também ser significativamente afetada reflete a comunicação eletrônica inter-clusters promovida pela ponte. Tendo em vista os dados de literatura e os apresentados ao longo desta Tese pode-se sugerir que a magnitude dos deslocamentos observados para a banda IC reflete o aumento na nuclearidade da molécula.

7.4 Voltamogramas Cíclicos

7.4.1 Voltamogramas Cíclicos do Cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ e de seus Precursores

Os dados obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos desta série de complexos são mostrados na Tabela 26. Para efeito de comparação são mostrados também os valores de $E_{1/2}$ para os processos correspondentes nos cluster com ligante terminal piridina.²³

Tabela 26. Valores de $E_{1/2}$ para os processos redox dos clusters de picolina, representados por $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')]\text{PF}_6$

	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/+1}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/+2}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{+2/+3}$
$[\text{Ru}(4\text{-pic})_3]^+$	-1,19	0,11	1,15	2,02
$[\text{Ru}(\text{py})_3]^+$	-1,08	0,19	1,21	2,17
$[\text{Ru}(4\text{-pic})_2(\text{CO})]^0$	-0,86	0,65	1,27	*
$[\text{Ru}(\text{py})_2(\text{CO})]^0$	-0,64	0,86	1,50	*
$[\text{Ru}(4\text{-pic})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	-1,09	0,19	1,22	*
^a $[\text{Ru}(\text{py})_2(\text{MeOH})]^+$	-1,02	0,22	1,28	2,19

Observa-se ao menos três pares de ondas quasi-reversíveis para cada complexo, com valores de ΔE variando de 60 mV até 100 mV para velocidades de 50 mV/s e 200 mV/s respectivamente.

Pode-se observar que para todos os processos redox da série de clusters com ligante 4-picolina os potenciais apresentam deslocamento para valores mais negativos em relação aos clusters com ligante piridina. Este fato reflete o maior poder σ -doador do ligante 4-picolina em relação a piridina, que passa a estabilizar cargas mais altas, facilitando assim os processos de oxidação. É interessante observar os grandes deslocamentos de $E_{1/2}$ para os clusters que contem uma molécula de CO coordenada. Em função da retrodoação deste ligante com o íon metálico, que acarreta uma remoção de densidade eletrônica da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, os potenciais apresentam grandes deslocamentos para valores mais positivos.

7.4.2 Voltamogramas Cíclicos do Dendrímero Inorgânico e de seus Precursores

A Figura 68 e a Figura 69 mostram os resultados de voltametria cíclica obtidos a partir de soluções dos oligômeros $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)\}_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)](PF_6)_3$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)]_2Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)\}_3[Ru_3O(CH_3COO)_6](PF_6)_{10}$. Em seguida são mostrados os valores de $E_{1/2}$ obtidos a partir dos voltamogramas destes últimos complexos e dos precursores monoméricos. É importante fazer uma ressalva em relação aos valores de $E_{1/2}$ que, particularmente para os oligômeros, podem ser considerados como valores aproximados uma vez que as ondas voltamétricas são largas e apenas parcialmente resolvidas.

Figura 68. Voltamogramas cíclicos do trímero $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)\}_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)](PF_6)_3$ obtidos a partir de solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$) em três velocidades de varredura. O detalhe a direita mostra as etapas envolvidas no último processo de redução.

Figura 69. Voltamograma cíclico do dendrímico inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\}_2[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})]_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PF}_6)_{10}]$ obtido a partir de solução $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em dicloroetano ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAPF₆). Abaixo é mostrada uma sobreposição dos voltamogramas do trímero e do dendrímico.

Tabela 27. Valores de $E_{1/2}$ observados para os processos redox do dendrímero inorgânico $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)]_2Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)\}_3[Ru_3O(CH_3COO)_6](PF_6)_{10}$ e do trímero $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)]_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)\}(PF_6)_3$; para efeito de comparação são mostrados também os valores de $E_{1/2}$ dos clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)]PF_6$ e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)_3]$

$[Ru_3O]^{0/1}$				$[Ru_3O]^{1/2}$		
dendrímero	2° geração	1° geração	núcleo	2° geração	1° geração	núcleo
	0,19	0,38	-0,14	1,31	1,50	1,03
trímero	$[Ru_3O](4-pic)_2(pz)$	$[Ru_3O](pz)_2(CH_3OH)$		$[Ru_3O](4-pic)_2(pz)$	$[Ru_3O](pz)_2(CH_3OH)$	
	0,24	0,43		1,28	1,41	
$[Ru_3O](4-pic)_2(pz)]^+$	0,20			1,22		
$^a[Ru_3O](pz)_3$		0,32			1,32	

^a Dados da referência 36.

No caso do trímero, observa-se dois pares de ondas quasi-reversíveis, sendo que cada uma delas apresenta-se alargada e desdobrada em dois picos. Este perfil é consistente com a estrutura polinuclear do trímero mostrando que, conforme o planejado, é possível realizar a distinção das ‘gerações’ de cluster a medida que a estrutura é estendida.

Na região entre -0,4 V e -1,3 V (detalhe da Figura 68), observa-se uma série de ondas sucessivas de baixa intensidade; este fato mostra que a segunda redução dos centros $[Ru_3O]$ ocorre em etapas, refletindo o aumento na comunicação inter-unidades com o aumento no conteúdo eletrônico da molécula.

Através da intensidade relativa das ondas e das medidas de espectroeletroquímica (item 7.5) foi possível atribuir os processos redox observados na voltametria. Os valores de $E_{1/2}$ associados à unidade periférica $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)]$ do trímero apresentam-se deslocados para valores mais positivos se comparados com aqueles observados para o cluster monomérico $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)]PF_6$ (ver tabela). Este fato indica que as ligações em ponte promovem uma estabilização nos níveis eletrônicos das unidades $[Ru_3O]$ periféricas, facilitando assim os processos de redução e dificultando a oxidação. Por outro lado, não é possível fazer este tipo de análise para o centro $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)_2(H_2O)]$ do trímero já que este não é comparável ao complexo modelo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pz)_3]$ em função da molécula de solvente coordenada.

Para o dendrímero inorgânico (Figura 69) observa-se também um desdobramento claro nas ondas de cada processo redox sendo possível, através das intensidades relativas, atribuir cada onda ao núcleo, à segunda e à primeira geração do dendrímero respectivamente. Essa observação confirma mais uma vez que é possível, através da voltametria cíclica, realizar a distinção das ‘gerações’ de cluster a medida que a estrutura é estendida. O primeiro conjunto de três ondas corresponde ao processo $[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/1}$ para cada unidade de cluster e o segundo conjunto corresponde ao processo de oxidação $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1/2}$.

A comparação entre os valores de $E_{1/2}$ observados para o dendrímero inorgânico e aqueles observados para os complexos modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]$ permite algumas conclusões interessantes (Tabela 27). De modo geral espera-se que os clusters que constituem o núcleo e a primeira geração do dendrímero inorgânico sejam mais difíceis de oxidar dos que aqueles que constituem a segunda geração, em função do maior poder σ -doador do ligante 4-picolina em relação à pirazina. Além disso, segundo o efeito observado no trímero, a coordenação em ponte dos vários fragmentos ao cluster central deve estabilizar os níveis eletrônicos das unidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$ periféricas promovendo uma tendência geral de deslocamentos para potenciais mais positivos.

Contudo, observa-se que o núcleo do oligômero é a unidade com os menores potenciais de oxidação. Presumivelmente ocorre uma remoção de densidade eletrônica das unidades que constituem a primeira e a segunda geração do dendrímero inorgânico pelo núcleo; desta forma a unidade central teria seus níveis d_π desestabilizados e as demais unidades sofreriam o efeito contrário, fato responsável pelas variações de $E_{1/2}$ observadas em relação aos complexos modelo.

É interessante notar que, embora a pirazina promova comunicação eletrônica inter-unidades, estas unidades não perdem sua identidade no dendrímero inorgânico portanto, não há o que se poderia chamar de gradiente de potencial ao longo da estrutura, já que as unidades periféricas oxidam-se antes da primeira geração.

Como um último comentário pode-se observar que, em uma estrutura polinuclear como a proposta para o dendrímero inorgânico, a oxidação sucessiva das diferentes gerações podem ser afetadas também por efeitos eletrostáticos, contribuindo para os deslocamentos observados para valores mais positivos de $E_{1/2}$.

Neste ponto da discussão talvez seja interessante fazer uma comparação entre os resultados obtidos para o dendrímero inorgânico e para o hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{pz})]_6$. No primeiro caso, embora os deslocamentos batocrômicos observados para as bandas de absorção reflitam uma certa comunicação eletrônica, os dados

de voltametria cíclica mostram, bem como o comportamento espectroeletroquímico que será discutido no próximo item, que o dendrímero inorgânico comporta-se como um sistema polinuclear com interações intramoleculares fracas, e portanto deve ser descrito como uma estrutura localizada. No caso do hexâmero prevalece o efeito de deslocalização eletrônica na molécula, conforme atestado pelos deslocamentos de $E_{1/2}$ em relação aos valores observados para o complexo modelo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_2(\text{CO})]$ e pelo alargamento da banda IC no caso do oligômero com carga formal -6 (ver itens 6.5 e 6.6).

Finalmente procurou-se verificar a possibilidade de eletroadsorver o dendrímero inorgânico na superfície de um eletrodo de platina; o resultado é mostrado na Figura 70. O filme foi obtido após cerca de 15 varreduras sucessivas de solução do dendrímero a $20 \text{ mV} / \text{s}$. Em seguida o eletrodo e a cela eletroquímica foram lavados com DCE e uma nova varredura foi efetuada em solução de eletrólito suporte. O perfil do voltamograma assim obtido é consistente com o de um filme, apresentando valor de $E_{1/2} = 1,23 \text{ V}$. Quanto a estabilidade do filme, após alguns ciclos ocorre sua dissolução em DCE; este fato era esperado e, para uma possível aplicação do mesmo é necessário realizar experimentos em meio aquoso.

Figura 70. Voltamogramas cíclicos sucessivos a $20 \text{ mV} / \text{s}$ de uma solução $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de dendrímero (esquerda); voltamograma cíclico do filme em solução de eletrólito suporte (direita)

7.5 Comportamento Espectroeletróquímico do Trímero e do Dendrímero Inorgânico

7.5.1 $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)\}_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)](PF_6)_3$

A série de figuras a seguir mostra os resultados obtidos para o trímero $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)\}_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)](PF_6)_3$ através de medidas de espectroeletróquímica. O comportamento observado será discutido brevemente, pois pode ser interpretado segundo os argumentos apresentados nos itens 3.5, 4.6 e 5.5 desta Tese.

Embora ocorra desdobramento nas ondas observadas na voltametria cíclica, os valores de $E_{1/2}$ são bastante próximos fato que, em certa medida, dificulta a observação isolada dos processos redox para as unidades de cluster periféricas e central. Tendo isto em mente, procurou-se fazer uma seleção cuidadosa dos espectros, levando-se em consideração os pontos isobésticos (assinalados nas figuras) observados ao longo da variação do potencial aplicado. Este procedimento permitiu separar em dois processos as ondas correspondentes à oxidação (Figura 71 e Figura 72) e à primeira redução (Figura 73 e Figura 74) e em três processos a onda correspondente à segunda redução do trímero (Figura 75). Os dados são mostrados a seguir.

Figura 71. Espectros eletrônicos do trímero $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)\}_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)](PF_6)_3$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de oxidação das unidades periféricas (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

O processo de oxidação de clusters (Figura 71) implica em uma diminuição na intensidade da banda IC, que se desbobra em duas com máximos ao redor de 550 e 750 nm; esse comportamento explica-se em função da estabilização desigual nos níveis da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ promovendo deslocamentos das componentes da banda IC tanto para região de maior quanto de menor energia. Esta estabilização também promove um deslocamento para região de maior energia da banda de transferência de carga TCCL, refletido no decaimento da banda em 423 nm e surgimento de um ombro ao redor 310 nm.

A Figura 72 mostra o fim do processo, com a oxidação do fragmento central $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})]$.

Figura 72. Espectros eletrônicos do trímero $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})\}_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de oxidação da unidade central (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAClO_4).

A Figura 73 e a Figura 74 mostram os processos consecutivos de redução das unidades periféricas $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]$ e da unidade central $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})]$ respectivamente.

Neste processo ocorre a adição de um elétron em cada unidade de cluster, acarretando uma desestabilização nos níveis eletrônicos dos centros $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Em função disto, ocorre um deslocamento batocrômico tanto da banda IC como das bandas TCCL.

Figura 73. Espectros eletrônicos do trímero $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)\}(PF_6)_3$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de redução da unidade central (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

Figura 74. Espectros eletrônicos do trímero $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)\}(PF_6)_3$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de redução das unidades periféricas (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

Por fim, a última redução do trímero (Figura 75) ocorre em três etapas consecutivas, refletindo um aumento na comunicação eletrônica entre as unidades de clusters a medida que se aumenta o conteúdo eletrônico dos centros $[Ru_3O]$. A adição do segundo elétron causa uma desestabilização ainda maior nos níveis destes centros promovendo deslocamentos adicionais das bandas IC e TCCL para regiões de menor energia.

Figura 75. Espectros eletrônicos do trímero $[\{Ru_3O(CH_3COO)_6(4-pic)_2(pz)_2Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)\}(PF_6)_3]$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao último processo de redução observado (solução $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em acetonitrila, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $TEAClO_4$).

Dois aspectos devem ser comentados sobre o último processo de redução. Em primeiro lugar é interessante o desdobramento que ocorre na banda ao redor de 560 nm, originando as bandas em 500 nm e 610 nm que foram atribuídas à transições TCCL; este comportamento é coerente com aquele observado para os demais complexos apresentados nesta Tese, ligados em ponte por ligantes π -conjugados. Conforme discutido anteriormente, nestes casos em que o ligante promove alguma comunicação eletrônica inter-unidades, ainda que esta interação seja fraca, observa-se um deslocamento batocrômico da transição TCCL $\rightarrow$ ponte.

Por outro lado, em contraste com o comportamento observado para o hexâmero (confrontar a Figura 65 (A) com a Figura 75), não ocorre um grande alargamento na banda IC ao longo dos processos de redução correspondentes ao par $[Ru_3O]^{0/-1}$. Ao contrário, esta banda apresenta o mesmo perfil observado para clusters monoméricos.²¹ Este comportamento ilustra a descrição de deslocalização eletrônica proposta para o hexâmero, em contraposição

com o comportamento ‘localizado’ observado para os dois tipos de unidades de cluster componentes do trímero, cujas bandas IC certamente aparecem somadas no espectro.

7.5.2 $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$

As figuras a seguir mostram os resultados obtidos para o dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$, através de medidas de espectroeletróquímica. Conforme mencionado anteriormente, procurou-se separar os processos redox correspondentes a cada geração do dendrímero inorgânico através dos pontos isobésticos observados na série de espectros. Segundo este procedimento foi possível separar o processo de redução em três etapas distintas (Figura 77). Infelizmente, a pouca quantidade de amostra limitou a obtenção de um bom resultado para o processo de oxidação. Para este último, não se conseguiu observar os processos sucessivos de oxidação a medida em que se aplicou potenciais cada vez mais positivos. Só foi possível observar uma resposta na cela eletroquímica fixando-se o potencial em 1,6 V, situação em que todas as unidades de cluster encontram-se oxidadas. Conforme mencionado acima, não foi possível repetir o experimento em virtude da pouca quantidade de material disponível. Sendo assim, na Figura 76 o resultado da oxidação é mostrado com o intuito de ilustrar o perfil do espectro correspondente à espécie totalmente oxidada.

Figura 76. Espectros eletrônicos do dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes ao processo de oxidação (solução $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em DCE, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAPF₆).

Figura 77. Espectros eletrônicos do dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PF}_6)_{10}$ obtidos em vários potenciais aplicados correspondentes aos processos de redução (solução $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em DCE, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAPF₆).

O comportamento observado pode ser interpretado segundo a mesma argumentação apresentada no item anterior. É importante ressaltar apenas o fato de que também este oligômero pode ser descrito como uma estrutura polinuclear na qual as unidades componentes mantêm sua identidade, conforme atestado pelo comportamento da banda IC ao longo do processo de redução.

7.6 Conclusões Parciais

O principal objetivo da apresentação dos dados de síntese e caracterização eletroquímica obtidos para o dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$, foi o de ilustrar a viabilidade de estruturas polinucleares baseadas em clusters de rutênio como unidades eletroativas.

Neste estágio inicial do trabalho, procurou-se associar os dados espectrocópicos e eletroquímicos à estrutura proposta para o dendrímero inorgânico (deslocamentos para o vermelho das bandas no espectro eletrônico e identificação dos processos redox atribuídos à cada geração do oligômero através da voltametria cíclica e da espectroeletroquímica).

Especificamente para o caso do dendrímero inorgânico no qual se usa pirazina, as técnicas de caracterização eletroquímicas parecem ser mais apropriadas, em função da interconversão observada entre as espécies oxidada e reduzida. A baixa solubilidade da espécie compromete a utilização de técnicas como o RMN. Obviamente, a caracterização apresentada aqui é incompleta e deverá ser ampliada à medida que ajustes no método de síntese permitam obter maiores quantidades de produto. Outras técnicas, como espectrometria de massa, poderão ser usadas na caracterização.

Em termos da série de clusters monoméricos de picolina, pode-se concluir que a aplicação direta da rota sintética utilizada para os clusters de piridina é viável. Embora esta conclusão pareça trivial, este roteiro de síntese de clusters assimétricos não é apropriado para casos nos quais os ligantes N-heterocíclicos coordenados ao centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$ apresentam valores de pKa muito inferiores ao da piridina. Neste caso é necessário a utilização do precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$.

Capítulo 8

8 Comentários Finais e Perspectivas

O estudo dos dímeros $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{P})\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ mostrou que neste tipo de sistema a comunicação interunidades é fraca e, sendo mediada pelo ligante P, sua magnitude depende da natureza eletrônica da ponte. Através da caracterização espectroscópica e eletroquímica desta série de complexos foi possível acumular um conjunto de dados que poderão servir como base para estudos futuros.

O aspecto mais interessante que surge da combinação dos clusters trinucleares de rutênio com complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{L})]$ é o fato do cluster funcionar como acceptor final da energia de excitação do cromóforo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]$. Em função dos resultados apresentados neste trabalho fica evidente que o fenômeno de supressão ocorre em uma escala de tempo bastante pequena (inferior a nanosegundos); portanto este tipo de complexo pode ser encarado como protagonista de reações rápidas de transferência de elétrons ou de energia fotoinduzidas. Ainda nesta linha, observou-se que o cluster suprime também a fotoisomerização do ligante BPE. De acordo com as características eletrônicas da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ este resultado vem confirmar o fato de que o cluster pode ser utilizado como uma unidade de montagem acceptora em sistemas supramoleculares por possuir níveis eletrônicos de baixa energia.

O estudo das propriedades fotofísicas do trímero $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{BPE})_2\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2](\text{PF}_6)_4$ é uma continuação direta do trabalho apresentado nesta Tese. Também se faz necessário aprofundar o estudo das reações de transferência fotoinduzidas pela técnica de “flash-photolysis”. Naturalmente, ao longo da execução deste trabalho surgiram novas idéias envolvendo complexos mistos. Dois exemplos são dados a seguir.

A primeira idéia envolve a obtenção de um tetrâmero no qual uma unidade central de cluster seria modificada com três cromóforos emissores como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{P})(\text{CN})]^+$ (Figura 78). Possivelmente este tipo de estrutura apresentaria o chamado efeito antena.

Figura 78. Estrutura de um complexo polinuclear baseado em um cluster trigonal que presumivelmente apresentará o efeito antena.

Por outro lado, conhecendo-se a capacidade dos clusters trinucleares de rutênio de suprimir a luminescência do núcleo porfirínico, é possível planejar uma estrutura na qual, pela ligação química entre uma unidade doadora D (complexo mononuclear de rutênio ou ferro), um cromóforo emissor E (porfirina) e um aceptor final A (cluster), promovem-se reações de transferência de energia e elétrons sucessivas e consequente separação de carga. Um esquema ilustrando esta idéia é mostrado na figura abaixo.

Figura 79. Representação esquemática das reações de transferência de elétrons fotoinduzidas em sistemas mistos.

Estas são apenas duas idéias entre inúmeras possibilidades de combinação entre clusters trinucleares de rutênio e cromóforos orgânicos ou inorgânicos. Em termos de química

supramolecular, certamente será possível elaborar combinações adequadas para a obtenção de, por exemplo, chaveadores moleculares.

Já as estruturas policlusters apresentadas neste trabalho, a saber o hexâmero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})(\text{CO})]_6$ e o dendrímero inorgânico $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})]_2\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})\}_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{PF}_6)_{10}$ constituem o primeiro passo no desenvolvimento de metodologias de síntese de oligômeros eletroativos baseados em cluster de rutênio. Os resultados apresentados mostraram que, em uma estrutura simétrica na qual o cluster encontra-se em ponte por um ligante pequeno e π -conjugado como a pirazina, a comunicação eletrônica interunidades é bastante pronunciada. Já em um oligômero assimétrico como o dendrímero as unidades de cluster mantem sua identidade, embora haja alguma comunicação interunidades a medida que o composto é reduzido. Este comportamento tem implicações bastante interessantes uma vez que permite a caracterização do material por uma técnica simples como a voltametria cíclica e permite ainda planejar o material de modo a criar um gradiente de potenciais redox ao longo da estrutura em função da escolha apropriada dos ligantes de ponte e terminais.

Uma vez que uma rota de síntese esteja definitivamente estabelecida, estas estruturas poderão apresentar propriedades interessantes; a reunião de dez monômeros em um dendrímero permite a passagem de até dez elétrons por onda voltamétrica, no caso de uma estrutura na qual o ligante de ponte isole eletronicamente os monômeros. Esse tipo de comportamento é importante pois, reações de transferência polieletrônica são observadas em sistemas biológicos, como no caso da redução tetraeletrônica de O_2 à H_2O na cadeia respiratória.

Além de protagonizar processos redox multieletrônicos, estruturas policlusters poderão ser utilizadas como modificadoras de eletrodos visando o estudo de dispositivos eletrocromáticos, uma vez que os clusters monoméricos apresentam também esta propriedade.

Referências Bibliográficas

- 1 J-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 89.
- 2 H. E. Toma, *Química Nova*, 1991, **14(3)**, 189.
- 3 J-M. Lehn, em *Supramolecular Chemistry*, VCH, 1995, pg. 3.
- 4 F. Scandola, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, M. T. Indelli, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1994, **82**, 191.
- 5 M. Venturi, A. Credi, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185-186**, 233.
- 6 R. P. Feynamn, *Eng. Sci*, 1960, **23**, 22.
- 7 a) P. T. Glink, J. F. Stoddart, *Pure & Appl. Chem.*, 1998, **70(2)**, 419; b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, F. J. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3348; c) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 445.
- 8 A. Livoreil, O. C. Dietrich-Buchecker, J-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9399.
- 9 F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4496.
- 10 a) P. Belser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. de Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 155; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 3; c) L. de Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **177**, 301.
- 11 H. E. Toma, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 307.
- 12 C. G. Garcia, J. F. de Lima, N. Y. M. Iha, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 219.
- 13 a) R. Ziessel, M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **178-180**, 1251; b) A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 331.
- 14 a) K. Araki, P. Losco, F. M. Engelmann, H. Winnischofer, H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 2001, **142**, 25; b) M. M. Toyama, M; Franco, L. H. Catalani, K. Araki, H. E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 1998, **118**, 11; c) B. Schlicke, P. Belser, L. de Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4207; d) D. J. Cárdenas, J-P. Collin, P. Gaviña, J-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, N. Armaroli, L. Flamigni, V. Vicinelli, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5481.

- 15 a) G. A. Neyhart, J. T. Hupp, J. C. Curtis, C. J. Timpson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3724; b) G. A. Neyhart, C. J. Timpson, W. D. Bates, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3730.
- 16 R. C. Rocha, H. E. Toma, *Inorg. Chem. Comm.*, 2001, **4**, 230.
- 17 V. Balzani, A. Credi, F. Marchioni, J. F. Stoddart, *Chem. Comm.*, 2001, 1860.
- 18 R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **170**, 31.
- 19 F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, N. Camaioni, V. Balzani, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 3199.
- 20 a) A. Archut, G. C. Azzellini, V. Balzani, L. de Cola, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12187; b) P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Mattersteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raimo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3951.
- 21 Toma H. E., Araki K., Alexiou A. D. P., Nikolaou S., Dovidauskas S., *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219-221**, 187.
- 22 A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1570.
- 23 J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, T. J. Meyer, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3342.
- 24 a) B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature*, 1965, **205**, 694; b) S. Uemura, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2565; c) M. Ardon, F. A. Cotton, Z. Dori, A. Fang, G. M. Reisner, M. Shaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5394; d) F. A. Cotton, M. W. Extine, L. R. Falvello, D. B. Lewis, C. A. Murillo, W. Schwotzer, M. Tomas, J. M. Troup, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3505.
- 25 Y. Sasaki, Y. Yoshida, A. Ohto, A. Tokiwa, T. Ito, H. Kobayashi, N. Uryu, I. Mogi, *Chem. Lett.*, 1993, 69.
- 26 Y. Sasaki, M. Suzuki, A. Nagasawa, A. Tokiwa, M. Edihara, T. Yamaguchi, C. Kabuto, T. Ochi, T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4903.
- 27 a) M. Abe, M. Tanaka, K. Umakoshi, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4146; b) M. Velayutham, C. S. Gopinath, S. Subramanian, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **249**, 71; c) H. Kobayashi, N. Uryû, I. Mogi, R. Miyamoto, Y. Ohba, M. Iwaizumi, Y. Sasaki, A. Ohto, M.

- Suwabe, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 3163; d) H. Kobayashi, N. Uryû, I. Mogi, R. Miyamoto, Y. Ohba, M. Iwaizumi, Y. Sasaki, A. Ohto, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2551; e) A. Ohto, Y. Sasaki, T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1245; f) Y. Sasaki, A. Nagasawa, A. Tokiwa-Yamamoto, T. Ito, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **212**, 175; g) Y. Sasaki, Y. Yoshida, A. Ohto, A. Tokiwa, T. Ito, H. Kobayashi, N. Uryû, I. Mogi, *Chem. Lett.*, 1993, 69. h) Y. Sasaki, A. Tokiwa, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 6341.
- 28 F. A. Cotton, J. G. Norman Jr, *Inorg. Chim. Acta*, 1972, **6**, 411.
- 29 a) M. Abe, Y. Sasaki, Y. Yamada, K. Tsukahara, S. Yano, T. Yamaguchi, M. Tominaga, I. Taniguchi, T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6724; b) K. Ota, H. Sasaki, T. Matsui, T. Hamaguchi, T. Ito, H. Kido, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4070; c) T. Yamaguchi, N. Imai, T. Ito, C. P. Kubiak, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2000, **73**, 1205.
- 30 C. J. Cunha, *Correlações Espectroscópicas e Eletroquímicas em Clusters Trigonais de Rutênio com Ligantes N-heterocíclicos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo: São Paulo, 1989.
- 31 C. Cipriano, *Estudo Espectroscópico e Eletroquímico de Clusters Polinucleares de Acetato de Rutênio*, Tese de Doutorado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo: São Paulo, 1989
- 32 A. D. P. Alexiou, *Síntese, Caracterização e Reatividade de Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio*, Tese de Doutorado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo: São Paulo, 1993.
- 33 S. Dovidauskas, *Química Supramolecular de Porfirino-Clusters*, Tese de Doutorado, Instituto de Química – Universidade de São Paulo: São Paulo, 2001.
- 34 H. E. Toma, C. Cipriano, *Monatsh. Chem.*, 1989, **120**, 815.
- 35 H. E. Toma, C. J. Cunha, C. Cipriano, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **154**, 63.
- 36 H. E. Toma, C. Cipriano, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **263**, 313.
- 37 H. E. Toma, C. J. Cunha, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1632.
- 38 K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2655.
- 39 S. Ye, H. Akutagawa, K. Uosaki, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.*, 1995, **34(18)**, 4527.

- 40 A. D. P. Alexiou, H. E. Toma, *J. Chem. Research (S)*, 1993, 464.
- 41 A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1271.
- 42 H. E. Toma, A. D. P. Alexiou, *Electrochim. Acta*, 1993, **38(7)**, 975.
- 43 H. E. Toma, P. S. Santos C. Cipriano, *Spec. Lett.*, 1988, **21**, 909.
- 44 H. E. Toma, F. M. Matsumoto, C. Cipriano, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **346**, 261.
- 45 H. E. Toma, M. A. L. Olive, *Polyhedron*, 1994, **13(18)**, 2647.
- 46 a) J. A. Baumann, D. J. Salmon, S. T. Wilson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1979, **18(9)**, 2472; b) J. A. Baumann, S. T. Wilson, D. J. Salmon, P. L. Hood, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101(11)**, 2916; c) S. T. Wilson, R. F. Bondurant, t. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97(8)**, 2285.
- 47 H. E. Toma, A. D. P. Alexiou, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1995, **6(3)**, 267.
- 48 H. E. Toma, A. D. P. Alexiou, *J. Chem. Research (S)*, 1995, 134.
- 49 H. Kido, H. Nagino, T. Ito, *Chem. Lett.*, 1996, 745.
- 50 a) T. Ito, T. Yamaguchi, C. P. Kubiak, *Macromol. Symp.*, 2000, **156**, 269; b) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4625; c) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, J. Washington, C. P. Kubiak, *Science*, 1997, **277**, 660.
- 51 a) M. Abe, S. Ye, T. Kondo, K. Uosaki, Y. Sasaki, *Electrochemistry*, 1999, **67(12)**, 1162; b) M. Abe, T. Kondo, K. Uosaki, Y. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **473**, 93; c) M. Abe, A. Sato, T. Inomata, T. Kondo, K. Uosaki, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2693; d) A. Sato, M. Abe, T. Inomata, T. Kondo, S. Ye, K. Uosaki, Y. Sasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 3420.
- 52 J. Araújo Jr., S. Nikolaou, A. D. P. Alexiou, H. E. Toma, *Monatsh Chem.*, 1997, **128**, 759.
- 53 H. E. Toma, K. Araki, E. O. Silva, *Monatsh. Chem.*, 1998, **129**, 975.
- 54 S. Dovidauskas, H. E. Toma, K. Araki, H. C. Sacco, Y. Iamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **305**, 206.
- 55 S. Dovidauskas, K. Araki, H. E. Toma, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 727.

- 56 K. Araki, S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A. D. P. Alexiou, H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **498**, 152.
- 57 N. J. Rose, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6138.
- 58 A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, em *Principles of Biochemistry*, 2 ed.; Worth: Nova York, 1993.
- 59 Referências selecionadas: a) F. C. Anson, C. Shi, B. Steiger, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 437; b) E. Song, C. Shi, F. C. Anson, *Langmuir*, 1998, **14**, 4315; c) A. Bettelheim, R. J. H. Chan, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **99**, 391.
- 60 a) V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **211**, 97; b) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759; c) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Vonzelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85.
- 61 C. D. Clark, M. Z. Hoffman, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **159**, 359.
- 62 referências selecionadas: a) D. W. Thompson, J. R. Schoonover, D. K. Graff, C. N. Fleming, T. J. Meyer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2000, **137(2-3)**, 131; b) C. M. Partigianoni, S. Chodorowski-Kimmes, J. A. Treadway, D. Striplin, S. A. Trammell, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1999, **38(6)**, 1193; c) J. A. Treadway, P. Y. Chen, T. J. Rutherford, F. R. Keene, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101(37)**, 6824; d) K. A. Opperman, S. L. Mecklenburg, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1994, **33(23)**, 5295.
- 63 a) C. G. Garcia, N. Y. M. Iha, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, **115**, 239; b) C. G. Garcia, N. Y. M. Iha, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, **9(1)**, 13.
- 64 a) J. A. Moss, R. M. Leasure, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2000, **39(6)**, 1052; b) R. M. Leasure, W. Ou, J. A. Moss, R. W. Linton, T. J. Meyer, *Chem. Mater.*, 1996, **8(1)**, 264.
- 65 V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntoriero, S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **219-221**, 545.
- 66 a) F. Felix, J. Ferguson, H. U. Güdel, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102(12)**, 4096; b) G. M. Bryant, J. E. Fergusson, H. K. J. Powell, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 257; c) B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 4803.

- 67 referências selecionadas: a) F. Puntoriero, S. Serroni, A. Licciardello, M. Venturi, A. Juris, V. Ricevuto, S. Campagna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1035; b) M. Marcaccio, F. Paolucci, C. Paradisi, S. Roffia, C. Fontanesi, L. J. Yellowlees, S. Serroni, S. Campagna, G. Denti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10081; c) A. Juris, M. Venturi, L. Pontoni, I. Resino, V. Balzani, S. Serroni, S. Campagna, G. Denti, *Can. J. Chem.*, 1995, **73**, 1875; d) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2982; e) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2944; f) G. Denti, S. Campagna, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4750; g) S. Campagna, G. Denti, G. de Rosa, L. Sebatino, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2565.
- 68 D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2991.
- 69 a) H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schimdt, *Pure & Appl. Chem.*, 1989, **61(2)**, 187; b) C. G. Hatchad, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1956. **235**, 518.
- 70 C. A. Parker, em *Photoluminescence of Solutions With Aplicattions to Photochemistry and Analytical Chemistry*, Elsevier, Nova York, 1968
- 71 M. A. Almeida, M. F. P Oliveira, J. F. Lima, C. G. Garcia, N. Y. M. Iha, *Química Nova*, 1994, **17(4)**, 336.
- 72 B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1978, **17(12)**, 3334.
- 73 a) S. A. Adeyemi, E. C. Johnson, F. J. Miller, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1973, **12(10)**, 2371; b) M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102 (4)**, 1289.
- 74 J. L. Walsh, J. A. Baumann, T. j. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2145.
- 75 A. D. P. Alexiou, H. E. Toma, *J. Chem. Research (S)*, 1997, 338.
- 76 H. E. Toma, A. D. P. Alexiou, S. Nikolaou, S. Dovidauskas, *Magn. Reson. Chem.*, 1999, **37**, 322.
- 77 R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morril, em *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc, 5ed, 1991.
- 78 E. C. Consable, J. Lewis, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **70**, 251.
- 79 M. Heijden, P. M. van Vliet, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, 3675.

- 80 E. C. Constable, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 34.
- 81 I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **150**, 1.
- 82 R. W. Callahan, G. M. Brown, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**(7), 1443.
- 83 a) J. C. Curtis, J. S. Bernstein, R. H. Schmehl, T. J. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **81**(1), 48; b) J. C. Curtis, J. S. Berstein, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**(3), 385.
- 84 J. M. Malin, C. F. Shmidt, H. E. Toma, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**(12), 2924.
- 85 M. Maruyama, H. Matsuzawa, Y. Kaizu, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **237**, 159.
- 86 a) A. Sungur, S. Akyuz, J. E. D. Davies, *J. Inclu. Phen.*, 1987, **5**, 491; b) A. I. Popov, J. C. Marshall, F. B. Stute, W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3586; c) L. Corrsin, B. J. Fax, R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(7), , 1170.
- 87 C. A. Bignozzi, F. Scandola, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 1540; b) D. A. Dows, A. Haim, W. K. Wilmarth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **21**, 33.
- 88 P. Belser, A. von Zelewsky, A. Juris, F. Barigelletti, V. Balzani, *Gazz. Chim. Acta*, 1985, **115**, 723.
- 89 a) U. Mayer, *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 1697; b) V. Gutmann, *Pure Appl. Chem.*, 1979, **51**, 2197.
- 90 H. E. Toma, M. S. Takasugi, *J. Sol. Chem.*, 1983, **12**, 547.
- 91 D. T. Sawyer, J. L. Roberts, Jr., em *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley, Nova Yorque, 1974.
- 92 a) K. Kalyanasundaram, em *Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, UK, 1992; b) V. Balzani, F. Scandola, em *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood Chichester, UK, 1991.
- 93 Th. Foster, *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, **27**, 7.
- 94 F. Scandola, V. Balzani, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**(10), 814.
- 95 F. Scandola, M. T. Indelli, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, *Top. Curr. Chem.*, 1990, **158**, 73.
- 96 referências selecionadas: a) J. F. Ojo, Y. Hasegawa, Y. Sasaki, K. Kunimasa, M. Abe, N. Ohta, *Inorg. Reac. Mech.*, 2001, **2**, 301; b) M. H. Wall, S. Akimoto, T. Yamazaki, N. Ohta, I. Yamazaki, T. Sakuma, H. Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 1475; c) C. K. Ryu, R. H.

- Schmehl, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7961; d) M. Furue, S. Kinoshita, T. Kushida, *Chem. Lett.*, 1987, 2355.
- 97 K. K. Rohatgi-Mukherjee, em *Fundamentals of Photochemistry*, Wiley Eastern Limited, Calcutta, 1977.
- 98 J. N. Demas, J. W. Addington, S. H. Petersen, E. W. Harris, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81(11)**, 1039.
- 99 M. G. Kinnaird, D. G. Whitten, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88(3)**, 275.
- 100 W. E. Jones Jr., C. A. Bignozzi, P. Chen, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1993, **32(7)**, 1167.
- 101 A. P. Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1515.
- 102 L. Flamigni, N. Armaroli, F. Barigelletti, V. Balzani, J. Collin, J. Dalbavie, V. Heitz, J. Sauvage, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 5936.
- 103 J. M. Calvert, D. L. Peebles, R. J. Nowak, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3111.
- 104 a) M. K. Itokazu, A. S. Polo, D. L. A. de Faria, C. A. Bignozzi, N. Y. M. Iha, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **313**, 149; b) S. Sun, E. Robson, N. Dunwoody, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, *Chem. Comm.*, 2000, 201; c) V. W. Yam, V. C. Lau, L. Wu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1461.
- 105 M. J. Powers, R. W. Callahan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1976, **15(4)**, 894.
- 106 a) D. G. Whitten, M. T. McCall, *Tetrahedron Lett.*, 1968, **23**, 2755; b) D. G. Whitten, M. T. McCall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91(18)**, 5097; c) D. G. Whitten, Y. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92(2)**, 415; d) Y. J. Lee, D. G. Whitten, L. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93(23)**, 6330; e) D. G. Whitten, Y. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94(26)**, 9142; f) A. R. Gutierrez, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98(20)**, 6233.
- 107 R. Ziessel, A. Juris, M. Venturi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37(20)**, 5061.
- 108 R. Argazzi, E. Bertolasi, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha, *Inorg. Chem.*, 2001, **40(27)**, 6885.
- 109 K. S. Schanze, L. A. Lucia, M. Cooper, K. A. Walters, H. Ji, O. Sabina, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 5577.

- 110 L. de Cola, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank, F. Vögtle, *Inorg. Chem.*, 1993, **32(23)**, 5228.
- 111 K. Nagase, H. Yokobayashi, A. Watanabe, H. Ishikawa, T. Matsumoto, H. Kido, T. Ito, *Netsu Sokutei*, 1993, **20 (2)**, 66.
- 112 T. M. Buslaeva, S. N. Red'kina, O. V. Rudnitskaya, *Russ. J. Coord. Chem.*, 1999, **25(1)**, 3.
- 113 M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta*, 1981, **37A(11)**, 995.
- 114 K. Nakamoto, em *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, 3 ed., 1978.
- 115 F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1691.
- 116 a) V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, C. Kauffmann, M. Gorka, F. Vögtle, *Chem. Comm.*, 2000, 853; b) F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. de Cola, V. de Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121(26)**, 6290; c) A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 233; d) H. Frey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37(16)**, 2193; e) P. Ceroni, F. Paolucci, C. Paradisi, A. Juris, S. Roffia, S. Serroni, S. Campagna, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120(22)**, 5480.
- 117 M. M. Glass, K. Belmore, J. B. Vicent, *Polyhedron*, 1993, **12(2)**, 133.