BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Universidade de São Paulo

L. 12 740

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

**Contribuição à Química Supramolecular de Polipirazinas de
Rutênio(II)**

Sheila G. Câmara
Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Henrique E. Toma

São Paulo
2000

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004043

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Câmera, Sheila Gozzo

C182c Contribuição à química supramolecular de polipirazinas de
rutênio (II) / Sheila Gozzo Câmara. -- São Paulo, 2000.
149p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

I. Química de coordenação : Química teórica I. T. II.
Toma, Henrique Eisi, orientador.

541.2242 CDD

“Contribuição à Química Supramolecular de Polipirazinas de Rutênio(II)”.

SHEILA GOZZO CÂMERA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. NEYDE YUKIE MURAKAMI IHA
IQ - USP

Profa. Dra. DENISE DE OLIVEIRA SILVA
IQ - USP

Prof. Dr. DOUGLAS WAGNER FRANCO
IQSC - USP

Prof. Dr. LUIZ ANTONIO ANDRADE DE OLIVEIRA
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
18 DE OUTUBRO DE 2000.

Agradecimentos

A todos os colegas do grupo, Aninha, Fábio, Fauze, Francisca, Greg, Herbert, Izilda, Koiti, Makoto, Marcelo, Pellegrino, Reginaldo, Sérgio, Sérgio Hiroshi, Sofia, Tulio e Vagner, pelas discussões e momentos de descontração.

Aos colegas do B2T pelo agradável convívio e pelo incentivo.

À Ivone, Cida e Alzilene, pela amizade e apoio.

Ao Alberto (Divisão do Sistema Baixo Cotia), pelos dias liberados e pela amizade.

A todos os meus amigos, que me ajudaram a superar os momentos de desânimo e a não desistir dessa caminhada...

A todos os amigos que nós ainda não vemos, mas que trabalham muito para nos acalmar e inspirar, ajudando-nos a renovar nossas forças a cada momento...

Ao CNPq, pela bolsa concedida no início desse trabalho.

*Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma,
pela orientação*

*A meus pais,
À Simone,
pelo incentivo,
pelo carinho,
pela compreensão*

“Para você beber vinho numa taça cheia de chá é necessário primeiro jogar o chá fora, para então beber o vinho.”

Provérbio Oriental

Índice

Abreviaturas e Fórmulas.....	1
Resumo	3
Abstract	4
 1-Introdução	
1.1. Dispositivos Moleculares	5
1.2. Interações de Complexos Metálicos com DNA	26
 2-Objetivos	31
 3-Síntese e Análise Elementar	33
3.1. $[Ru(bpz)_3]Cl_2 \cdot 3,5H_2O$	33
3.2. $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3,5H_2O$	33
3.3. $[Ru(bpy)_2(bpz)](PF_6)_2$	34
3.4. $[Ru(bpy)_2(bpz)Ru(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3H_2O$	34
3.5. $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6 \cdot H_2O$	35
 4-Parte Experimental	
4.1. RMN	37
4.2. Espectroscopia Eletrônica	37
4.3. Voltametria Cíclica	37
4.4. Espectroeletroquímica	38
4.5. Fotofísica e Fotoquímica	38
 5-Sistema Derivado de $[Ru(bpz)_3]Cl_2 \cdot 3,5H_2O$	
5.1. Resultados e Discussão	41
5.1.1. Espectroscopia Eletrônica	41
5.1.2. Voltametria Cíclica	45
5.1.3. Fotofísica e Fotoquímica	46
5.2. Conclusões	66

6-Sistema Derivado de $[Ru(bpy)_2(bpz)](PF_6)_2$	
6.1. Resultados e Discussão	72
6.1.1. RMN	72
6.1.2. Espectroscopia Eletrônica	76
6.1.3. Voltametria Cíclica	85
6.1.4. Espectroeletroquímica	92
6.1.5. Fotofísica e Fotoquímica	95
6.2. Conclusões	106
7-Sistema $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6.H_2O$	
7.1. Resultados e Discussão	110
7.1.1. RMN	110
7.1.2. Espectroscopia Eletrônica	114
7.1.3. Voltametria Cíclica	120
7.1.4. Espectroeletroquímica	122
7.1.5. Fotofísica	125
7.2. Conclusões e Observações Finais	130
8-Considerações Finais	132
9-Bibliografia	138

Abreviaturas e Fórmulas

ácido 2-hidroxipicolínico
<i>bpy</i> 2,2'-bipiridina
<i>bpz</i> 2,2'-bipirazina
<i>bqdi</i> o-benzoquinonadiimina
<i>DMF</i> dimetilformamida	
<i>dpop</i> dipirido(2,3-a; 2', 3'-h)fenazina
<i>dppz</i> dipiridofenazina
E^0 potencial redox	$\left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \right)$
E_{pa} potencial de pico anódico	
E_{pc} potencial de pico catódico	

EDTA ácido etilenodiaminotetracético

EPH eletrodo padrão de hidrogênio

k_q constante de velocidade de supressão de emissão

MMCT transição de transferência de carga metal $\rightarrow$ metal

MV^{2+} íon metil-viologênio

phen 1,10-fenantrolina

py piridina

pz pirazina

pzCO₂ íon 2-pirazinacarboxilato

TEAClO₄ perclorato de tetraetilamônio

TEOA trietanolamina

Resumo

Neste trabalho, descreve-se a síntese e caracterização de complexos binucleares derivados de $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipiridina; bpz = 2,2'-bipirazina) com os grupos $[Fe(CN)_5]^{3-}$ e $[Ru(bpy)_2Cl]^+$. As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos complexos resultantes $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$, $[Ru^{II}(bpz)_3Fe^{II}(CN)_5]$, $[Ru^{II}(bpy)_2(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru^{II}(bpy)_2(bpz)Fe^{II}(CN)_5]$ foram investigadas, revelando transições de transferência de carga na faixa do UV-VIS e processos redox centrados no metal e nos ligantes. As espécies binucleares apresentaram tempos de vida na faixa de nanosegundos, não emitindo à temperatura ambiente. Experimentos de determinação da constante de velocidade de supressão (k_q) por esfera externa e flash-photolysis indicaram a ocorrência do processo de supressão da emissão da unidade central pela periférica por um mecanismo de transferência eletrônica intramolecular. A separação de cargas foi explorada visando a construção de dispositivos do tipo diad e posteriormente para a elaboração dos triads, $[Fe^{III}(CN)_5Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$ e $[Fe^{III}(CN)_5Ru(bpy)_2(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$.

Estudos paralelos com o complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ ($phen$ = 1,10-fenantrolina) também foram efetuados, visando caracterizar a coordenação monodentada do ligante bipirazina. Esse complexo não emite à temperatura ambiente, mas a 77 K exibe bandas de emissão em 628 nm e 680 nm e tempo de vida $\tau = 8,7 \mu s$. O acoplamento aos grupos $[Fe(CN)_5]^{3-}$ e $[Ru(edta)H_2O]^{2-}$ levou à formação de complexos binucleares, os quais foram devidamente caracterizados.

Abstract

The synthesis and characterization of bimetallic complexes such as $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ (bpy = 2,2'-bipyridine; bpz = 2,2'-bipyrazine) were described and their spectroscopic and electrochemical properties investigated. The species showed characteristic charge transfer transitions in the UV-VIS region and redox processes centered on the metal and on the ligands. All of the species exhibited lifetime in the nanosecond range and are not emissive at room temperature. Determination of outer sphere quenching constants and flash-photolysis experiments demonstrated quenching of the emission of central group by an intramolecular electron transfer mechanism. Charge separation was pursued for the construction of dyads and lately triads, such as $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ and $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$.

The complex $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ (phen = 1,10-phenantroline) was studied in parallel, focusing on the unusual monodentate coordination of bipyrazine. This complex was not emissive at room temperature, but at 77 K it exhibited two emission bands, at 628 nm and 680 nm and lifetime $\tau = 8,7 \mu\text{s}$. The attachment of groups such as $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ led to binuclear complexes that were consistently characterized.

1 - Introdução

1.1. Dispositivos Moleculares

Os estudos iniciais de caracterização do complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ foram efetuados visando diferenciar as propriedades dos estados fundamental e excitado. Nos anos 70, a crise de energia levou a comunidade científica a ampliar essas investigações, em virtude da possibilidade de utilização do complexo para reproduzir o processo fotossintético natural, no que diz respeito à reação de decomposição da água.

Nesse sentido, um grande volume de estudos envolveu o sistema $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ / metilviologênio (MV^{2+}), no qual o complexo metálico, após atingir o estado excitado, transfere um elétron para o metilviologênio, gerando o cátion-radical $MV^{\bullet+}$, capaz de reduzir a água na presença de um catalisador, como por exemplo a Pt, produzindo H_2 . Posteriormente, o complexo regenera-se pela reação com um doador de elétrons, como EDTA ou TEOA.

Esses resultados incentivaram a continuidade das pesquisas, as quais conduziram à observação de que o $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ não é fotoquimicamente inerte com respeito à substituição de ligantes. Esse comportamento é causado pela existência de um estado excitado centrado no metal (3MC), distorcido em relação ao estado fundamental e acessível termicamente à temperatura ambiente a partir do nível de transferência de carga 3MLCT , o qual pode levar à fotólise da espécie, com substituição de um dos ligantes bpy pelo solvente ou por algum ânion coordenante.

De modo a limitar a ocorrência dessa reação indesejável, foram introduzidas algumas modificações nas condições dos ensaios, como utilização de solventes com alta constante dielétrica e ausência de ânions coordenantes em solução. Uma outra maneira de se eliminar essas reações consistia em aumentar a diferença de energia entre os estados excitados 3MLCT e 3MC , o que envolveu a pesquisa de novos complexos de rutênio com ligantes polipiridínicos, levando à caracterização das propriedades fotoquímicas e eletroquímicas de uma extensa gama de compostos⁽¹⁾.

Uma outra possibilidade consistiu em coordenar as três unidades do ligante bpy, formando uma espécie de cápsula, na qual foi inserido o íon rutênio(II). O complexo resultante apresentou características favoráveis quanto à intensidade de emissão, a qual duplicou em relação ao complexo não encapsulado, e estabilidade fotoquímica apreciável, intensificada por um fator de 10^4 ⁽²⁾.

Muitos trabalhos concentraram-se na investigação das propriedades fotofísicas e fotoquímicas de complexos de (α , α' -diiminas)rutênio(II) em meios microeterogêneos, como

micelas e polieletrólitos, tendo sido verificada a intensificação do tempo de vida e da intensidade de emissão dos complexos metálicos na presença dessas espécies⁽¹⁾.

Paralelamente, essa pesquisa de novos complexos derivados de rutênio polipiridinas procurou atender também a um outro requisito importante para espécies utilizadas como sensibilizadores no processo de decomposição da água, a saber, uma absorção intensa de luz em uma ampla região espectral, procurando maximizar o aproveitamento da luz solar⁽²⁾.

Porém, em 1988 o Prêmio Nobel conferido a J. M. Lehn⁽³⁾ colocou em destaque a química supramolecular, definida como a “química além da molécula”, revelando as possibilidades de se “obter dispositivos eletrônicos capazes de realizar operações altamente seletivas de reconhecimento, catálise e transporte para o processamento de sinais e informações a nível molecular”.

A partir desse evento, um grande número de publicações descrevendo os diversos tipos de dispositivos moleculares e os perfis desejados para as novas moléculas, agora denominadas supermoléculas, invadiu a literatura científica. As pesquisas foram então direcionadas para a obtenção de unidades de montagem com propriedades adequadas.

Neste ponto, cabe definir os novos conceitos e requisitos associados à Química Supramolecular e revisar alguns aspectos e resultados das pesquisas ao longo dos anos, sendo impossível, contudo, cobrir toda a literatura a respeito do assunto.

Na química supramolecular, o termo supermolécula é o mais apropriado para descrever as espécies moleculares estudadas. Uma espécie pode ser considerada uma supermolécula quando o grau de acoplamento entre as unidades que a compõem é pequeno, de tal forma que as características de cada grupo se conservam na nova espécie, porém é suficiente para promover alguma interação, conferindo funções não observadas nas espécies isoladas. Considerando-se, por exemplo, a espécie binuclear $[(L)_nM_aL-S-LM_b(L)_n]^{(x+y)+}$, esta pode ser entendida como uma supermolécula se os centros metálicos apresentarem processos redox localizados e ocorrer a excitação independente dos componentes $[(L)_nM_aL-S-L]^{x+}$ e $[L-S-LM_b(L)_n]^{y+}$, além do conjunto desempenhar alguma função, que pode estar relacionada à transferência de energia ou elétrons ou efeitos cooperativos^(4, 5, 6, 7).

Essas supermoléculas não se restringem a espécies binucleares, podendo resultar do acoplamento de várias unidades, diversas entre si ou não, as quais podem ser compostas por complexos metálicos, porfirinas ou espécies orgânicas. Essas unidades coordenam-se através de conectores, cujas atribuições resumem-se em permitir a integração adequada entre os componentes a serem ligados, e controlar a distância entre os mesmos e a organização espacial da molécula resultante^(2, 5). Essas espécies assim obtidas constituem os blocos básicos para a construção de dispositivos moleculares, os quais podem ser

utilizados para a geração, processamento, transferência, conversão e detecção de sinais através da operação básica liga/ desliga. Esse tipo de operação pode ser ativada por um estímulo externo, de natureza ótica, elétrica, iônica, térmica, magnética ou mecânica, e baseia-se na diferença de características entre dois estados possíveis da supermolécula.

Um dispositivo do tipo liga/ desliga compõe-se de três unidades básicas. A primeira, denominada sub-unidade ativa, consiste na espécie que apresenta a propriedade a ser ligada/ desligada; a segunda, a sub-unidade de controle, sensível ao estímulo externo, que afeta a propriedade da unidade ativa; por fim, uma unidade conectora, com a função de promover uma comunicação adequada entre essas sub-unidades⁽⁸⁾. As propriedades a serem ligadas/ desligadas podem consistir na afinidade de um receptor por uma determinada espécie, emissão de luz, cor, estado de agregação, estrutura, entre outras. Os requisitos fundamentais para qualquer um desses dispositivos resumem-se em eficiência, reversibilidade e resistência à fadiga.

Em 1988, Echegoyen et al⁽⁹⁾ e Balzani et al⁽¹⁰⁾ compilaram uma série de exemplos de dispositivos ativados por elétrons ou íons. No ano seguinte, Venturi et al⁽¹⁴⁴⁾ publicaram uma revisão um pouco menos extensa ressaltando a utilização do método eletroquímico na investigação de espécies supramoleculares, cujo conteúdo engloba também diversos exemplos desses dispositivos.

Kaifer e Mendoza⁽¹¹⁾ descrevem, em sua compilação, um sistema bastante interessante, no qual a propriedade a ser modulada corresponde à afinidade de uma determinada espécie (**1**, ao lado) por íons Na^+ . Essa espécie compõe-se de um macrocíclico (sub-unidade ativa), capaz de coordenar cátions Na^+ , acoplado a uma antraquinona (sub-unidade de controle), a qual pode ser reduzida para a formação do ânion radical antraquinona. Este radical apresenta um tempo de vida relativamente longo em meio aquoso, sendo possível então utilizá-lo em um experimento de transporte de cátions entre duas fases aquosas separadas por uma fase lipofílica ou uma membrana volumosa. Os pesquisadores constataram que a velocidade de transporte de cátions Na^+ pode ser controlada alterando-se o estado de oxidação da espécie **1** nas interfaces de coleta e, posteriormente, entrega do cátion. Dessa forma, uma velocidade alta pode ser conseguida reduzindo-se a espécie **1** na interface de coleta, o que promove um aumento da afinidade do macrocíclico pelo cátion, e oxidando-a na interface de entrega, de modo a facilitar a liberação do cátion pelo macrocíclico.

Embora uma grande quantidade de textos esteja centrada na coordenação de cátions, existem receptores específicos para espécies aniônicas, os quais vem sendo

desenvolvidos visando a construção de sensores para identificação de poluentes, como fosfatos e nitratos.

Beer⁽¹²⁾ destaca alguns receptores baseados em unidades de ferroceno acoplados a amidas secundárias (2–4), os quais, por serem neutros, não apresentam afinidade por espécies aniônicas. A oxidação do ferroceno a ferrocênio viabiliza interações eletrostáticas com o ânion H_2PO_4^- , e gera um receptor altamente seletivo mesmo na presença de um excesso de HSO_4^- e Cl^- da ordem de 10 vezes.

Por outro lado, a espécie 5 apresenta comportamento inverso, coordenando-se seletivamente ao HSO_4^- , devido à presença do grupo amina, que pode ser protonado pelo hidrogênio do ânion hidrogenossulfato, gerando o sulfato, de carga -2 , que se liga mais facilmente ao receptor.

Outros sistemas⁽⁸⁾ utilizam a emissão de luz como a propriedade a ser modulada, produzindo dispositivos para a geração de sinais óticos. Um dos primeiros trabalhos sobre o assunto foi publicado por Lehn et al⁽¹³⁾ e descreve um sistema baseado no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ acoplado a uma quinona. Uma comunicação recente de Arounagiri e Maiya⁽¹⁴⁾ reporta um sistema muito parecido, baseado também em um complexo metálico e um grupo quinona, utilizando, contudo, um derivado de fenantrolina. A supermolécula em questão corresponde à espécie 6, na qual a emissão do complexo é suprimida por um mecanismo de transferência eletrônica para o grupo quinona. A redução eletroquímica deste grupo, em meio de acetonitrila contendo 4 a 5% de água, é acompanhada da protonação da espécie reduzida, formando uma hidroquinona (7), o que impede a transferência eletrônica intramolecular, levando, então, à emissão do complexo metálico (figura 1). No experimento,

o ciclo redox foi repetido três a quatro vezes, tendo sido observada uma perda de material menor que 5%.

Figura 1: Esquema do processo de supressão de fluorescência ativado por um mecanismo redox.

A modulação redox pode encontrar também aplicações importantes no campo da medicina. Wang et al⁽¹⁵⁾ elaboraram um sistema baseado em um grupo ferroceno acoplado a uma espécie hidrofóbica, como por exemplo, colesterol ou colestanol (**8**) e que, pela oxidação do ferroceno em meio aquoso com Ce(IV) e subsequente sonicação, produz um

agregado vesicular unilamelar, o qual pode ser posteriormente destruído pela adição de uma solução diluída de um agente redutor, neste ensaio, Na₂S₂O₄. No decorrer do experimento, este procedimento foi repetido várias vezes, não tendo sido observada uma

variação significativa na estrutura dos agregados ou dos monômeros. Esse comportamento confere a essa supermolécula a possibilidade de aplicação como um sistema ativado por um mecanismo redox para o transporte e liberação de medicamentos⁽⁹⁾.

Conforme mencionado, esses exemplos ilustram sistemas baseados em modulação redox. Balzani et al⁽¹⁰⁾ descrevem, em sua compilação, uma molécula derivada de um éter macrocíclico (**9**), capaz de hospedar um ciclofano (**10**), formando uma pseudorotaxana (**11**). Essa espécie resultante **11**, na presença de íons K⁺, colapsa, devido à repulsão eletrostática entre o cátion K⁺ coordenado ao anel macrocíclico e o ciclofano, de carga +4. Esse ciclofano livre pode então acoplar-se à espécie **12**, originando a pseudorotaxana **13**. Uma vez que as pseudorotaxanas **11** e **13** apresentam colorações diferentes, a saber, roxo e vermelho, obtém-se um sistema liga/ desliga cromofórico (figura 2).

Figura 2: Esquema da conversão entre pseudorotaxanas ativada por um mecanismo iônico.

Até o momento, não foram mencionados os dispositivos moleculares fotoquímicos, os quais utilizam largamente complexos derivados de rutênio polipiridinas.

Esses dispositivos operam baseados em três mecanismos principais, a saber, transferência de elétrons fotoinduzida, transferência de energia e mudanças estruturais fotoinduzidas. A partir dessa informação, depreende-se que o principal componente desses dispositivos é uma unidade capaz de absorver luz, particularmente cobrindo a maior parte da região do espectro visível do sol, uma vez que o objetivo principal desses dispositivos é o aproveitamento da luz solar. Um requisito importante dessa unidade é a estabilidade frente à fotodecomposição que, como discutido, limita a aplicação da espécie como sensibilizador para absorção de luz.

Um sistema simples baseado em transferência de elétrons fotoinduzida consiste na confecção de dispositivos denominados “diad”, elaborados acoplando-se ao sensibilizador para absorção de luz, um coletor de elétrons. Contudo, esses sistemas apresentam o

inconveniente de recombinarem-se rapidamente, devido à proximidade das espécies fotogeradas, o que levou à ampliação dessa idéia para a confecção de “triads”, obtidos acrescentando-se um doador de elétrons à composição dos diads, de acordo com o esquema da figura 3⁽¹⁶⁾.

Figura 3: Esquema de um dispositivo – triad - para separação de cargas.

Dessa forma, verifica-se que a base para a obtenção de transferência de elétrons fotoinduzida concentra-se na confecção de diads ou triads, cujas aplicações práticas abrangem a conversão de luz em energia química, acumulação de elétrons fotoinduzida, fotosensibilização remota e sistemas liga/ desliga ativados pela luz. A conversão de luz em energia química, ou mais especificamente, a produção de espécies de alto conteúdo energético a partir da luz solar caracteriza o processo fotossintético natural⁽¹⁷⁾. Na tentativa de mimetizar esse processo, ou pelo menos um dos passos, esses dispositivos tem sido bastante estudados por permitirem a geração de espécies com separação de cargas. Neste ponto, as frentes de pesquisa alinham-se novamente com os objetivos da comunidade científica da década de 70, quando houve grandes progressos no estudo das polipiridinas de rutênio.

Em 1989, Meyer publicou um texto especificamente sobre fotossíntese artificial⁽¹⁷⁾, no qual encontram-se descritos alguns diads, baseados em complexos de rênio e rutênio acoplados a moléculas orgânicas. Os sistemas apresentaram alta eficiência para o processo de separação de cargas ($k = 10^9 - 10^8 \text{ s}^{-1}$) e velocidades de recombinação da ordem de 10^7 - 10^4 s^{-1} .

Recentemente, Brewer et al⁽¹⁸⁾ descreveram um sistema baseado em um complexo de rutênio com terpy e outro ligante N-heterocíclico tridentado, ao qual se coordenou um grupo metila ao nitrogênio do anel de piridina (Metpp), conforme ilustrado na figura 4(a). O diad assim obtido apresenta os pares de ondas característicos do centro metálico, do cátion viologênio, do anel de pirazina (pz) do ligante Metpp e da terpy, nessa ordem em direção à região catódica, indicando a viabilidade termodinâmica de um processo de transferência eletrônica intramolecular para o viologênio. A ocorrência desse mecanismo leva à geração

de um estado de separação de cargas, caracterizado pela presença do viologênio reduzido e do centro metálico oxidado, Ru^{3+} , e à supressão da emissão do complexo metálico, a qual ocorreria a partir do nível $^3MLCT\ Ru(d\pi) \rightarrow pz(\pi^*)$, de acordo com o comportamento típico de um diad. O aspecto intrigante, contudo, concerne aos tempos de vida do estado excitado e rendimento quântico de emissão do diad em comparação ao complexo modelo, $[Ru(terpy)(tpp)]^{2+}$. Embora não se observe alterações no tempo de vida do estado excitado com a ocorrência do processo de supressão, o rendimento quântico de emissão decai à metade para o $[Ru(terpy)(Metpp)]^{3+}$, o que foi atribuído à população simultânea do estado emissor e do estado de separação de cargas a partir do nível opticamente excitado, de acordo com o esquema da figura 4(b).

Figura 4: (a) Representação espacial do complexo estudado $[Ru(terpy)(Metpp)]^{3+}$. (b) Esquema proposto para o decaimento do estado opticamente excitado.

Ampla literatura a respeito desses dispositivos baseados em complexos metálicos derivados de rutênio, ósmio e ródio^(4, 18, 19, 94, 106, 111, 112), principalmente, também tem sido divulgada.

Balzani et al⁽⁴⁾ reportaram um sistema misto de rutênio e ósmio coordenados à bpy e separados por um espaçador rígido (**14**). Na supermolécula resultante, os metais rutênio e ósmio encontram-se, respectivamente, nos estados de oxidação +2 e +3, de tal forma que o estado excitado do grupo derivado de rutênio transfere um elétron para a unidade periférica baseada em ósmio, reduzindo o centro metálico e gerando um composto de valência mista, isômero do inicial. O processo é eficiente, com uma constante de velocidade de transferência eletrônica $k = 8,7 \cdot 10^9\ s^{-1}$.

Uma idéia bastante interessante para a construção de um diad foi reportada por Hammarström et al^[20]. Segundo os autores, as tentativas de se aprimorar os processos de separação de cargas concentram-se na variação de fatores independentes do tempo, como energia do estado excitado, orientação espacial da molécula e conexão entre os componentes funcionais. Os pesquisadores sugeriram então a investigação dos efeitos de modificações dependentes do tempo, como por exemplo, uma alteração conformacional da molécula durante o processo de transferência eletrônica. O sistema proposto baseia-se em um complexo derivado de tris(bipiridina)rutênio(II), no qual uma unidade de bpy apresenta um grupo carboxilato na posição 6' e outra, um grupo receptor de elétrons (15). Após a excitação dessa espécie e subsequente transferência eletrônica, o grupo carboxilato coordenar-se-ia ao rutênio(III), uma vez que ambos caracterizam-se pelo caráter duro, e poderia provocar a ruptura da ligação Ru-N do anel de bpy ancorando o grupo receptor (R). Essa reação deveria provocar o decréscimo da velocidade de recombinação de cargas entre as espécies fotogeradas, pois estabiliza o íon rutênio(III), além de permitir um acréscimo na distância entre esse centro metálico e o grupo receptor. Embora engenhosa, os estudos demonstraram que a reação de coordenação do grupo carboxilato e conseqüente deslocamento da bpy não ocorre.

Alguns exemplos de triads também podem ser encontrados em literatura. Um dos primeiros sistemas desse tipo foi publicado por Petersen et al^[16] e envolve o acoplamento de três complexos metálicos derivados de ferro(II), rutênio(II) e ródio(III). Um outro sistema, composto por um complexo derivado de rutênio e bpy metiladas acoplado a grupos orgânicos foi reportado por Meyer et al^[21].

Recentemente, Hu et al^[22] descreveram um sistema no qual este dispositivo foi construído na superfície de uma proteína. A supermolécula resultante compõe-se de cátions Fe(III), $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e ciclobis(paraquat-p-fenileno), $Mb(Fe(III)OH_2) - Ru(II) - BXV^{4+}$, de acordo

com o esquema da figura 5, no qual o derivado férrico encontra-se ancorado em uma apohemoproteína, mais especificamente a mioglobina. Estudos prévios com o dímero, que não é composto pelo cátion paraquat, revelaram uma fraca emissão em aproximadamente 630 nm, a qual desaparece completamente após a coordenação do cátion. O sistema opera excitando-se inicialmente o complexo metálico, o que provoca a transferência eletrônica para o cátion paraquat, produzindo o estado transiente $Mb(Fe(III)OH_2) - Ru(III) - BXV^{3+*}$, o qual evolui para a espécie $Mb(Fe(IV) = O) - Ru(II) - BXV^{3+*}$. Este segundo passo ocorre em etapas, que compreendem a formação inicial do cátion radical da porfirina, $Mb(Fe(III\bullet)OH_2) - Ru(II) - BXV^{3+*}$ e subsequente desprotonação da molécula de H_2O , sendo esta conversão dependente do pH e gradualmente acelerada com o aumento desse parâmetro. A eficiência de produção da espécie $Mb(Fe(IV) = O) - Ru(II) - BXV^{3+*}$, contudo, é baixa, correspondendo a um rendimento quântico de $\phi = 0,005$. Duas explicações foram propostas para esse comportamento e envolvem a ocorrência de reações competitivas indesejáveis, a saber, a formação da espécie $Mb(Fe(II)OH_2) - Ru(III) - BXV^{4+}$, em detrimento do primeiro passo, e a recombinação de cargas da espécie $Mb(Fe(III\bullet)OH_2) - Ru(II) - BXV^{3+*}$, regenerando a supermolécula inicial. De qualquer forma, na ausência da proteína a reação ocorre somente até o primeiro passo, gerando $Fe(III)Cl - Ru(III) - BXV^{3+*}$, que se recombina rapidamente para formação da espécie inicial, revelando o papel fundamental da proteína para o desenvolvimento do processo.

Essa idéia simples dos triads pode ser utilizada em catálise multieletrônica, adequando-se duas unidades desse sistema para promover a acumulação de elétrons fotoinduzida. Nessa nova montagem, dois grupos doadores de elétrons (ED) e duas unidades para absorção de luz (LA) acoplam-se a um grupo central, coletor de elétrons (EC), de acordo com o esquema $ED - LA - EC - LA - ED$, no qual LA transfere elétrons para EC, sendo posteriormente reduzido por ED.

Molnar et al⁽²³⁾ estudaram complexos do tipo $\{[(bpy)_2Ru(BL)]_2MCl_2\}^{n+}$, nos quais $BL = dpp$, dpq ou dph (figura 6) e $M = Ir(III)$ ou $Rh(III)$. Nos complexos derivados de irídio(III) e para o complexo de ródio com dph , os estados excitados de menor energia concentram-se no nível $^3MLCT Ru \rightarrow BL$, de tal forma que a incidência de luz sobre as espécies resultantes leva ao acúmulo de elétrons nos ligantes de ponte, de acordo com os esquemas da figura 6(b). Por outro lado, nos derivados de ródio com dpp ou dpq , este metal funciona como a espécie coletora de elétrons, através de transições de transferência de carga MMCT, conforme indicado no esquema da figura 6(c). Assim, ródio(III) reduz-se a ródio(I), com subsequente labilização dos ligantes cloreto e formação do complexo quadrado planar.

Figura 5: Esquema do triad $Mb(Fe(III)OH_2) - Ru(II) - BXV^{4+}$ e das reações de transferência eletrônica envolvidas.

Figura 6: (a) Representação dos ligantes dpp, dpq e dpb. (b) Esquema do mecanismo operante nos complexos de irídio(III) e ródio(III)-dpb. (c) Esquema do mecanismo operante nos complexos de ródio(III)-dpp e ródio(III)-dpq.

Em um outro tipo de composição, o triad encontra-se acoplado a dois eletrodos, de acordo com o esquema da figura 7^(7, 24). Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos na ausência de luz, não se observa a reação de transferência eletrônica, uma vez que os níveis HOMO (orbital ocupado de maior energia) e LUMO (orbital livre de menor energia) do sensibilizador para absorção de luz (LAS) posicionam-se em energias maiores em relação aos níveis de Fermi dos eletrodos. A incidência de luz sobre o sensibilizador leva à transferência de um elétron do HOMO para o LUMO, permitindo assim o fluxo de elétrons. Um exemplo clássico consiste na memória registradora desenvolvida por Beratan et al⁽²⁵⁾, os quais imaginaram um polímero contendo grupos orgânicos e $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, formando unidades repetitivas do tipo $(\alpha\beta\gamma)$ ao longo da cadeia, cujas extremidades foram acopladas a dois eletrodos, de acordo com o esquema geral da figura 7. A incidência de luz sobre o complexo metálico dispara o processo de transferência eletrônica entre os grupos constituintes, que se repete indefinidamente, sendo os elétrons coletados no eletrodo ao final da cadeia. O armazenamento de informações baseia-se em um sistema binário, atribuindo-se valores “1” ou “0” aos grupos reduzidos ou não reduzidos.

Até o momento, discutiu-se bastante sobre os dispositivos moleculares baseados em transferência de elétrons. Contudo, conforme mencionado, todos os dispositivos fotoquímicos necessitam de um componente para absorver a radiação e disparar os processos de transferência eletrônica, o qual tem sido denominado sensibilizador para absorção de luz e que, nos exemplos de diads e triads relacionados, consistiu em um complexo metálico derivado de polipiridinas de rutênio. Um sensibilizador mais eficiente pode ser obtido com base no mecanismo de transferência de energia para a construção de antenas. Define-se uma antena como um sistema de multicomponentes, no qual os diversos grupos que o compõem absorvem a luz incidente e transferem energia eficientemente para um receptor em comum⁽²⁴⁾. Essas antenas apresentam nuclearidade variável, resultante do acoplamento de três ou mais complexos metálicos, podendo atingir nuclearidades muito altas, como por exemplo nos dendrímeros.

Os dendrímeros são espécies macromoleculares, altamente ramificadas, semelhantes a árvores, que podem ser adequadamente projetadas para a transferência eficiente de energia ou elétrons^(26, 27). De acordo com Balzani et al, a transferência exergônica de energia nos dendrímeros ocorre tão rapidamente que a luminescência dos componentes com estados excitados 3MLCT de energia mais alta não é observada, ocorrendo completa sensibilização da luminescência do grupo cujo nível 3MLCT apresenta menor energia. Uma outra vantagem desses dendrímeros é a de poderem compreender grupos semelhantes, não interagentes, o que determina a ocorrência dos processos redox dessas unidades no mesmo potencial; assim, pode-se conseguir um controle do número de

elétrons transferidos em um determinado potencial, o que viabiliza a aplicação dessas espécies em baterias moleculares e catálise de transferência multi-eletrônica.

Figura 7: Esquema geral de um dispositivo ativado pela luz para a geração de sinais elétricos.

Balzani e Scandola⁽²⁴⁾ reportam, em um texto bastante abrangente sobre dispositivos fotofísicos e fotoquímicos, um complexo decanuclear de rutênio e ósmio (figura 8), no qual ocorre eficiente transferência de energia do centro para os grupos periféricos, sendo observada então a emissão do derivado de ósmio na região do infravermelho próximo. Contudo, combinando-se adequadamente as unidades na síntese do dendrímico, pode-se obter outros perfis de transferência de energia, como por exemplo, em direção ao centro.

Alguns dispositivos mais simples, envolvendo transferência de energia somente entre dois grupos metálicos, tem sido muito estudados^(28, 91, 92, 113), e funcionam como sensibilizadores espectrais, sendo particularmente importantes quando o componente luminescente ou fotorreativo não pode ser excitado na faixa disponível de comprimentos de onda⁽⁷⁾.

De Cola⁽²⁹⁾ reporta um complexo misto rutênio/ ósmio (**14**), no qual os dois centros metálicos se encontram no estado de oxidação +2. O espectro de emissão dessa espécie apresenta as bandas características de emissão dos derivados de rutênio e ósmio, mas os estudos revelaram que efetivamente ocorre supressão da emissão do complexo de rutênio.

O processo de transferência de elétrons é endergônico e, portanto, desfavorável em relação à transferência de energia, que é exergônica e ocorre com uma constante de velocidade de $5,0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Figura 8: Exemplo de um dendrímero derivado de rutênio e ósmio.

Thompson et al⁽³⁰⁾ sintetizaram os isômeros $[(phen)(OC)_3Re^I(NC)Ru^{II}(bpy)_2(CN)]PF_6$ e $[(phen)(OC)_3Re^I(CN)Ru^{II}(bpy)_2(CN)]PF_6$, e observaram uma transferência vetorial de energia do estado eletronicamente excitado do derivado de rênio para o nível MLCT do complexo de rutênio em ambas as espécies. Contudo, no que se refere aos comprimentos de onda de emissão e tempos de vida do estado excitado, foram verificadas grandes diferenças, que foram atribuídas aos diferentes modos de coordenação do CN⁻.

Uma outra aplicação possível para essas espécies binucleares, e que pode ser estendida para nuclearidades mais altas, concerne à construção de fios moleculares, os quais podem operar também pelo mecanismo de transferência de elétrons fotoinduzida.

Nos fios moleculares, torna-se especialmente importante a conexão entre as unidades ativas (complexos metálicos), uma vez que esta consiste no elemento determinante para o fluxo unidirecional de energia ou elétrons ao longo do eixo molecular. Assim, uma unidade conectora eficiente deve ser facilmente sintetizada, apresentar estabilidade térmica ou fotoquímica excelente, boa condutividade eletrônica e permitir o controle da geometria dos complexos, regulando adequadamente a distância entre as unidades ativas^(31, 32). De acordo com os estudos de Harriman e Ziessel⁽³¹⁾, os polialcinos

compreendem a melhor classe de espaçadores, por serem altamente conjugados (conduítes) e promoverem uma transferência unidirecional de energia ou elétrons sem participação direta no processo.

Pelo exposto, verifica-se que o conceito de fios moleculares está associado às características estruturais (geométricas) da espécie resultante⁽³²⁾. Os exemplos visualizados na figura 9 ratificam essa observação, e ilustram a influência do tamanho do espaçador na velocidade de transferência de energia.

	$k_{en}/10^8\text{ s}^{-1}$	$d_{MM}/\text{\AA}$	$\Delta G^0/\text{eV}$
15	6,7	24,0	-0,37
16	0,1	32,5	-0,37
17	0,013	42,0	-0,37

Figura 9: Esquema de fios moleculares de comprimentos diferentes baseados no mesmo grupo espaçador.

Nos vários exemplos citados até o momento, o sensibilizador foi utilizado para absorver a luz incidente no sistema e disparar os processos de transferência de energia ou elétrons. Contudo, alguns dispositivos com potenciais aplicações para a modulação de sinais elétricos podem ser sintetizados utilizando-se um sensibilizador para absorção de luz que apresente a propriedade de isomerizar-se pela incidência de radiação.

Lainé et al⁽³³⁾ elaboraram um sistema baseado no acoplamento de duas unidades de pentaaminrutênio(II) a um dicianonorbordadieno (**18**), o qual apresenta uma banda de intervalência ao redor de 1400 nm. A incidência de luz provoca a isomerização do grupo orgânico, produzindo o dicianoquadriciclano (**19**), interrompendo o fluxo de elétrons entre os centros metálicos, de tal forma que a banda de intervalência não pode mais ser observada.

Belser et al⁽³⁴⁾ reportaram um sistema diferente, sintetizado com base em um complexo de rênio e duas unidades de antraceno empilhadas, de acordo com o esquema da figura 10. O complexo em questão não apresenta emissão observável, devido à transferência de energia para o grupo orgânico, contudo, irradiando-se o sistema com luz de comprimento de onda de 356 nm, as duas moléculas de antraceno dimerizam-se, impedindo o processo de transferência de energia, o que leva à emissão do complexo de rênio. O processo é reversível incidindo-se luz de comprimento de onda de 254 nm. Segundo os autores, esse dispositivo apresenta aplicações potenciais para o armazenamento de dados, os quais podem ser lidos ou apagados irradiando-se luz de comprimentos de onda diferentes.

Até o momento, apresentou-se uma série de exemplos de dispositivos moleculares, alguns do tipo liga/ desliga ativados por luz, íons ou elétrons, e sugeriu-se possíveis aplicações para os mesmos. Porém, a manipulação dessas espécies em solução não permite um controle da distribuição das mesmas no meio, então torna-se necessário ancorá-las em algum suporte ou matriz, o que viabiliza o controle da distribuição espacial, orientação e difusão mútua das moléculas, promovendo estabilidade mecânica, e permite modificações sutis nas propriedades dessas moléculas por interações específicas matriz-hóspede^(35, 36).

Entre os suportes, destacam-se filmes de semi-condutores nanocristalinos, como TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 , CdS ou CdSe e matrizes sol-gel, zeólitas ou argilas, sendo variáveis as formas de acoplamento das moléculas.

Figura 10: Esquema de dimerização do antraceno ativada pela luz.

No caso das matrizes, os complexos metálicos geralmente se acomodam em algum espaço dentro desses suportes, ou mais especificamente, estes podem inserir-se nas cavidades das zeólitas, sendo o processo limitado pelo tamanho desses orifícios, ou dispersarem-se pela matriz sol-gel, em um processo no qual o hóspede é adicionado ao sol líquido, que é posteriormente gelificado, o que elimina essas limitações de tamanho⁽³⁵⁾. Nas argilas, contudo, o acoplamento ocorre por adsorção⁽³⁷⁾.

Os modos de acoplamento aos filmes semi-condutores envolvem a formação de ligações covalentes estáveis entre grupos específicos da molécula (silanil, amida, carboxila e fosfonato, em geral) e a superfície do suporte, de acordo com o esquema da figura 11. No caso dos carboxi-ésteres e fosfonato-ésteres, a estabilidade é limitada pelo pH do meio, podendo ocorrer hidrólise e conseqüente desligamento do grupo da superfície do óxido; o primeiro grupo é estável em $\text{pH} \leq 4,5$, enquanto que o segundo, em $\text{pH} \leq 8,5$ ⁽³⁶⁾.

Por fim, esses suportes são dispostos sobre a superfície de eletrodos (terminais), o que permite criar uma “interface desses dispositivos com o mundo macroscópico”⁽⁷⁾, uma vez que esses terminais são capazes de coletar a energia ou os sinais gerados nos referidos processos.

Kalyanasundaram e Grätzel⁽³⁶⁾ destacam um caso em que as moléculas são dispostas diretamente sobre a superfície dos eletrodos, sem a utilização de suportes. O método consiste na polimerização de ligantes polipiridínicos contendo grupos

polimerizáveis, como vinila e pirrol, formando filmes na superfície do eletrodo durante repetidos ciclos de varredura em uma determinada faixa de potencial⁽³⁸⁾. Recentemente, Handy et al⁽³⁹⁾ depositaram filmes finos de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ sobre a superfície de um eletrodo de índio e estanho (ITO) através de um processo de recobrimento por alta rotação ("spin-cast").

Figura 11: Modos de acomplamento de moléculas na superfície dos suportes.

Muitos estudos tem sido efetuados no sentido de se determinar o comportamento de moléculas imobilizadas em matrizes e em filmes condutores^(37, 40), tendo sido obtidos resultados bastante promissores.

Maruszewski et al⁽³⁵⁾ e Mongey et al⁽⁴¹⁾ investigaram os efeitos de matrizes sol-gel nas propriedades fotofísicas de complexos derivados de rutênio polipiridinas. Os resultados apontaram para um deslocamento hipsocrômico das bandas de emissão dos complexos e incremento nos tempos de vida das espécies, assim como para a inversão de posição entre os estados 3MC e 3MLCT , este último passando a ser termicamente acessível à temperatura ambiente.

Handy et al⁽³⁹⁾ reportaram os resultados obtidos com a deposição de filmes de derivados de rutênio bipyridinas (**20 – 23**) sobre a superfície de eletrodos. Na montagem, um filme de ITO, disposto sobre vidro, recebeu uma cobertura de um filme do complexo metálico; posteriormente, sobre esse filme um cátodo de alumínio foi termicamente evaporado, de modo a se obter uma cela eletroquímica em um único dispositivo. Aplicando-se uma diferença de potencial (2,5–3,0 V), o complexo metálico se oxida no ânodo

(ITO), gerando Ru(III), e se reduz no cátodo (Al), produzindo Ru(I). A reação entre os íons

oxidado e reduzido leva à obtenção do complexo no estado excitado, Ru^{II*} , o qual decai radiativamente emitindo luz de cor laranja-avermelhada ($\lambda_{máx.} = 630 \text{ nm}$) a vermelha ($\lambda_{máx.} = 690 \text{ nm}$). Os autores destacam a eficiência do dispositivo, gerando intensa luminosidade, mesmo operando em potenciais próximos ao potencial redox do complexo metálico, e sugerem a aplicação do mesmo em mostradores de painéis planos.

Will et al⁽⁴²⁾ descrevem uma série de supermoléculas derivadas de tris(bipiridina)rutênio(II) e viologênio (V) ancoradas em filmes de TiO_2 , de acordo com o esquema da figura 12(a). No dispositivo resultante, a incidência de luz leva o complexo metálico a um estado excitado, capaz de transferir um elétron para o TiO_2 , que posteriormente reduz o viologênio, produzindo o cátion radical, cuja formação pode ser monitorada pelo aumento da intensidade de absorbância em aproximadamente 600 nm. A presença de um agente de sacrifício em solução (TEOA), o qual reduz os íons Ru(III), limita o processo de recombinação de cargas entre o complexo oxidado e o TiO_2 reduzido. Os autores observaram que a aplicação de diferentes potenciais interfere nessa seqüência de reações, o que pode ser explicado com base nos níveis de energia da heterosupermolécula, apresentados no esquema da figura 12(b). Nessa espécie, além das bandas de condução e valência do TiO_2 , existem níveis intermediários, intrabandas, localizados em aproximadamente $-0,70 \text{ V}$ e $+0,43 \text{ V}$, atribuídos, respectivamente, à presença de átomos de Ti^{IV} e peróxidos na superfície do filme. Aplicando-se um potencial de $-0,45 \text{ V}$, os estados superficiais de Ti^{IV} são potenciostaticamente preenchidos em um potencial ligeiramente mais negativo que aquele no qual o viologênio é reduzido. Consequentemente, a incidência de radiação leva à redução de uma fração significativa desses componentes. Além disso, uma vez que não existem estados superficiais de Ti^{IV} vazios em potenciais mais positivos que aquele no qual o componente V é oxidado, a separação de cargas tem um tempo de vida longo. A $0,00 \text{ V}$, contudo, os estados superficiais de Ti^{IV} encontram-se potenciostaticamente preenchidos a um potencial significativamente mais positivo que aquele no qual V é reduzido e a irradiação leva à redução de uma fração menor desses componentes. Além disso, uma vez que existem estados superficiais de Ti^{IV} vazios em potenciais mais positivos que aquele no qual o componente viologênio é oxidado, o tempo de vida da separação de cargas é curto. Aplicando-se um potencial de $+1,00 \text{ V}$, não se observa a redução do componente viologênio após a irradiação, ao mesmo tempo que qualquer espécie V previamente reduzida é rapidamente oxidada. Dessa forma, nessa montagem pode-se

escrever utilizando-se luz verde em $-0,45$ V, ler com luz vermelha, e apagar pela aplicação de $+1,00$ V.

Figura 12: (a) Esquema da montagem utilizada para o estudo da heterosupermolécula TiO_2 -R-V. (b) Esquema dos níveis de energia da supermolécula.

A construção de sensores diversos também pode ser viabilizada utilizando-se essas montagens, como por exemplo, para a quantificação de oxigênio na faixa de partes por milhão (ppm)⁽⁴³⁾.

Werner et al⁽⁴⁴⁾ descreveram a obtenção de um sensor para íons K^+ e Cl^- , baseado em um complexo derivado de polipiridinas de rutênio e azul de bromotimol (BTB) (**24**). A montagem do sensor envolve a preparação de uma solução contendo PVC (policloreto de vinila), um plastificante, o complexo metálico (sensibilizador) e um ionóforo, que

posteriormente é utilizada para recobrir fibras óticas. Para a detecção de K^+ e Cl^- os ionóforos empregados são, respectivamente, valinomicina e cloreto de tridodecilmetilamônio. Ambos os sensores operam com base no mecanismo de transferência de energia do complexo metálico para o azul de bromotimol, e determinação do tempo de vida desse sensibilizador. No sensor para íons K^+ , a valinomicina e o BTB competem por íons na membrana, de tal forma que a presença de K^+ em solução aquosa leva à extração desse cátion para o interior da membrana, em detrimento da incorporação de prótons. Assim, quanto maior a concentração de potássio em solução e, portanto, na membrana, e assumindo-se a ocorrência de um equilíbrio termodinâmico, menor a concentração de prótons no interior da membrana e, conseqüentemente, menor a fração da forma protonada de BTB, o que intensifica o processo de transferência de energia do complexo metálico para essa espécie após a incidência de luz, diminuindo o tempo de vida do estado excitado do sensibilizador. Por outro lado, no sensor de Cl^- , ocorre uma co-extração dos íons Cl^- e H^+ para o interior da membrana, estes últimos com a finalidade de manter a neutralidade elétrica do meio. Assim, quanto maior a concentração de íons Cl^- em solução, maior a presença desses íons e de prótons no interior da membrana, o que provoca a protonação do BTB e diminui a eficiência do processo de transferência de energia. Os autores ressaltam, contudo, que a aplicação desses sensores requer um pré-tratamento da amostra com um tampão apropriado.

Recentemente, Rogers e Wolf⁽⁴⁵⁾ sintetizaram complexos do tipo (25-26), nos quais o ligante derivado de fosfina é denominado hemi-lábil devido à fraca coordenação do grupo éter ao centro metálico. Pesquisadores observaram que esse tipo de ligante permite a ligação reversível de pequenas moléculas aos complexos metálicos, em virtude da sua habilidade quelante e, dessa forma, podem ser utilizados para a construção de sensores. Os complexos obtidos por Roger e Wolf reagem rapidamente com acetonitrila,

embora irreversivelmente, assim como com derivados de enxofre, como etanotiol, dodecanotiol, dimetilsulfóxido e dimetilsulfeto, sendo inertes na presença de derivados oxigenados como éter, acetona e metanol. Os estudos demonstraram que a coordenação dos analitos aos derivados de rutênio provoca alterações nos espectros de absorção e/ ou emissão das espécies, potencializando suas aplicações para a construção de sensores de

analitos orgânicos. Segundo os pesquisadores, o próximo passo para viabilizar o desenvolvimento desses dispositivos consiste na incorporação desses complexos em filmes.

Nos parágrafos anteriores, discutiu-se a necessidade de se organizar as espécies obtidas sobre suportes, filmes ou matrizes, permitindo o controle espacial das mesmas. Um outro ponto muito importante a ser desenvolvido na química supramolecular consiste no desenvolvimento de sistemas capazes de auto-montagem, formando camadas, filmes, membranas, entre outros. Em 1995, Whitesides⁽⁴⁶⁾ publicou um texto sobre o assunto, no qual ressaltou as vantagens desse mecanismo, mencionando desde a produção de materiais com propriedades novas à eliminação dos erros e custos introduzidos em diversos materiais pela manipulação humana. O autor alerta que a natureza utiliza freqüentemente esse princípio de auto-montagem, cujo exemplo máximo é o desenvolvimento de um embrião a partir da união de duas células, denominada auto-montagem codificada, a qual representa, certamente, um modelo para o próximo século.

1.2. Interações de Complexos Metálicos com DNA

O DNA é um polieletrólito a base de monômeros de desoxiribonucleotídeos, compostos pelo açúcar β -D-2'-desoxiribose ligado a um grupo fosfato negativamente carregado através do C5' e da hidroxila do C3' e uma entre quatro bases possíveis através do C1' (ligações glicosídicas); as quatro bases são adenina (A), guanina (G) (ambas bases purina), citosina (C) e timina (T) (ambas bases pirimidina). Dois polinucleotídeos conectam-se através de pontes de hidrogênio existentes entre bases complementares de cada fita de DNA (A-T; G-C), de acordo com o esquema da figura 13, formando uma dupla hélice, na qual os pares de base dispõem-se aproximadamente paralelos uns aos outros⁽⁴⁷⁾.

Devido as suas características, o DNA pode interagir com moléculas externas, sendo comumente consideradas três maneiras, a saber, ligação superficial na cavidade maior ou menor, intercalação e ligação externa na atmosfera de íons do polinucleotídeo. Moléculas pequenas ligam-se geralmente por ligação superficial na cavidade menor, havendo uma preferência pelo par A-T em relação ao G-C, em virtude de diferenças quanto ao potencial eletrostático (intensidade das atrações eletrostáticas - monopolo/ monopolo, dipolo/ dipolo, dipolo/ dipolo induzido, entre outras), o padrão dos grupos receptores ou doadores de hidrogênio (possibilidade de formação de ligações de hidrogênio) e o tamanho da cavidade menor. Espécies carregadas ligam-se mais fortemente por ligação externa devido à atração eletrostática entre os cátions e os grupos fosfato negativamente carregados, dispostos na periferia da dupla hélice. Ligantes com grupos aromáticos podem interagir por intercalação,

o que provoca um aumento na distância entre os pares de base adjacentes, resultando em uma pequena distorção da hélice, a qual é compensada por ajustes no esqueleto açúcar-fosfato e pelo desenrolamento da dupla hélice⁽⁴⁷⁾.

Figura 13: Estrutura primária do DNA.

A intercalação de heteroaromáticos planares entre pares de bases adjacentes foi observada primeiramente em 1961 por Lerman⁽⁴⁸⁾, mas somente na metade da década de 80 os pesquisadores verificaram a intercalação de complexos metálicos, como por exemplo, $[Ru(phen)_3]^{2+}$ ⁽⁴⁹⁾. Com a escolha de ligantes heteroaromáticos apropriados, de grande aromaticidade, e coligantes adequados, pode-se obter diversos complexos metálicos com propriedades de intercalação. Nesta interação, apenas um dos ligantes se interpõe entre os pares de bases adjacentes, uma vez que a intercalação da espécie é limitada por um fator estérico. Os estudos de Tossi e Kelly⁽⁵⁰⁾ forneceram uma informação adicional, tendo indicado que a hélice de DNA somente consegue acomodar um complexo de rutênio a cada sequência de 10-12 pares de base adjacentes.

A interação de complexos metálicos com o DNA, de qualquer tipo, leva geralmente a uma intensificação da intensidade da luminescência e do tempo de vida do estado excitado. Esse comportamento tem sido atribuído ao microambiente que o DNA cria ao redor da molécula, conferindo rigidez e protegendo-a da água (solvente) e da supressão pelo oxigênio, fatores que provocam o decréscimo na eficiência de processos de desativação não radiativos^(47, 51). De maneira oposta, quando o complexo apresenta dois ou três ligantes fortemente oxidantes, a intensidade de luminescência decresce, devido à supressão de emissão pelas bases do DNA. Em ambos os casos, contudo, a interação pode disparar reações de transferência eletrônica entre os complexos metálicos e o DNA, o que permite

várias aplicações, a saber, determinar o modo de interação entre essas espécies e o DNA, mediar reações de transferência eletrônica entre dois substratos ligados ao DNA, sondar sua estrutura ou topologia e clivá-lo, entre outros.

Experimentos realizados com fitas de DNA de plasmídeo e complexos derivados de rutênio polipiridinas demonstraram a clivagem eficiente do mesmo. Contudo, a clivagem por alguns complexos, como por exemplo, $[Ru(phen)_3]^{2+}$ e $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, apresenta baixo rendimento quântico, e sugeriu-se então que esta ocorre através da sensibilização de oxigênio singlete pelo complexo metálico. O complexo, no estado excitado, transfere energia (ou um elétron) para o oxigênio, produzindo concentrações localizadas de oxigênio singlete⁽⁴⁸⁾, o qual ataca as bases do DNA, de acordo com a reação representada pela equação 1. Sugere-se também que o $O_2^{\bullet-}$ seja convertido em $OH^{\bullet}$ através da formação de H_2O_2 .

Por outro lado, alta eficiência pode ser obtida utilizando-se complexos metálicos fortemente oxidantes, como derivados de TAP (27), HAT (28) e bpz. Nesses casos, o mecanismo operante envolve uma transferência eletrônica fotoinduzida do DNA para o complexo metálico ou, mais especificamente, da guanina para o complexo metálico. Após esse primeiro passo, que gera o cátion radical guanina, a base abstrai um próton da ribose vizinha, formando o radical do açúcar, que induz então a clivagem da ligação fosfodiéster^(47, 50, 51).

Na presença de cátions Mg^{2+} , as reações de fotoclivagem não ocorrem, pois os cátions reduzem as interações eletrostáticas do DNA com os complexos metálicos, uma vez que competem com essas espécies e blindam os grupos fosfato do DNA. Os resultados obtidos com a adição de sais indicaram que o modo de interação do complexo metálico com o DNA não é importante na reação, mas a ocorrência da interação é fundamental⁽⁵⁰⁾.

Outras reações podem ocorrer quanto da interação dos complexos metálicos com DNA, como por exemplo, formação de sítios lábeis ou adutos.

Em alguns casos, o oxigênio pode reagir com o DNA, mais especificamente com a guanina, com alguma preferência pelas seqüências CGA, TGA e CGT. Nessas reações, ocorre inicialmente uma reação de adição na guanina, formando um endoperóxido e, em seguida, espécies como 8-hidroxiguanina. Dessa forma, obtém-se um sítio alcalino-lábil, que pode ser posteriormente clivado por tratamento com uma base, como por exemplo, piperidina a 90°C. Embora não existam trabalhos quantificando o rendimento quântico desse tipo de reação, sugere-se que sejam mais eficientes que a clivagem direta da fita de DNA.

A formação de adutos (29) tem sido observada para complexos do tipo $[Ru(bpy)(TAP)_2]^{2+}$ e $[Ru(TAP)_3]^{2+}$. Propõe-se que estas espécies se formem a partir da reação do complexo reduzido com o radical guanina, de acordo com a seqüência de reações representadas pelas equações 2-5.

Em um experimento bastante interessante, complexos metálicos foram ancorados quimicamente em oligonucleotídeos e verificou-se que a luminescência do complexo pode ser suprimida ao se hibridizar o oligonucleotídeo com a seqüência complementar, mas somente quando a espécie ancorada estiver localizada próximo a uma guanina. Esse comportamento indica a transferência eletrônica fotoinduzida da base para o complexo; além disso, o processo de supressão pode ser relacionado com a formação de um aduto entre o complexo e a fita complementar.

Essas reações de formação de sítios lábeis ou adutos oferecem perspectivas para a utilização de complexos metálicos como reagentes fototerapêuticos. As pesquisas tem demonstrado que esses danos oxidativos podem reduzir a viabilidade biológica do DNA, e, assim, a formação de adutos poderia ser utilizada para impedir a replicação de células cancerosas ou vírus, com a vantagem de que o reagente terapêutico somente seria ativado após a incidência de luz, o que poderia torná-lo menos tóxico que outros medicamentos^(47, 51).

2 – Objetivos

Conforme apresentado no capítulo anterior, os complexos metálicos encontram aplicações na confecção de dispositivos moleculares, sendo um ponto particularmente interessante a elaboração de dispositivos acionados pela incidência de luz, visando o aproveitamento da luz solar para a execução de funções diversas.

Com base nessa idéia, procurou-se, neste trabalho, sintetizar complexos binucleares e trinucleares, com um grupo central derivado de (bipirazina)rutênio(II) e periféricos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, de acordo com o esquema da figura 14. Sob a incidência de luz, essas espécies são capazes de atingir um estado de separação de cargas, que consiste no primeiro passo para o desenvolvimento da fotossíntese artificial, e constituem a base dos dispositivos denominados diads ou triads. Medidas de tempo de vida e flash-photolysis apontaram a ocorrência do processo por um mecanismo de transferência eletrônica intramolecular.

Figura 14: Estrutura espacial dos complexos binucleares estudados neste trabalho.

No texto do capítulo anterior, destacou-se a também possibilidade de interação de complexos metálicos com DNA, provocando, entre outros efeitos, a clivagem dessa estrutura, o que pode ser utilizado para impedir o desenvolvimento de células cancerosas ou vírus, a partir da incidência de luz sobre o sistema. Essa idéia embasou a síntese de um complexo derivado de phen, $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$, uma vez que esse ligante é adequado para interações com o DNA, particularmente para a intercalação. Essa espécie foi caracterizada com o auxílio da formação de complexos binucleares, com periféricos do tipo $[Fe(CN)_5]^{3-}$ e $[Ru(edta)H_2O]^{2-}$, tendo sido investigados o comportamento espectroscópico, eletroquímico e fotofísico.

3 – Síntese e Análise Elementar

3.1. $[Ru^{II}(bpz)_3]Cl_2 \cdot 3,5H_2O$

O composto foi sintetizado seguindo-se o procedimento descrito na literatura⁽⁵²⁾.

3.2. $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3,5H_2O$

Adicionaram-se, em um balão de duas bocas de 125 mL, 0,063 g de $[Ru^{II}(bpz)_3]Cl_2 \cdot 3,5H_2O$ ($n = 0,089$ mmol), 0,049 g de $Ru^{II}(bpy)_2Cl_2 \cdot H_2O$ ($n = 0,098$ mmol) e 40 mL de uma mistura 30% etanol/ água. A suspensão obtida foi deixada em refluxo por 1:20 h, borbulhando-se argônio durante todo este tempo para manter a solução sob agitação. Após este tempo de refluxo, adicionou-se à mistura reacional 0,0095 g de LiCl ($n = 0,22$ mmol), e refluxou-se a solução durante mais 20 minutos. O solvente foi então evaporado até quase à secura com o auxílio de um evaporador rotatório. Adicionou-se ao balão 20 mL de etanol absoluto e transferiu-se a solução para um bquer. A esta solução, adicionou-se 0,25 g de NH_4PF_6 ($n = 1,5$ mmol) dissolvido em 2 mL de H_2O e a solução resultante foi colocada no freezer. O sólido precipitado foi recolhido em um funil de placa sinterizada, lavado com aproximadamente 5 mL de H_2O e seco em um dessecador à vácuo. O sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica de Al_2O_3 utilizando-se uma mistura 20: 80 (v/ v) metanol/ acetonitrila como eluente. A fração correspondente à solução do complexo de interesse foi evaporada até a secura com o auxílio de um evaporador-rotatório. O sólido obtido foi dissolvido em um volume mínimo de acetonitrila, suficiente apenas para dissolução completa do mesmo, e a solução adicionada a 40 mL de éter dietílico rapidamente agitado com o auxílio de um agitador magnético. O sólido precipitado foi recolhido em um funil de placa sinterizada, seco em dessecador à vácuo e enviado à microanálise.

Os resultados da análise elementar são coerentes com os esperados para a fórmula $[Ru^{II}(C_8H_6N_4)_3Ru^{II}(C_{10}H_8N_2)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3,5H_2O$ ($M = 1522,40$ g/ mol). Esperado: C 34,7%; H 2,7%; N 14,7%. Experimental: C 34,2%; H 3,0%; N 14,5%.

3.3. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})](\text{PF}_6)_2$ ⁹⁸

Adicionaram-se em um balão de 125 mL, 0,95 g de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,9$ mmol), 0,66 g de bpz ($n = 4,1$ mmol) e 40 mL de etilenoglicol. A suspensão obtida foi deixada em refluxo durante 30 minutos, sendo em seguida resfriada à temperatura ambiente para remoção do excesso de bpz, através de filtração a vácuo. Ao filtrado, adicionou-se 6 mL de solução saturada de NH_4PF_6 e 10 mL de água desionizada, gota a gota. O sólido precipitado foi recolhido em um funil de placa sinterizada, lavado com aproximadamente 5 mL de água desionizada e recristalizado em acetonitrila e éter dietílico. Para tanto, o sólido foi dissolvido em um volume mínimo de éter, e a solução obtida adicionada gota a gota a aproximadamente 80 mL de acetonitrila rapidamente agitada em agitador magnético. O sólido precipitado foi recolhido em um funil de placa sinterizada e purificado em coluna cromatográfica de Al_2O_3 , utilizando-se uma mistura de 20: 80 (v/ v) metanol/ acetonitrila como eluente. A fração contendo o composto de interesse foi evaporada até a secura com o auxílio de um evaporador-rotatório e o sólido obtido recristalizado novamente em acetonitrila e éter.

A análise elementar forneceu resultados coerentes com a fórmula $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)](\text{PF}_6)_2$ ($M = 861,53$ g/ mol). Esperado: C 39,0%; H 2,6%; N 13,0%. Experimental: C 39,4%; H 2,6%; N 13,2%.

3.4. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Em um balão de 2 bocas de 125 mL, adicionaram-se 0,10 g de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})](\text{PF}_6)_2$ ($n = 0,12$ mmol), 0,07 g de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,14$ mmol) e 50 mL de uma mistura 30: 70 (v/ v) etanol/ água. A mistura reacional foi deixada em refluxo durante 1:30 h, sob fluxo de argônio, para manter a agitação da solução. Após esse tempo, o solvente foi eliminado com o auxílio de um evaporador-rotatório, e o sólido presente no balão foi dissolvido em 17 mL de etanol absoluto e 3 mL de água desionizada. A essa solução, adicionou-se 0,28 g de NaPF_6 , e o sólido precipitado foi recolhido em um funil de placa sinterizada. O sólido foi purificado em coluna de Al_2O_3 , utilizando-se acetonitrila como eluente. A fração contendo o composto de interesse foi evaporada até a secura com o auxílio de um evaporador-rotatório, e o sólido presente no balão removido para um funil de placa sinterizada com a adição de pequenos volumes de água desionizada. O sólido foi seco em dessecador à vácuo e enviado à microanálise.

A análise elementar forneceu resultados coerentes com a fórmula $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esperado: C 38,2%; H 2,9%; N 11,1%. Experimental: C 38,7%; H 3,1%; N 10,8%.

3.5. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Em um balão de 2 bocas de 125 mL, adicionaram-se 0,96 g de $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,7 \text{ mmol}$), 0,40 g de 2,2'-bpz ($n = 2,5 \text{ mmol}$) e 50 mL de etanol absoluto. A mistura reacional foi refluxada durante 12 h, sob fluxo de argônio, para manter a agitação da solução. Decorrido esse tempo, a mistura reacional foi filtrada para remoção do excesso de reagentes de partida, e o filtrado evaporado até a secura com o auxílio de um evaporador rotatório. O sólido contido no balão foi dissolvido em 80 mL de água desionizada, e à solução resultante adicionou-se 1,95 g de NH_4PF_6 . O sólido precipitado foi recolhido em um funil de placa sinterizada, lavado com 40 mL de água desionizada, dividida em 3 porções, e seco em dessecador à vácuo.

O sólido foi purificado em coluna de Al_2O_3 utilizando-se uma mistura 3:1 (v/v) tolueno/ acetonitrila para eluição das impurezas, e 1:1 (v/v) tolueno/ acetonitrila para eluir o composto de interesse. A fração contendo o complexo desejado foi evaporada até a secura com o auxílio de um evaporador rotatório, e o sólido resultante recristalizado em acetonitrila e éter. O sólido obtido foi seco em dessecador à vácuo e enviado à microanálise.

A análise elementar forneceu resultados coerentes com a fórmula $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4)\text{Cl}]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esperado: C 47,0%; H 3,0%; N 13,7%. Experimental: C 47,2%; H 3,0%; N 13,6%.

Os complexos de partida $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram sintetizados em nosso laboratório seguindo procedimentos descritos na literatura⁽⁵³⁾, e foram utilizados sem prévia purificação.

A 2,2'-bpz também foi preparada em nosso laboratório por pirólise do complexo bis(2-pirazinacarboxilato) de cobre(II) e recristalizada em acetona⁽⁵⁴⁾.

Para o refluxo e as recristalizações, utilizaram-se solventes P.A., Merck, Synth ou Losco Chemical. Para a precipitação dos complexos, utilizaram-se sais de PF_6 da Merck. Na purificação dos complexos por coluna cromatográfica, utilizou-se alumina neutra da Carlo Erba em colunas de 20 cm de altura por 2 cm de diâmetro, e solventes grau HPLC, Merck ou Carlo Erba, com exceção do tolueno, Merck, de grau analítico.

No que diz respeito à parte experimental, para a obtenção dos espectros eletrônicos e de emissão, e nos experimentos de fotólise por pulso de laser utilizaram-se reagentes de grau analítico ou água desionizada. Para o registro dos voltamogramas cíclicos, quando em meio orgânico, utilizou-se acetonitrila grau HPLC (Merck), acondicionada sobre peneira molecular (Merck) de diâmetro 3 Å. Os espectros RMN foram registrados em acetonitrila deuterada Merck (CD₃CN).

4 - Parte Experimental

4.1. RMN

Os espectros ^1H RMN e 2D COSY foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro Bruker AC 200, utilizando-se soluções $10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$ dos complexos em acetonitrila deuterada.

4.2. Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453 interfaceado a um microcomputador Vectra XM, a partir de soluções aquosas dos complexos em concentrações na faixa de $10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.

As curvas obtidas foram decompostas por funções bigaussianas utilizando um programa desenvolvido em nosso grupo.

4.3. Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram efetuados com o auxílio de dois sistemas da Princeton Applied Research Corp. (PARC). Alguns voltamogramas cíclicos foram obtidos em um sistema polifuncional constituído de um programador universal (modelo 175), um potenciostato/ galvanostato (modelo 173) acoplado a um conversor de corrente/ coulômetro digital e um registrador modelo 7090A da Hewlett Packard. Os voltamogramas cíclicos mais recentes foram registrados com o auxílio de um potenciostato/ galvanostato modelo 283 interfaceado a um microcomputador. Em ambos os casos, utilizou-se uma cela eletroquímica apresentando um sistema convencional de 3 eletrodos, sendo que o eletrodo auxiliar consiste em uma espiral de Pt e os eletrodos de trabalho e referência dependem do solvente utilizado na preparação das soluções. Para as medidas em meio orgânico, utilizaram-se eletrodo de trabalho de Pt e eletrodo de referência de Ag/ Ag^+ em solução de AgNO_3 $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ e TeAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($E_0 = 0,503 \text{ V vs EPH}$). Em soluções aquosas, utilizaram-se eletrodo de trabalho de carbono vítreo e eletrodo de referência de Ag/ AgCl em solução de KCl $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ saturada com AgCl ($E_0 = 0,222 \text{ V vs EPH}$).

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a partir de soluções $10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo em acetonitrila ou DMF contendo TeAClO_4 $0,1 \text{ M}$ como eletrólito suporte, e soluções

na faixa de concentração $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ em água desionizada contendo KCl 0,5 M como eletrólito suporte.

4.4. Espectroeletroquímica

Os espectros eletrônicos a vários potenciais foram registrados com o auxílio de um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453 interfaceado a um microcomputador Vectra XM ou um espectrofotômetro de fibra óptica Guided Wave modelo 260, acoplado a um microcomputador. A aplicação do potencial foi efetuada utilizando-se equipamentos da Princeton Applied Research Corp., a saber, um potenciostato modelo 173 ou um bi-potenciostato modelo 366.

Para as medidas realizadas no espectrofotômetro modelo 8453, utilizou-se uma cubeta de caminho óptico 0,025 cm, que possui um minigrid de ouro como eletrodo de

Figura 15: Esquema da cela eletroquímica utilizada nas medidas realizadas no espectrofotômetro modelo 8453.

trabalho (figura 15). Nas medidas efetuadas no espectrofotômetro de fibra óptica, utilizou-se uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo que a sonda do equipamento posiciona-se abaixo do eletrodo de trabalho que, nesse experimento, consistiu em um eletrodo de Pt. Nos dois casos, utilizaram-se eletrodos de Ag/ Ag⁺ em AgNO₃ 0,01 M e TeClO₄ 0,1 M como referência ($E_0 = 0,503 \text{ V vs EPH}$) e espiral de Pt como auxiliar. As medidas foram efetuadas a partir de soluções $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ em acetonitrila contendo TeClO₄ 0,1 M como eletrólito suporte.

4.5. Fotofísica e Fotoquímica

Os experimentos de fotoquímica foram realizados utilizando-se um espectrofotômetro de luminescência LS-100 da Photon Technology International Inc., interfaceado a um microcomputador. Para as medidas a temperatura ambiente, introduziu-se a amostra em uma cela de quartzo de 4 faces de caminho óptico 1,00 cm. Nas medidas a baixa temperatura, utilizou-se um Dewar de quartzo com dedo frio transparente, dentro do qual introduziu-se nitrogênio líquido e um tubo de quartzo, de diâmetro aproximadamente igual a

3 mm, preenchido com a solução da amostra a ser estudada. As concentrações foram escolhidas de modo a se obter uma absorbância de aproximadamente 0,4. O solvente utilizado para preparar as soluções foi etanol absoluto, que permite a obtenção de um vidro rígido transparente quando resfriado em nitrogênio líquido.

Para a determinação de rendimentos quânticos de emissão seguiu-se o procedimento descrito a seguir. Escolheu-se um padrão, nesse caso, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, o qual apresenta rendimento quântico de emissão $\phi = 0,042$ quando excitado em 436 nm⁽¹⁰⁹⁾. Prepararam-se soluções aquosas do padrão, de $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e da espécie em estudo, em concentrações na faixa de 10^{-5} mol.dm⁻³, efetuando-se, para cada uma, a seguinte seqüência de passos:

- 1) registro do espectro eletrônico em cubeta de caminho ótico $b = 1$ cm;
- 2) remoção do oxigênio passando-se através da solução uma corrente de nitrogênio durante 10 minutos;
- 3) obtenção do espectro de emissão utilizando-se uma cubeta triangular para minimizar o efeito de reabsorção de luz emitida pela espécie em estudo.

A partir dos dados obtidos e com o auxílio da equação 6^(55, 92), pode-se calcular os rendimentos quânticos desconhecidos.

$$\phi_x = \phi_s \left(\frac{I_x}{I_s} \right) \left(\frac{A_s}{A_x} \right) \quad (\text{eq.6})$$

onde os índices s e x se referem, respectivamente, ao padrão e à espécie cujo rendimento quântico de emissão se deseja determinar;

ϕ = rendimento quântico de emissão;

A = absorbância da espécie em 436 nm;

I = intensidade de emissão da espécie, integrada sobre a faixa de comprimento de onda investigada.

As medidas de fotólise por pulso de laser foram efetuadas em um espectrômetro resolvido no tempo modelo LP900S1 da Edinburgh Analytical Instruments interfaceado a um PC compatível. Esse equipamento consiste de uma fonte de laser pulsado para excitação da amostra (Continuum Surelite II-10 Laser), uma lâmpada de xenônio pulsada ou contínua, posicionada a 90° em relação à fonte de excitação, para o monitoramento da espécie formada (xP900 Xenon Lamp Pulser e Xe900 Xenon Lamp, respectivamente), um monocromador posicionado após a câmara de amostra para análise do feixe de saída (TM 300), um detetor (PMT) e um osciloscópio (Textronix TDS 520B DSO). Utilizaram-se nas medidas soluções aquosas de concentração na faixa de 10^{-3} – 10^{-4} mol.dm⁻³, adequadas à obtenção de absorbância aproximadamente igual a 1,0. As soluções empregadas nesses experimentos foram previamente desaeradas com argônio ou nitrogênio, de modo a eliminar o oxigênio, que age como supressor de emissão.

Os valores de tempo de vida do estado excitado foram obtidos a partir da análise das curvas de voltagem versus tempo registradas nesses experimentos; essa análise foi efetuada com o auxílio de um programa de ajuste exponencial dessas curvas, o qual permite, pelo controle de alguns parâmetros, determinar a curva exponencial mais apropriada para um certo conjunto de dados.

Com o auxílio dessas mesmas curvas, registradas na faixa de comprimento de onda de 380 nm a 820 nm, em intervalos de 10 nm, construiu-se o espectro de absorção diferencial do transiente. Para tanto, determinou-se a diferença de voltagem entre o ponto de máximo dessas curvas, ou um ponto associado a um tempo específico, e um ponto no infinito, após a estabilização do sinal de voltagem, conforme indicado na figura 16; os valores assim obtidos foram divididos por um fator de escala para normalizar os dados registrados para cada comprimento de onda, e colocados em um gráfico contra o comprimento de onda, obtendo-se então o espectro de absorção diferencial do transiente.

Figura 16: Curvas de voltagem versus tempo registradas nos experimentos de fotólise por pulso de laser. Exemplo de análise de curva para construção do espectro de absorção diferencial do transiente.

As demais condições experimentais, específicas de cada técnica e de cada composto, serão descritas nos itens destinados a Resultados e Discussão.

5 – Sistema Derivado de $[Ru(bpz)_3]Cl_2 \cdot 3,5H_2O$

5.1. Resultados e Discussão

Conforme mencionado, estudou-se nesse trabalho o comportamento dos sistemas polinucleares $[Ru^II(bpz)_3Ru^II(bpy)_2Cl]^{3+}$, $[Ru^II(bpz)_3Fe^II(CN)_5]^-$ e $(CN)_5Fe^III(bpz)Ru^II(bpz)_2Ru^II(bpy)_2Cl]^+$, nos quais os índices *c* e *p* significam metal central e metal periférico, respectivamente.

Em relação ao complexo $[Ru^II(bpz)_3Ru^II(bpy)_2Cl]^{3+}$, alguns dados preliminares foram publicados na dissertação de mestrado⁽¹⁾, contudo mais tarde constatou-se que o sólido estava contaminado com $[Ru^II(bpz)_3]^{2+}$, em quantidade pequena mas suficiente para interferir nas medidas fotofísicas, e então esse sistema foi novamente investigado nesse trabalho.

5.1.1. Espectroscopia Eletrônica

- $[Ru^II(bpz)_3Ru^II(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3,5H_2O$

No espectro eletrônico do complexo (figura 17), observa-se a presença de duas bandas de absorção intensas, em 444 nm e 576 nm, além de um ombro em 344 nm, os quais devem corresponder ao somatório dos espectros eletrônicos dos complexos $[Ru^II(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru^II(bpy)_2(bpz)Cl]^+$.

De acordo com Scandola et al⁽⁹¹⁾, na formação de sistemas polinucleares a coordenação de complexos metálicos através de ligantes de ponte promove pequenas perturbações nos níveis de energia de cada uma das sub-unidades, demonstrando a ocorrência de interações fracas entre elas. Isso possibilita uma descrição localizada desses sistemas, que podem então ser estudados com base nas propriedades das unidades individuais. Um comportamento semelhante foi observado por Callahan et al⁽⁹³⁾ e Indelli et al^(94, 118) em complexos binucleares de Ru(II) ou mistos Ru(II)-Rh(III), respectivamente.

Dessa forma, o espectro eletrônico do $[Ru^II(bpz)_3Ru^II(bpy)_2Cl]^{3+}$ foi decomposto e analisado com base nas transições observadas em complexos modelo, $[Ru^II(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru^II(bpy)_2(pz)Cl]^+$, e em dados de literatura, compatíveis com a presença de bandas de absorção em 290 nm ($\epsilon = 4,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 314 nm ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 342 nm ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 376 nm ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 406 nm ($\epsilon = 4,2 \cdot 10^3$

$\text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 426 nm ($\varepsilon = 3,3.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 443 nm ($\varepsilon = 4,1.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 465 nm ($\varepsilon = 6,2.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$) e 574 nm ($\varepsilon = 8,5.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$).

De uma maneira geral, a região do UV caracteriza-se pela presença de bandas correspondentes às transições internas dos ligantes, as quais apresentam intensidades muito altas e são também observadas nos espectros eletrônicos dos ligantes livres. Acima de 400 nm, ocorrem bandas de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante (MLCT), largas e intensas; na região entre 300 nm e 400 nm, verifica-se também a presença dessas bandas, de intensidade comparável ou maior que as primeiras, geralmente atribuídas às transições aos estados do ligante de maior energia⁽⁹⁵⁾.

A partir dessas considerações gerais, pode-se atribuir as bandas em 290 nm e 314 nm às transições internas dos ligantes bpy e bpz, respectivamente. Essa atribuição baseia-se no fato da bpz apresentar níveis anti-ligantes de menor energia que a bpy, devido a maior capacidade π -receptora, sendo também coerente com os comprimentos de onda observados para as transições internas desses ligantes nos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^(96, 97) e $[\text{Ru}(\text{bpz})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$, a saber, 285 nm e 308 nm.

As bandas em 443 nm, 406 nm e 342 nm podem ser associadas às transições MLCT ocorrendo na unidade central, $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, de acordo com os dados obtidos em literatura para o complexo livre^(98, 99) ou coordenado a outros centros metálicos, como por exemplo, $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ ⁽⁶⁹⁾ e $[\text{Ru}(\text{edta})]^{2-}$ ⁽⁶⁷⁾. Formalmente, as bandas em 443 nm e 406 nm são atribuídas à transição $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*(1))$, sendo essa última associada a uma transição vibrônica, e a banda em 342 nm à transição $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*(2))$ ⁽⁹⁸⁾. No complexo em estudo, verifica-se um comportamento semelhante ao observado nos polinucleares $\{[\text{Ru}(\text{bpz})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5]_n\}^{2-3n}$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpz})_3[\text{Ru}(\text{edta})]_n\}^{2-2n}$ ⁽⁶⁷⁾, nos quais a coordenação do segundo centro metálico afeta de maneira pouco significativa a energia das transições MLCT da unidade central.

As demais bandas correspondem então a transições MLCT na unidade periférica, do centro metálico para a bpy e para o ligante em ponte, bpz. O espectro eletrônico do complexo modelo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^+$, o qual pode ser observado na figura 17, apresenta bandas de absorção em 565 nm, 489 nm, 446 nm, 384 nm e 337 nm. Nessa deconvolução proposta⁽¹⁾, as bandas em 489 nm e 384 nm foram atribuídas às transições MLCT $\text{Ru}_p(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*(1))$ e $\text{Ru}_p(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*(2))$. Os máximos em 446 nm e 337 nm também foram relacionados a transições para o ligante bpy, tendo sido associadas, contudo, a um efeito do desdobramento dos orbitais π e π^* desse ligante pela interação com os orbitais do centro metálico. A banda situada em 565 nm foi então atribuída à transição MLCT $\text{Ru}_p(d\pi) \rightarrow \text{pz}(\pi^*)$. Assim, de acordo com o comportamento observado para esse complexo modelo, no qual a transição metal $\rightarrow$ pirazina ocorre na região de menor energia, atribuiu-se a banda em 574 nm à transição MLCT $\text{Ru}_p(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*(1))$. A partir da diferença de energia entre os

orbitais $\pi^*(1)$ e $\pi^*(2)$ da bpz, calculada em 6670 cm^{-1} para o complexo em estudo, determina-se o comprimento de onda estimado para a transição MLCT para o nível $\pi^*(2)$, que deve corresponder a aproximadamente 415 nm. Sendo assim, atribuiu-se a banda em 426 nm à transição MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$.

Figura 17: (a) Espectro eletrônico de uma solução $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.dm}^{-3}$ em acetonitrila do complexo modelo $[Ru^{II}(bpy)_2(pz)Cl]^+$. (b) Espectro eletrônico de uma solução $4,8 \cdot 10^{-5}\text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3,5H_2O$ em etanol.

As bandas em 465 nm e 376 nm podem ser associadas às transições MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$ e $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$, respectivamente⁽¹⁰⁰⁾. No complexo binuclear, verifica-se o aumento na energia das transições do metal periférico para o ligante bpy, quando

comparado ao complexo modelo $[Ru^{II}(bpy)_2(pz)Cl]^{+1}$, o que pode ser explicado pela maior estabilização conferida pela bpz aos orbitais do metal.

Na tabela 1, encontram-se resumidas as atribuições propostas para o complexo em estudo, assim como aquelas correspondentes nos compostos modelo.

Tabela 1: Quadro geral das atribuições propostas para o complexo $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ e para os compostos modelo, $[Ru^{II}(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru^{II}(bpy)_2(pz)Cl]^+$. Transições expressas em comprimento de onda (nm).

Transição \ Complexos	$[Ru^{II}(bpz)_3]^{2+}$	$[Ru^{II}(bpy)_2(pz)Cl]^+$	$[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$
$Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$	445	-	443, 406
$Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$	~340	-	342
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$	-	489, 446	465
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$	-	384, 337	376
$Ru(d\pi) \rightarrow pz(\pi^*)$	-	565	-
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$	-	-	574
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$	-	-	426

- $[Ru^{II}(bpz)_3Fe^{II}(CN)_5]^-$

Conforme observado na figura 18 e discutido no item acima, verificam-se no espectro eletrônico do complexo $[Ru^{II}(bpz)_3]^{2+}$ uma banda de absorção intensa em 442 nm e ombros em 410 nm e 336 nm. A adição de uma quantidade estequiométrica de $[Fe^{II}(CN)_5NH_3]^{3-}$ leva à formação do complexo binuclear $[Ru^{II}(bpz)_3Fe^{II}(CN)_5]^-$ e ao aparecimento de uma banda em 685 nm, paralelamente ao desenvolvimento de um ombro na região de 500 nm.

Um estudo espectroscópico detalhado sobre a série de complexos binucleares a heptanucleares encontra-se reportado em literatura por Toma e Lever⁽⁶⁹⁾, os quais atribuíram a banda em 685 nm e o ombro em 500 nm às transições MLCT $Fe(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ e $Fe(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$, respectivamente.

Quando se compara as transições metal periférico $\rightarrow bpz$ nos complexos binucleares $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru^{II}(bpz)_3Fe^{II}(CN)_5]^-$, verifica-se que essas ocorrem em menor energia no último, indicando a menor estabilização dos orbitais do ferro(II) em relação ao rutênio(II), o que deve se refletir nos potenciais de oxidação do centro metálico.

Figura 18: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3]^{2+}$. (B) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo binuclear $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Fe}_p^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$.

5.1.2. Voltametria Cíclica

- $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Fe}_p^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$

Observa-se no voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ em meio aquoso (figura 19) um par de ondas em $-0,56 \text{ V}$ vs EPH, que pode ser atribuído a um processo redox reversível do ligante bpz.

Adicionando-se ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ um volume adequado de solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$, de tal forma a se obter uma proporção 1:1, desenvolve-se um par de ondas reversível em $0,71 \text{ V}$ vs EPH, atribuído ao processo redox do ferro da unidade periférica. Um comportamento reversível para um processo redox indica que a oxidação ou redução de uma determinada espécie não leva à ocorrência de reações químicas subseqüentes, pelo menos na escala de tempo do experimento de voltametria cíclica⁽¹⁰¹⁾. Com base nessa informação, pode-se sugerir que o complexo binuclear formado apresenta certa estabilidade frente à dissociação, pelo menos no aspecto cinético. Essa sugestão pode ser confirmada pelos resultados divulgados por Toma e Lever⁽⁶⁹⁾ para a série de complexos polinucleares,

tendo sido determinada uma constante de equilíbrio K ($= k_{\text{formação}}/k_{\text{dissociação}}$) da ordem de 10^7 para a espécie binuclear.

Figura 19: Voltamogramas cíclicos de uma solução aquosa $9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3\text{Fe}_\text{P}(\text{CN})_5]$ contendo $\text{KCl } 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ como eletrólito suporte. (A) $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ e (B) $[\text{Ru}(\text{bpz})_3\text{Fe}_\text{P}(\text{CN})_5]$. Velocidade de varredura: $v = 200 \text{ mV/s}$.

Analisando-se os potenciais de redução do íon férrico livre e coordenado ao $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, verifica-se que a coordenação leva a um deslocamento para potenciais mais positivos, indicando a maior estabilização da espécie reduzida, o que pode ser atribuído ao caráter π receptor do ligante de ponte⁽¹⁰⁵⁾. Ao mesmo tempo, observa-se que a coordenação dessa unidade periférica não altera o potencial de redução dos ligantes bpz na unidade central, confirmando os resultados espectroscópicos previamente discutidos, os quais demonstraram que a presença da unidade periférica afeta muito pouco os níveis de energia do grupo central.

5.1.3. Fotofísica e Fotoquímica^(18, 106-108, 110-119, 147, 148)

Os experimentos efetuados com a série de complexos polinucleares derivados do $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ foram conduzidos com o objetivo de se avaliar a interferência dos grupos

periféricos nas propriedades da unidade central. Assim, investigou-se essa série de complexos, incluindo o $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, quanto à ocorrência de emissão e obteve-se o tempo de vida do estado excitado. Os resultados obtidos levaram à determinação de uma série de constantes de supressão de emissão da unidade central por diversas espécies, o que possibilitou a elaboração de algumas conclusões a respeito do sistema. Os estudos foram complementados através de experimentos de fotólise por pulso de laser, para obtenção do espectro eletrônico do estado excitado dos complexos binucleares.

Para facilitar a discussão, cabe aqui repassar alguns resultados obtidos com o $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, publicados em um trabalho anterior⁽¹⁾. À temperatura ambiente e em meio aquoso, o complexo apresenta uma banda de emissão intensa em 608 nm, quando excitado no comprimento de onda de máxima absorção no visível – 445 nm. O tempo de vida determinado nessas condições corresponde a 694 ns. À baixa temperatura (77 K) e em matriz de etanol, a excitação do complexo em 445 nm leva à obtenção de bandas de emissão em 572 nm e 618 nm, as quais diferem em 1302 cm^{-1} , caracterizando uma progressão vibracional e indicando emissão a partir do nível $^3\text{MLCT Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*)$ de menor energia.

- $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

No espectro de emissão à baixa temperatura (figura 20), obtido excitando-se o complexo em 444 nm, pode-se observar a presença de bandas em 571 nm, 617 nm e 680 nm, cuja diferença de energia corresponde a 1306 cm^{-1} e 1501 cm^{-1} , respectivamente. Esses valores apresentam grandezas típicas de energia vibracional, indicando a ocorrência de emissão a partir de um nível tripleto de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante. O tempo de vida determinado para o complexo foi $\tau = 9,4\text{ }\mu\text{s}$.

Nesse ponto, cabe lembrar os resultados obtidos com o complexo modelo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^+$ a baixa temperatura, cujos espectros de excitação e emissão podem ser observados na figura 20. Esse complexo apresenta bandas de emissão em 660 nm e 696 nm, as quais diferem em 784 cm^{-1} e, conforme esperado, o espectro de excitação, registrado fixando-se a emissão nesses máximos, é coerente com o espectro eletrônico da espécie. O tempo de vida determinado para o complexo corresponde a $\tau = 6,1\text{ }\mu\text{s}$.

Confrontando-se os resultados obtidos com os complexos $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^+$, verifica-se que a emissão na espécie binuclear não ocorre a partir do nível de transferência de carga da unidade periférica. A análise dos dados permite inferir que a emissão a partir desse grupo periférico ocorreria em energia menor que a observada no espectro de emissão do binuclear.

Figura 20: Espectros de excitação e emissão a 77 K de (a) uma solução $5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru(bpy)_2(pz)Cl]^+$ em etanol; (b) uma solução $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3,5H_2O$ em etanol.

Compararam-se então os espectros de emissão dos complexos $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ e verificou-se que os mesmos podiam ser praticamente sobrepostos; conseqüentemente, a diferença de energia entre os máximos de emissão apresentou valores muito próximos, indicando a ocorrência de emissão a partir do mesmo

estado excitado em ambas as espécies⁽¹⁸⁾. Conclui-se então que no complexo binuclear o estado emissor corresponde ao nível $^3\text{MLCT Ru}_c(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*)$ de menor energia.

O espectro de excitação do complexo (figura 20), registrado fixando-se o comprimento de onda de emissão em 617 nm, apresenta bandas em 430 nm, 448 nm e 497 nm, reproduzindo o espectro eletrônico da unidade central, $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$. Analisando-se esse dado, conclui-se que a emissão ocorre a partir dos níveis energéticos do grupo central, corroborando os resultados obtidos a partir das diferenças de energia entre os máximos da progressão vibracional do espectro de emissão.

À temperatura ambiente, observa-se apenas uma fraca emissão do complexo binuclear (figura 21). De modo a verificar a eficiência da supressão de emissão da unidade central pelo grupo periférico, determinaram-se os rendimentos quânticos de emissão das espécies $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, para efeito comparativo, assim como os tempos de vida do estado excitado. Com o auxílio desses dados, calcularam-se os valores dos potenciais redox do estado excitado (E_{D^+/D^*} ; E_{D^*/D^-}), das constantes de desativação radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) do estado excitado, a variação de energia livre da reação para os processos de transferência de elétron ou energia (ΔG^0) e a constante de velocidade de transferência de elétrons ou energia (k_{el} ; k_{en}).

Figura 21: Espectros de emissão dos complexos (a) $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3]^{2+}$ ($1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) e (b) $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ ($3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) em meio aquoso. $\lambda_{\text{exc.}} = 444 \text{ nm}$. O perfil obtido em (b) deve-se à baixa intensidade de emissão da espécie.

Os potenciais redox do estado excitado foram calculados com o auxílio das equações 7 e 8 abaixo^(64, 90, 106-108):

$$E_{D^{+}/D^{\bullet}} = E_{D^{+}/D}^0 - E^{0-0} \text{ (eq. 7)}$$

$$E_{D^{\bullet}/D} = E_{D/D}^0 + E^{0-0} \text{ (eq. 8)}$$

onde $E_{D^{+}/D}^0$ e $E_{D/D}^0$ = potenciais de oxidação (centrada no metal) e redução (centrada no ligante) do complexo, obtidos pela voltametria cíclica (V);

E^{0-0} = energia da transição 0 – 0, corresponde ao máximo de emissão da banda de maior energia a 77K (eV).

Os valores das constantes radiativa e não radiativa foram determinados a partir do rendimento quântico de emissão das espécies e do tempo de vida do estado excitado, de acordo com as equações 9 e 10^(55, 92, 110):

$$\phi_{em} = \eta_{isc} k_r \tau_{ee} \text{ (eq. 9)}$$

$$\frac{1}{\tau_{ee}} = \sum_n k_n \text{ (eq. 10)}$$

onde ϕ_{em} = rendimento quântico de emissão;

η_{isc} = rendimento quântico de cruzamento entre sistemas;

τ_{ee} = tempo de vida do estado excitado (s).

Contudo, para que a equação 9 possa ser utilizada para os cálculos, o rendimento quântico de cruzamento entre sistemas, que consiste na eficiência de decaimento da espécie do estado excitado singlete para o estado emissor triplete, deve ser igual a 1, como normalmente observado para complexos de rutênio polipiridínicos⁽¹¹⁰⁾.

Na equação 10, o inverso do tempo de vida corresponde ao somatório de todas as constantes responsáveis pela desativação do estado excitado. Para o complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, consideram-se apenas as constantes k_r e k_{nr} , contudo para a espécie binuclear deve-se incluir também a constante de transferência de elétrons (ou energia), que também colabora para o decaimento do estado triplete. De acordo com a literatura^(64, 111, 112), essas constantes de transferência de elétrons (ou energia) podem ser obtidas a partir dos tempos de vida do estado excitado no complexo binuclear e de um composto modelo adequado, segundo a equação 11:

$$k_{et} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \text{ (eq. 11)}$$

onde τ e τ_0 correspondem, respectivamente, ao tempo de vida do estado excitado da espécie em estudo e do composto modelo.

Conforme mencionado, a supressão da emissão pode ocorrer por transferência de elétrons ou energia. Para os processos de supressão oxidativa e redutiva, a energia livre da

reação de transferência eletrônica pode ser calculada com o auxílio das equações 13 e 15, respectivamente^(4, 8, 107, 108).

$$\Delta G^0 = E^0_{D^+/D} - E^0_{A^-/A} - E^0_{D^0} \text{ (eq. 13)}$$

$$\Delta G^0 = -E^0_{D^-/D} + E^0_{A^+/A} - E^0_{D^0} \text{ (eq. 15)}$$

Da mesma forma, tem-se a equação correspondente para um processo de supressão por transferência de energia (equação 14)⁽⁸⁰⁾.

$$\Delta G^0 = E^0_{A^*/A} - E^0_{D^*/D} \text{ (eq. 16)}$$

onde os índices D e A referem-se, respectivamente, às espécies doadora e receptora de energia.

Os valores obtidos para os diversos parâmetros encontram-se resumidos na tabela 2. A partir dos resultados dessa tabela, verifica-se que a coordenação do grupo periférico leva à diminuição do rendimento quântico de emissão, refletindo a ocorrência de supressão eficiente, o que também pode ser evidenciado quando se compara os tempos de vida do complexo mononuclear, $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, e do binuclear, $[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$.

Tabela 2: Valores comparativos de diversos parâmetros para as espécies $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ à temperatura ambiente.

Parâmetros	$[Ru(bpz)_3]^{2+}$	$[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$
ϕ_{em}	0,051	0,007
τ_{ee}/ ns	694,0	558,7
$E^0_{D^0}/ eV$	2,17	2,17
$E_{M^+/M^*}/ V \text{ vs EPH}$	-0,09	-0,09
$E_{M^*/M^-}/ V \text{ vs EPH}$	1,61	1,80
k_r/ s^{-1}	$7,4 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$
k_{nr}/ s^{-1}	$1,4 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
k_{et}/ s^{-1}	-	$3,5 \cdot 10^5$
$\Delta G^0_{en}/ eV$	-	-0,29
$\Delta G^0_{et}/ eV$	-	-0,66

Obs 1.: Os índices en e et referem-se, respectivamente, a transferência de energia e de elétrons.

Obs. 2: Para o cálculo de ΔG^0_{en} , fez-se a diferença entre as energias espectroscópicas dos complexos modelo, $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru(bpy)_2pzCl]^+$.

Conforme esperado, o complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ apresenta maior constante de decaimento radiativa e, embora a constante de decaimento não radiativa seja equivalente para as duas espécies, um terceiro caminho para a desativação do estado excitado ocorre

para o complexo binuclear, e de maneira eficiente, o que explica a ausência de emissão dessa espécie.

Para efeito comparativo, foram relacionados os valores de energia livre para transferência de energia e elétrons, cuja análise sugere um favorecimento do processo de supressão por transferência eletrônica. Contudo, somente será possível tecer uma conclusão com o auxílio dos dados fornecidos pelos experimentos de supressão por esfera externa e com a interpretação do espectro do transiente, o qual pode ser observado na figura 22.

Observando-se esse espectro, verifica-se que a espécie transiente absorve fortemente na região do UV, com um máximo em 380 nm, e entre 700 nm e 760 nm. Paralelamente, as bandas de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante localizadas na região entre 400 nm - 460 nm e 550 nm - 640 nm desaparecem. Além disso, na faixa espectral entre 400 nm e 480 nm observa-se diferenciais máximos em 410 nm e 430 nm.

Ortmans et al.⁽⁵¹⁾ destacam que o espectro eletrônico da espécie reduzida eletroquimicamente pode embasar a interpretação do espectro diferencial do transiente, auxiliando na identificação da espécie formada pela incidência da luz do laser sobre uma espécie qualquer. A comparação, contudo, requer cuidados uma vez que durante a redução eletroquímica de um complexo o metal se encontra reduzido, enquanto que em um processo fotofísico o ligante se reduz ao mesmo tempo em que o centro metálico se oxida.

Figura 22: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$. (B) Espectro de absorção diferencial do transiente para a espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, obtido a partir de uma solução aquosa $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo; $\lambda_{\text{exc.}} = 355 \text{ nm}$.

Assim, espera-se observar no espectro do transiente as bandas correspondentes à absorção do ligante reduzido, à semelhança do espectro eletrônico da espécie reduzida eletroquimicamente. Porém, os espectros se diferenciam em relação às bandas de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante, pois no espectro do transiente essas devem desaparecer, o que se denomina usualmente como “bleaching” das bandas MLCT, em um comportamento semelhante ao observado durante a oxidação eletroquímica do complexo, quando o centro metálico está envolvido no processo redox. Uma análise cuidadosa desse espectro pode ajudar a definir a ocorrência de processos de transferência de energia ou elétrons em complexos polinucleares, uma vez que se torna possível identificar a espécie eletronicamente excitada formada.

Com base nessas considerações, pode-se explicar o espectro do transiente do complexo $[Ru_c^{II}(bpz)_3Ru_p^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$. Como esperado, após a incidência de luz do laser o complexo atinge um estado eletronicamente excitado, no qual o metal central se oxida paralelamente à redução do ligante de ponte, obtendo-se então a espécie $[(bpz)_2Ru_c^{III}(bpz)Ru_p^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$. O espectro transiente dessa espécie caracteriza-se pela presença das bandas correspondentes à absorção do íon radical bpz, paralelamente ao desaparecimento das bandas MLCT $Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*)$, devido à oxidação do íon metálico do grupo central. Pela formação dessa espécie, as bandas MLCT relacionadas ao grupo periférico não sofrem alteração e, dessa forma, o espectro deveria apresentar um máximo em ~ 380 nm e bandas com ΔA positivo na região entre 460 nm e 580 nm e ΔA negativo entre 400 nm e 450 nm. Essa previsão, contudo, não coincide com o espectro observado, de tal forma que pode-se supor a presença de uma outra espécie, mais especificamente aquela formada por um processo de transferência eletrônica intramolecular, que provoca a supressão da emissão do grupo central. A ocorrência dessa espécie, $[(bpz)_2Ru_c^{II}(bpz)Ru_p^{III}(bpy)_2Cl]^{3+}$, explica o espectro observado, pois a oxidação do metal do grupo periférico deve provocar o desaparecimento das bandas MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow L(\pi^*)$ ($L = bpy$ e bpz), levando à obtenção de um diferencial de absorbância negativo na região dessas bandas. Na faixa espectral que varia entre 460 nm e 550 nm o valor de ΔA se mantém em zero devido à compensação promovida pelo aparecimento das bandas atribuídas à absorção do radical $bpz^{\bullet}$.

A partir desses resultados, pode-se propor um diagrama de energia para os processos que ocorrem no diad $[Ru_c^{II}(bpz)_3Ru_p^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$, o qual pode ser observado no esquema da figura 23. Após a incidência de luz, o complexo binuclear atinge um estado excitado MLCT singlete, decaindo com eficiência $\eta_{isc} = 1$ para o correspondente estado triplete, cuja emissão é suprimida por um processo de transferência de elétrons (ou energia), o qual ocorre com uma constante de velocidade de $k = 3,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Dessa forma, atinge-se

um estado MLCT centrado no metal periférico e no ligante de ponte, o qual caracteriza a espécie de separação de cargas, que decai para o estado fundamental com uma constante de velocidade $k = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, determinada a partir da análise da curva de decaimento do grupo periférico e correspondente ao inverso do tempo de vida dessa unidade. As curvas de decaimento típicas do processo, utilizadas para o cálculo dos valores dessas constantes de velocidade, encontram-se também representadas na figura 23

Figura 23: (a) Curvas de recobrimento utilizadas para o cálculo das constantes de velocidade do processo global. (b) Diagrama de níveis de energia para os processos observados no diad $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$.

- $\text{Na}[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$

Continuando os estudos com a série de complexos binucleares derivados do $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, investigou-se o efeito da coordenação de um grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ na emissão dessa unidade. Para isso, efetuou-se uma titulação de uma solução de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ com solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, registrando-se o espectro de emissão após a adição de cada alíquota de titulante (figura 24). O experimento foi realizado em meio aquoso, tomando-se o cuidado de desoxigenar as soluções antes de se efetuar as medidas, uma vez que o oxigênio age como supressor de emissão da unidade central, com uma constante de supressão da ordem de $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1(114)}$.

Figura 24: Espectros de emissão em meio aquoso de uma solução $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$. As letras A – E indicam a proporção, em mols, $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$: $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$. A) 1:0,2; B) 1:0,5; C) 1:0,7; D) 1:0,9; E) 1:1,1. $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$.

Verifica-se que a coordenação de apenas um grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ leva ao desaparecimento das bandas de emissão do grupo central, à semelhança do comportamento observado para o $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$. Seguindo-se a mesma seqüência de estudos efetuada com o $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, determinou-se o rendimento quântico de emissão do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$, obtendo-se $\phi = 0,003$. O tempo de

vida determinado por fotólise por pulso de laser corresponde a 523,8 ns, e foi obtido pela análise da curva de recobrimento do grupo central, a qual pode ser observada na figura 25.

Figura 25: Curvas de recobrimento dos grupos central e periférico obtidas no experimento de fotólise por pulso de laser.

Com base nesses dados e com o auxílio das equações descritas no item anterior, determinaram-se as constantes de decaimento radiativa e não radiativa, assim como a constante de transferência de elétrons (ou energia) e a variação de energia livre para o processo de transferência eletrônica intramolecular. Esses parâmetros encontram-se resumidos na tabela 3.

O espectro do transiente desse complexo apresenta um perfil semelhante ao observado para o binuclear derivado de rutênio. No espectro representado na figura 26 pode-se notar o desaparecimento das bandas MLCT do complexo $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]$, paralelamente ao desenvolvimento de uma banda em 380 nm, atribuída à absorção da bpz radical, caracterizando a existência de um estado de separação de cargas, $[(bpz)_2Ru^{II}_c(bpz)Fe^{III}_p(CN)_5]$, o que evidencia a ocorrência de um processo de supressão da emissão da unidade central por transferência de elétrons (ou energia).

Tabela 3: Parâmetros calculados para a espécie binuclear $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]$ à temperatura ambiente.

Parâmetros	
ϕ_{em}	0,003
τ_{ee}/ ns	523,8
E^{0-0}/ eV	2,17
$E_{M^+}/ M^+ / V vs EPH$	-0,08
$E_{M^+}/ M^- / V vs EPH$	1,61
k_r/ s^{-1}	$5,4 \cdot 10^3$
k_{nr}/ s^{-1}	$1,4 \cdot 10^6$
k_{et}/ s^{-1}	$4,7 \cdot 10^5$
$\Delta G^0_{et}/ eV$	-0,90

Figura 26: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]$; (B) Espectro de absorção diferencial do transiente de uma solução aquosa $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]$; $\lambda_{exc.} = 355 \text{ nm}$.

- $Na[(CN)_5Fe(bpz)Ru(bpz)_2Ru(bpy)_2Cl]$

Conhecendo-se o comportamento dos diads, os estudos prosseguiram para a obtenção e investigação do triad, $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$. Para a construção desse dispositivo, misturaram-se soluções aquosas de $[Fe^{II}(CN)_5]^{3-}$ e $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ em proporção molar 1:1, obtendo-se assim a espécie derivada de ferro(II), que foi posteriormente oxidada com água de cloro. De modo a evitar a presença de excesso de oxidante, o que causaria a dissociação da espécie trinuclear, a reação foi acompanhada espectrofotometricamente, e a solução do complexo resultante foi borbulhada com argônio. Os espectros eletrônicos de ambas as espécies podem ser observados na figura 27.

Figura 27: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$. (B) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]$. (C) Espectro eletrônico da espécie oxidada, $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$.

Sugere-se para esse triad a ocorrência de reações de transferência eletrônica intramolecular conforme a seqüência indicada no esquema 1 abaixo, na qual o estado excitado do íon central $[Ru^{III}(bpz)_3]^{2+}$ reduz o íon férrico a ferroso, sendo posteriormente reduzido pela unidade periférica $[Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$, gerando a espécie de separação de cargas $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{III}(bpy)_2Cl]^+$. A avaliação dessa proposição foi efetuada com o auxílio do espectro de absorção diferencial do transiente, o qual pode ser observado na figura 28.

Nesse espectro, verifica-se um diferencial de absorvância positivo com máximo em 390 nm, além da presença de diferenciais negativos na faixa espectral entre 430 nm e 510 nm, e 560 nm e 690 nm, sendo que no primeiro intervalo de variações negativas utilizou-se nos experimentos escala de tempo na faixa de nanossegundos, enquanto que no segundo, de microsegundos.

Figura 28: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]$. (B) Espectro eletrônico do complexo oxidado, $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$. (C) Espectro de absorção diferencial do transiente para a espécie $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$, obtido a partir de uma solução aquosa $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo trinuclear; $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$.

De maneira semelhante à observada para os complexos binucleares modelo, $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru^{II}(bpz)_3Fe^{II}(CN)_5]$, a incidência de luz sobre a solução do complexo $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$ leva o grupo central a um estado excitado, gerando rutênio(III) e bpz^* , o que provoca o descoloramento das bandas MLCT dessa unidade paralelamente ao aparecimento do diferencial positivo em 390 nm, característico do radical. Esse descoloramento pode ser visualizado entre 430 nm e 510 nm, e ocorre em uma escala

de tempo bastante inferior ao restante do processo, indicando um rápido recobrimento do grupo central, o que implica em uma reação de transferência eletrônica intramolecular eficiente do rutênio periférico para o íon metálico dessa unidade. Nessa primeira etapa forma-se a espécie intermediária $[(CN)_5Fe^{III}(bpz^*)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{III}(bpy)_2Cl]^+$. De acordo com o esperado, o espectro do transiente reflete a oxidação do íon rutênio(II) do periférico, apresentando variações negativas de absorbância na região entre 560 nm e 690 nm. O processo se completa com a redução do íon férrico do grupo periférico de pentacianoferrato(III), não sendo verificada, contudo, a evolução de um diferencial de absorbância positivo acima de 700 nm, caracterizando a geração da espécie de separação de cargas, $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{III}(bpy)_2Cl]^+$. Esse fato reflete um processo bastante rápido de recombinação de cargas, de tal forma que a espécie $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{III}(bpy)_2Cl]^+$ não se acumula em solução, sendo detectada apenas a formação da espécie de separação de cargas inicial, $[(CN)_5Fe^{III}(bpz^*)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{III}(bpy)_2Cl]^+$. Segundo Collin et al.⁽¹⁵⁵⁾, os quais observaram um comportamento semelhante em triads derivados de rutênio poli(piridinas), a evidência para a formação da espécie final de separação de cargas, excluindo o processo de recombinação de cargas a partir do diad, consiste na maior velocidade de decaimento do espectro do transiente nos triads quando comparados aos respectivos diads.

1. Estudos de Supressão por Esfera Externa

Pelo exposto nos itens anteriores, verifica-se que a introdução de grupos periféricos no complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ para a formação de espécies binucleares provoca a supressão da emissão do grupo central, a qual pode ocorrer por dois caminhos, a saber, transferência de elétrons ou energia. Na tentativa de definir o mecanismo responsável pela desativação do estado excitado do grupo central nessas espécies binucleares, efetuou-se uma série de experimentos para determinação de constantes de supressão por esfera externa.

Os ensaios consistem em registrar o espectro de emissão da unidade central, denominada espécie doadora, após a adição de cada alíquota de uma solução de supressor. A relação entre a intensidade de emissão na ausência e na presença de supressor é colocada em um gráfico contra a concentração de supressor; o coeficiente angular dessa reta, dividido pelo tempo de vida da espécie doadora corresponde ao valor da constante de supressão, de acordo com a equação 17⁽¹¹⁵⁾.

$$\left(\frac{I_0}{I}\right)_{corr} = 1 + k_q \tau [S] \quad (eq.17)$$

na qual $(I_0/I)_{corr}$ = razão entre as intensidades de emissão na ausência e presença do supressor;

kq = constante de supressão ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

τ = tempo de vida do estado excitado da espécie doadora (s);

$[S]$ = concentração da espécie supressora ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Contudo, deve-se atentar ao fato de que a espécie supressora pode absorver luz no comprimento de onda de excitação, de emissão, ou em ambos, o que conduz a valores não reais para a constante de supressão, por levar a uma falsa diminuição na intensidade de emissão observada. Assim, nos casos em que o supressor apresenta bandas de absorção em algum dos dois comprimentos de onda, a relação entre as intensidades de emissão na ausência e presença dessa espécie deve ser corrigida segundo a equação 18^(115, 116).

$$\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\text{corr}} = \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\text{app}} \left[\frac{1 - 10^{-(A_D + A_Q)l}}{1 - 10^{-A_D l}} \right] \frac{A_D 10^{-A'Q l'}}{A_D + A_Q} \quad (\text{eq. 18})$$

na qual $(I_0/I)_{\text{app}}$ = razão experimental entre a intensidade de emissão da espécie doadora na ausência e presença de supressor;

$(I_0/I)_{\text{corr}}$ = razão experimental entre a intensidade de emissão da espécie doadora na ausência e presença de supressor corrigida para eventual absorção dessa última;

A_D e A_Q = absorbância, por centímetro, das espécies doadora e receptora, respectivamente, no comprimento de onda de excitação;

$A'Q$ = absorbância, por centímetro, do supressor no comprimento de onda de emissão monitorado;

l = caminho ótico da cela durante a excitação (0,5 cm);

l' = caminho ótico efetivo para reabsorção da radiação emitida, estimado em 0,5 cm.

Um outro ponto importante na determinação dessas constantes de supressão é a realização dos ensaios a partir de soluções ajustadas com eletrólito para a mesma força iônica. Esse procedimento é necessário pois as constantes de supressão determinadas englobam uma contribuição da velocidade de difusão das espécies doadora e supressora, sendo esta última dependente do produto das cargas das espécies envolvidas no processo e da força iônica do meio. Assim, quando não são efetuados ajustes de força iônica, incrementos na concentração de supressor provocam variações no valor desse parâmetro e, conseqüentemente, nos valores das constantes de difusão e supressão. Além disso, a presença do eletrólito visa minimizar a associação entre espécies doadoras e supressoras de cargas opostas, formando pares iônicos, que nem sempre se comportam exatamente

como a espécie doadora inicial⁽¹¹⁷⁾. Dessa forma, valores de constantes de supressão somente podem ser comparados à medida que se referem à mesma força iônica. Sendo assim, todas as medidas foram realizadas a partir de soluções aquosas com força iônica $\mu = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, ajustada com KCl.

O experimento para determinação da constante de supressão dividiu-se em duas fases, investigando-se inicialmente supressores cujo centro metálico se encontra em um estado de oxidação mais baixo, possibilitando a oxidação pela espécie doadora (supressão redutiva), e posteriormente, supressores que podem ser reduzidos pela espécie doadora, por apresentarem estados de oxidação mais altos (supressão oxidativa).

Os trabalhos iniciais foram efetuados com supressores cujos centros metálicos se encontram no estado de oxidação II, a saber, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^+$, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. As medidas foram realizadas a partir de soluções aquosas previamente desoxigenadas com argônio, utilizando-se comprimento de onda de excitação de 445 nm e monitorando-se a intensidade de emissão em 608 nm.

Na figura 29, pode-se observar os gráficos (I_0/I) versus $[\text{supressor}]$, nos quais os valores no eixo y já se encontram corrigidos para a absorção do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^+$ no comprimento de onda de emissão, e do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ nos comprimentos de onda de excitação e emissão. Não foi necessário corrigir os dados para o $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ pois esse absorve unicamente na região abaixo de 400 nm.

O valor das constantes de supressão foi obtido dividindo-se o coeficiente angular das retas pelo tempo de vida do estado excitado do $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, que corresponde a 694 ns (vide equação 17). Uma vez determinados esses valores (tabela 4), verificou-se a possibilidade de se estabelecer uma correlação entre o logaritmo dessas constantes de supressão e o potencial de oxidação dos centros metálicos das espécies supressoras. Na figura 30, observa-se que a supressão por esfera externa é tanto mais eficiente quanto menor o potencial de oxidação do centro metálico.

Tabela 4: Valores das constantes de supressão e dos potenciais de oxidação dos centros metálicos à temperatura ambiente e força iônica $\mu = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ para construção do gráfico da figura 30.

	$kq / \text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$	$E_{\text{ox}} / \text{V vs EPH}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,70.10^{10}$	0,45
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$	$1,39.10^{10}$	0,49
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^+$	$7,11.10^9$	1,04

Em um segundo momento, determinaram-se os valores das constantes de supressão para os supressores $[Ru^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ru^{III}(edta)(pic-O)]^{3-}$, $[Ru^{III}(edta)(2,2'-bpy)]^-$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ e $[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$, cujo centro metálico se encontra no estado de oxidação III (ou IV). Nesses experimentos, desoxigenaram-se as soluções antes de se registrar os espectros de emissão, os quais foram obtidos excitando-se as amostras em 445 nm e monitorando-se a intensidade de emissão em 608 nm. Dentre esses supressores estudados, somente foi necessário efetuar a correção da relação I_0/I , segundo equação 18, para o $[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$, que apresenta absorção no comprimento de onda de excitação. O gráfico I_0/I versus concentração de supressor pode ser observado na figura 31.

Seguindo-se o mesmo cálculo efetuado para o primeiro grupo de supressores, determinou-se os valores da constante de supressão observados na tabela 5. O logaritmo dessas constantes de supressão foi colocado em um gráfico contra o potencial de redução do centro metálico da espécie supressora, levando à observação de uma correlação entre essas grandezas (figura 32).

Tabela 5: Valores das constantes de supressão e dos potenciais de redução dos centros metálicos à temperatura ambiente e força iônica $\mu = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ para construção do gráfico da figura 32.

	$k_q/ \text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$	$E_{red}/ \text{V vs EPH}$
$[Ru^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	$5,24.10^9$	0,051
$[Ru^{III}(edta)(pic-O)]^{3-}$	$1,06.10^{10}$	0,17
$[Ru^{III}(edta)(2,2'-bpy)]^-$	$1,11.10^{10}$	0,28
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$	$1,59.10^{10}$	0,45
$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$	$1,78.10^{10}$	0,87

Nas duas séries de experimentos, observa-se que os valores das constantes de supressão aproximam-se ou até mesmo superam o limite difusional, sugerindo que as reações de transferência eletrônica observadas são controladas por difusão. Isso significa que o passo limitante dessas reações é a colisão entre as espécies doadora e supressora para formação do complexo precursor, sendo que a reação de transferência eletrônica é bastante rápida^(118, 119). Neste caso, o tempo de vida da espécie excitada tem um papel fundamental, pois o decréscimo no valor desse parâmetro se reflete no favorecimento da desativação radiativa do estado excitado, implicando em um menor rendimento da reação de transferência eletrônica⁽¹¹⁹⁾. No sistema em estudo, o complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ apresenta um tempo de vida alto, favorecendo, conforme observado, a ocorrência do processo de supressão.

Figura 29: Gráfico (I_0/I) versus [supressor] para determinação das constantes de supressão.

Figura 30: Gráfico $\log(k_d)$ versus potencial de oxidação do centro metálico do supressor.

Figura 31: Gráfico (I_0/I) versus $[\text{supressor}]$ para determinação das constantes de supressão. Os valores de (I_0/I) para o supressor $[\text{Ir}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^{2-}$ estão relacionados ao eixo y do lado direito.

Figura 32: Gráfico $\log(k_d)$ versus potencial de redução do centro metálico da espécie supressora.

6.2. Conclusões

Com base em todos os dados obtidos nos experimentos de fotofísica, fotólise por pulso de laser e supressão por esfera externa, pode-se propor o mecanismo responsável pela supressão de emissão do grupo central nos complexos binucleares.

Conforme mencionado, existem dois caminhos possíveis para esses processos de supressão, a saber, transferência de energia ou elétrons. Os processos de transferência de energia podem ocorrer através de mecanismos radiativos ou não radiativos, os quais serão descritos resumidamente. No primeiro caso, a espécie supressora absorve a radiação emitida pela espécie doadora, enquanto no segundo a transferência ocorre a longa distância, por ressonância, ou através de colisão entre as espécies. As transferências por ressonância não envolvem recobrimento dos orbitais do doador e do supressor e por isso mesmo operam a longas distâncias, até 100 Å aproximadamente, mas requerem conservação de spin. As transferências colisionais, por outro lado, ocorrem mediante recobrimento favorável dos orbitais das espécies envolvidas e por isso requerem pequenas distâncias entre elas, até ~10 Å, mas não apresentam restrições de spin e consistem no principal mecanismo de transferência de energia em complexos de metais de transição em solução^(1, 80). Em relação aos processos de transferência de elétrons, estes dividem-se em supressão oxidativa e redutiva, conforme equações 12 e 14, nas quais o doador é oxidado ou reduzido, respectivamente.

Para a identificação do mecanismo responsável por um determinado processo de supressão, alguns pontos merecem destaque: (a) fatores termodinâmicos e cinéticos, (b) produtos formados durante a ocorrência do processo e (c) correlações entre os valores das constantes de supressão e energia livre das reações.

Do ponto de vista termodinâmico, conforme se verifica nas equações 13, 15 e 16, as energias do estado excitado das espécies doadora e supressora são os fatores determinantes nas reações de transferência de energia, enquanto que a força motriz dos processos de transferência eletrônica depende dos potenciais redox das espécies. Comparando-se os dados da tabela 2, verifica-se um favorecimento do mecanismo de supressão por transferência eletrônica para o $[Ru^{II}(bpz)_3Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$, para o qual se observou $\Delta G^0 = -0,66$ eV contra $\Delta G^0 = -0,29$ eV para o processo de transferência de energia.

Uma outra evidência favorável ao mecanismo de transferência eletrônica foi obtida através da comparação dos espectros de emissão à temperatura ambiente e a 77 K. Bergonzi et al⁽⁸⁾ destacam que sistemas não fluorescentes à temperatura ambiente devido a supressão por transferência eletrônica devem apresentar emissão a baixa temperatura. Esse fato pode ser explicado pela impossibilidade de reorientação das moléculas do solvente na matriz vítrea, o que, em reações de transferência eletrônica pouco exergônicas,

provoca a desestabilização dos produtos da reação, inibindo a sua ocorrência^(8, 94, 108). Tal comportamento tem sido observado em complexos binucleares de rutênio ou mistos rutênio-ródio^(94, 111, 112), e foi verificado para o binuclear $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$. A ausência do processo de transferência eletrônica a baixa temperatura pode ser comprovada pela coincidência dos tempos de vida das espécies $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$.

Com relação à caracterização dos produtos formados, para os complexos binucleares em estudo espera-se o mesmo espectro do transiente para ambos os processos, pois o estado excitado gerado inicialmente pela incidência de luz e o estado de separação de cargas estão centrados no ligante de ponte, de tal forma que por qualquer um dos mecanismos obtém-se um transiente no qual os metais dos grupos central e periférico encontram-se, respectivamente, no estado de oxidação (II) e (III) e o ligante de ponte, reduzido. Dessa forma, as informações coletadas através desse experimento foram importantes no sentido de confirmar a ocorrência de supressão, porém não forneceram subsídios para a caracterização do mecanismo operante.

O último ponto concerne às correlações efetuadas entre o logaritmo das constantes de supressão e os potenciais redox do supressor. Verifica-se para a supressão redutiva uma relação aproximadamente linear entre $\log(k_d)$ e o potencial de oxidação do supressor, indicando que a facilidade de oxidação do centro metálico dessa espécie favorece os processos de supressão. Para a supressão oxidativa, o perfil do gráfico $\log(k_d)$ versus potencial de redução do supressor segue o previsto pela equação de Marcus, sendo que as reações tornam-se mais rápidas com o aumento dos potenciais de redução dos supressores e caminham em direção à região na qual a velocidade de transferência eletrônica independe da facilidade de redução da espécie supressora. Haga et al⁽¹¹⁵⁾ e Toma e Creutz⁽¹⁰²⁾ inferem que essas variações na natureza dos supressores e na carga dessas espécies não conferem uma real significância ou exatidão a essas relações; contudo, as tendências verificadas embasam a definição do mecanismo responsável pela supressão.

A análise de todos esses fatores aponta para a ocorrência de um processo de supressão por transferência de elétrons nos complexos binucleares, sendo o mecanismo operante a supressão redutiva.

Uma vez definida essa questão, pode-se calcular os valores das energias de ativação e reorganização para esses processos de transferência eletrônica intramolecular.

Em sistemas supramoleculares, as reações de transferência eletrônica do estado excitado podem assumir o mesmo formalismo matemático das reações no estado fundamental, de tal forma que as equações de Marcus são igualmente válidas, consideradas algumas restrições. Não cabe aqui uma revisão detalhada do assunto, sendo que serão abordados apenas alguns aspectos relevantes para a discussão.

As reações de transferência eletrônica classificam-se, do ponto de vista da interação entre os reagentes, basicamente como adiabáticas e não adiabáticas, sendo que o primeiro caso envolve máxima sobreposição dos orbitais das espécies envolvidas nas reações, enquanto que no segundo essa interação é muito pequena. Kavarnos⁽¹¹⁸⁾ expõe que o processo é adiabático até uma distância máxima de aproximadamente 7 Å entre as espécies reagentes, comportando-se como não adiabático para distâncias superiores, quando a transferência eletrônica ocorre por tunelamento.

Para os sistemas binucleares estudados, considera-se a separação entre os centros metálicos igual a 6,8 Å, de tal forma que o processo é adiabático e aplicam-se as seguintes equações^(64, 80, 90, 118):

$$k_{et} = \nu_N \kappa e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (\text{eq.19})$$

onde k_{et} = constante de velocidade de transferência eletrônica;

ν_N = fator de frequência nuclear média;

κ = coeficiente de transmissão eletrônica;

$\Delta G^\ddagger$ = energia livre de ativação.

A energia livre de ativação depende da energia de reorganização, λ , que por sua vez consiste na soma das contribuições internas (rearranjo das distâncias e ângulos de ligação do par envolvido na reação) e do solvente (rearranjo das moléculas do solvente ao redor do par reagente), de acordo com as equações abaixo:

$$\Delta G^\ddagger = \left(\frac{\lambda}{4}\right) \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right) \quad (\text{eq.20})$$

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (\text{eq.21})$$

onde ΔG^0 = variação de energia livre da reação.

Para os cálculos, admitiu-se o fator pré-exponencial da equação 19 $\nu_N \kappa = 6,2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, com base nas observações de Sánchez et al⁽¹²⁰⁾, que justificam o emprego deste valor considerando que em um processo adiabático $\kappa = 1$ e assumindo um valor de ν_N correspondente à média das frequências vibracionais do solvente (10^{12} s^{-1}) e internas (10^{13} s^{-1}). Na tabela 6 encontram-se relacionados os resultados obtidos para os complexos binucleares $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpz})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$.

Os valores obtidos para a energia reorganizacional apresentam ordem de grandeza coerente com a esperada para reações de transferência eletrônica de complexos de metais de transição⁽⁸⁰⁾, sendo a contribuição da energia de reorganização do solvente o termo predominante^(80, 90). Comparando-se os resultados desse parâmetro para os dois complexos binucleares estudados, verifica-se para o derivado de pentacianoferrato(II) um valor ligeiramente superior (0,1 eV), o que pode ser explicado pela presença dos grupos cianeto,

os quais atuam como doadores de elétrons para o solvente, levando à ocorrência de fortes interações e, conseqüentemente, a valores mais altos de energia reorganizacional^(30, 121, 122).

Tabela 6: Valores das energias de ativação e de reorganização para os complexos binucleares.

	$\Delta G^\ddagger$ / eV	λ / eV
$[\text{Ru}^\text{II}(\text{bpz})_3\text{Ru}^\text{II}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$	0,43	2,89
$[\text{Ru}^\text{II}(\text{bpz})_3\text{Fe}^\text{III}(\text{CN})_5]^-$	0,42	3,23

A energia reorganizacional (λ), juntamente com a variação de energia livre da reação (ΔG^0), determina a variação de energia livre de ativação da reação ($\Delta G^\ddagger$). O maior valor de ΔG^0 para o complexo $[\text{Ru}^\text{II}(\text{bpz})_3\text{Fe}^\text{III}(\text{CN})_5]^-$ parece ser contrabalançado pela energia reorganizacional, de tal forma que $\Delta G^\ddagger$ apresenta valores coincidentes para os dois complexos, implicando em valores próximos para as constantes de velocidade de transferência eletrônica.

Ao se acoplar adequadamente esses dois complexos binucleares, obtém-se um derivado trinuclear, $[(\text{CN})_5\text{Fe}^\text{III}(\text{bpz})\text{Ru}^\text{II}(\text{bpz})_2\text{Ru}^\text{II}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, o qual também apresenta um processo de separação de cargas após a incidência de luz. Neste caso, o processo leva à geração da espécie $[(\text{CN})_5\text{Fe}^\text{II}(\text{bpz})\text{Ru}^\text{II}(\text{bpz})_2\text{Ru}^\text{III}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$, para a qual sugere-se um mecanismo de supressão por transferência eletrônica intramolecular, com base nos resultados obtidos com os complexos modelo.

Conforme mencionado em item anterior, o processo global de separação de cargas nessa espécie divide-se em duas etapas, a saber, redução do íon férrico e oxidação do íon rutênio(II) dos grupos periféricos. Comparando-se o tempo de vida do radical $\text{bpz}^\bullet$ gerado pela excitação do grupo central ($\tau = 562,9$ ns) e o tempo de decaimento dessa unidade ($\tau = 13,2$ ns), verifica-se que a redução do íon metálico ocorre primeiramente à oxidação da bpz . Assim, pode-se concluir que a primeira etapa da reação envolve a redução do íon rutênio(III) do grupo central, enquanto a segunda, a oxidação do radical $\text{bpz}^\bullet$ com conseqüente redução do íon férrico periférico, de acordo com o esquema representado na figura 33. Os tempos de vida mencionados e as demais constantes de velocidade do processo global foram determinados a partir da análise das curvas de recuperação e decaimento representadas na mesma figura.

Figura 33: (a) Curvas de decaimento e recuperação utilizadas para o cálculo das constantes de velocidade de transferência eletrônica. (b) Diagrama de energia para os processos de transferência eletrônica intramolecular do triad $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpz)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$.

A análise do valor dessas constantes permite inferir que a primeira etapa da reação global de transferência eletrônica se processa de maneira eficiente, enquanto a segunda concorre com o processo de recombinação de cargas no diad, o que proporciona então dois caminhos igualmente possíveis para a desativação da espécie de separação de cargas gerada na primeira etapa. A formação da espécie $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{bpz} - \text{Ru}^{\text{II}} - \text{bpz} - \text{Ru}^{\text{III}}$, porém, pode ser confirmada pela maior velocidade de decaimento do radical bpz nesse triad quando comparado ao diad⁽¹⁵⁵⁾.

A variação de energia livre para o processo global pode ser obtida pela diferença entre os valores de energia dos estados excitado inicial e de separação de cargas final, os quais podem ser calculados a partir da energia do estado excitado e dos potenciais de redução dos diversos componentes do triad. Esses cálculos foram efetuados com base nos trabalhos de Sauvage et al^(5, 155) e Treadway et al⁽²¹⁾, e representam apenas estimativas, uma vez que os potenciais de redução referem-se aos diads, e estão sendo considerados valores determinados em solventes diferentes. De qualquer forma, estima-se para o processo global uma variação de energia livre $\Delta G^0 = 1,85 \text{ eV} - 2,17 \text{ eV} = -0,32 \text{ eV}$.

O cálculo da energia dos diversos estados corrobora os dados obtidos a partir do tempo de vida e indica que a primeira etapa da reação global envolvendo a redução do íon férrico pelo radical $\text{bpz}^{\bullet-}$ é desfavorável termodinamicamente cerca de 0,62 eV.

6 – Sistema Derivado de $[Ru(bpy)_2(bpz)](PF_6)_2$

6.1. Resultados e Discussão

Nesse trabalho, efetuou-se uma caracterização inicial do complexo $[Ru(bpy)_2(bpz)](PF_6)_2$, registrando-se o espectro eletrônico e os voltamogramas cíclicos. Posteriormente, pelo acoplamento de unidades periféricas, do tipo $[Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$ e $[Fe^{II}(CN)_5]^{3-}$, obtiveram-se sistemas binucleares e trinucleares, à semelhança dos estudos efetuados para o $[Ru(bpz)_3]^{2+}$.

6.1.1. RMN

Após efetuar a purificação do sólido por cromatografia em coluna, registrou-se o espectro de 1H RMN do complexo, assim como o espectro 2D COSY. A representação do complexo com os átomos de hidrogênio devidamente numerados encontra-se na figura 34 e os espectros podem ser observados nas figuras 35 e 36.

Figura 34: Representação esquemática do complexo $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ com as indicações de numeração dos prótons dos ligantes 2,2'-bpy e 2,2'-bpz.

Figura 35: Espectro RMN de uma solução $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo em acetonitrila deuterada.

Figura 36: Espectro 2D COSY de uma solução $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo em acetonitrila deuterada.

A atribuição dos diversos picos foi efetuada através de comparação com os espectros dos ligantes livres e de compostos análogos do tipo $[Ru(LL)_2(LL')]^{2+}$, onde LL e LL' correspondem a ligantes α,α' -diimínicos, e pelas relações observadas no espectro bidimensional COSY do composto em estudo^(58, 123-125, 141).

Conforme se pode observar na representação espacial do complexo, os dois ligantes 2,2'-bpy são equivalentes, devido à simetria do complexo; contudo, não ocorre a equivalência dos anéis do ligante, pois os ambientes químicos aos quais estão submetidos são diferentes^(57, 58). Na figura 34, verifica-se que 2 anéis dos ligantes 2,2'-bpy encontram-se em posição trans aos anéis da 2,2'-bpz, enquanto que os outros dois estão em posição trans aos próprios anéis de 2,2'-bpy. Pelo exposto, conclui-se que os 2 anéis da 2,2'-bpz são equivalentes e, dessa forma, espera-se observar no espectro do complexo um total de 7 prótons não equivalentes.

Na tabela abaixo, encontram-se os deslocamentos químicos em DMSO- d_6 para os ligantes livres, 2,2'-bpy e 2,2'-bpz, para os complexos $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ ⁽¹²³⁾, e para o $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, assim como as variações induzidas pela coordenação (CIS), ($\delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{lig. livre}}$), para o complexo em estudo.

Tabela 7: Deslocamentos químicos em ppm para os ligantes livres e para os complexos $[Ru(LL)_2(LL')]^{2+}$ e variações induzidas pela coordenação (CIS) para o complexo em estudo.

	2,2'-bpy				2,2'-bpz		
	H(3) H(3')	H(4) H(4')	H(5) H(5')	H(6) H(6')	H(3')	H(5')	H(6')
2,2'-bpy	8,52	7,99	7,48	8,78			
2,2'-bpz					9,53	8,84	8,84
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	8,86	8,19	7,55	7,79			
$[Ru(bpz)_3]^{2+}$					10,17	8,76	8,03
$[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$	8,55	8,12	7,41	7,69	9,76	8,53	7,86
	8,56		7,47				
CIS	+0,03	+0,13	-0,07	-1,09	+0,23	-0,31	-0,98
	+0,04		-0,01				

Observando-se a tabela acima, verifica-se que alguns prótons não equivalentes apresentam sobreposição de sinais, como H(4) e H(4') e H(6) e H(6'), seguindo um comportamento semelhante ao reportado por Baitalik et al⁽¹²⁴⁾ para complexos análogos.

Um outro ponto importante nessa tabela diz respeito aos valores de CIS, os quais indicam a ocorrência de uma variação no ambiente químico do próton, ou seja, nos efeitos de blindagem ou desblindagem sobre o átomo de hidrogênio causados pela coordenação ao centro metálico. Deve-se ressaltar, contudo, que os valores de CIS da tabela acima foram calculados fazendo-se a diferença entre os deslocamentos químicos do complexo e dos ligantes livres em solventes diferentes; uma vez que o efeito do solvente sobre o deslocamento químico dos prótons não pode ser negligenciado, deve-se observar essa grandeza com cuidado para o caso dos prótons H(5) e H(5') da 2,2'-bpy, pois a tendência pode ser invertida se os cálculos forem efetuados a partir do deslocamento químico da 2,2'-bpy em acetona deuterada, para a qual $\delta_{H(5)} = 7,41 \text{ ppm}^{(125)}$.

Apesar das considerações acima, pode-se inferir algumas conclusões sobre os efeitos da coordenação no ambiente químico dos prótons. Verifica-se que a coordenação leva a uma variação de aproximadamente $-1,00 \text{ ppm}$ no deslocamento químico dos prótons H(6) e H(6') da 2,2'-bpy, indicando uma forte blindagem desses átomos. Em relação aos prótons H(5) e H(5'), observa-se dois efeitos contrários, pois enquanto a doação de elétrons σ do ligante N-heterocíclico para o centro metálico leva à desblindagem desses prótons, o efeito de corrente do anel, conforme descrito anteriormente, leva à blindagem dos mesmos, de tal forma que o efeito global conferido a esses prótons não leva a grandes deslocamentos químicos em relação a campo baixo ou campo alto. Os prótons H(4) e H(4') deslocam-se para campo baixo em virtude da coordenação; esses prótons sofrem a influência de dois efeitos, a saber, a desblindagem provocada pela doação de elétrons σ e a blindagem conferida aos mesmos devido a retrodoação de elétrons π do centro metálico para o ligante. De acordo com cálculos efetuados por Orellana et al⁽¹²³⁾, os efeitos de blindagem ainda são menos intensos que os de desblindagem, o que se confirma pelo deslocamento químico em direção a campo baixo pela coordenação. Para os prótons H(3) e H(3'), observa-se uma pequena variação para campo baixo, a qual pode estar mascarada pelo efeito de solvente, uma vez que seria esperada uma desblindagem maior sobre esses prótons, em virtude do somatório dos efeitos provocados pela doação σ e pela interação de Van der Waals, caracterizada pela ocorrência de um efeito estérico entre esses prótons, atribuído à adoção de uma configuração cis pelo ligante quando da coordenação ao centro metálico.

A mesma comparação pode ser efetuada para a 2,2'-bpz coordenada. Conforme observado no complexo $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, a coordenação leva à desblindagem do próton H(3), enquanto que a tendência oposta se verifica com os prótons H(5) e H(6). Para o primeiro, assume-se o mesmo efeito observado na 2,2'-bpy como o responsável pelo deslocamento químico para um campo mais baixo; salienta-se contudo uma pequena contribuição, em sentido oposto, do efeito π -doador do centro metálico para o ligante diminuindo a

desblindagem sobre esses prótons. Para os demais prótons, H(5) e H(6), aponta-se o efeito de corrente gerada pelo anel como o responsável pelo deslocamento químico para campo alto, embora esse efeito seja bem mais pronunciado no átomo de hidrogênio H(6). Para o próton H(5), destaca-se também a contribuição da doação σ , a qual é parcialmente contrabalançada pela blindagem imposta pelo efeito de doação π .

Essa atribuição é corroborada pelo espectro bidimensional COSY da espécie em estudo, o qual permite observar as relações entre os diversos prótons da molécula. No espectro da figura 36, verifica-se a possibilidade de traçar uma linha diagonal no gráfico unindo os pontos centrais, os quais representam as interações dos prótons com eles mesmos; os demais pontos situados fora desta reta são aqueles utilizados na atribuição do espectro de interesse, pois relacionam os sinais de diferentes prótons que interagem entre si, o que provoca desdobramentos mútuos desses sinais. Esses pontos consistem na intersecção de duas retas perpendiculares traçadas a partir de cada sinal dos prótons interagentes, formando quadrados em torno da diagonal principal. Conhecendo-se a estrutura da molécula, pode-se fazer uma previsão dos grupos de prótons que interagem, o que permite associar sinais ainda não atribuídos no espectro RMN a determinados grupos de átomos.

Desta forma, de acordo com o comportamento esperado, verifica-se no espectro da figura 36 que os sinais dos prótons H(5), H(5') da bpy encontram-se relacionados àqueles dos átomos H(6), H(6') e H(4), H(4'), assim como os sinais dos prótons H(4), H(4') aos dos átomos H(3), H(3'). Na bpz, confirma-se interação entre os prótons H(5), H(5') e H(6), H(6'), que são átomos adjacentes, não sendo observada nenhuma relação entre os prótons H(3), H(3') com qualquer outro conjunto de átomos, pois estes se encontram isolados de outros prótons pela ligação 2,2' da bpz e de um átomo de nitrogênio do anel do heterocíclico.

6.1.2. Espectroscopia Eletrônica

- [Ru(bpy)₂(bpz)](PF₆)₂

O espectro eletrônico do complexo em meio aquoso (figura 37) apresenta, por deconvolução, bandas de absorção em 297 ($\epsilon = 3,8.10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 347 nm ($\epsilon = 7,0.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 381 nm ($\epsilon = 7,0.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 407 nm ($\epsilon = 6,7.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 421 ($\epsilon = 2,7.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 449 nm ($\epsilon = 4,0.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$) e 486 nm ($\epsilon = 8,6.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$).

Figura 37: Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})](\text{PF}_6)_2$.

Por analogia ao que foi discutido para o complexo binuclear $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_3\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, a banda em 297 nm pode ser atribuída a uma transição intraligante $\pi - \pi^*$, tendo sido associada à bpz, por comparação ao comprimento de onda observado para a mesma transição no complexo $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ ($\lambda = 293 \text{ nm}$)⁽⁶⁹⁾.

A atribuição das demais transições observadas apresentou alguma dificuldade pois, embora o complexo em estudo tenha sido reportado previamente em literatura^(87, 98), algumas transições não foram identificadas nesses trabalhos.

Rillema et al⁽⁹⁸⁾ reportaram bandas de transição em 473 nm, 414 nm, 386 nm e 343 nm, sendo as duas primeiras associadas a transições aos orbitais anti-ligantes de menor energia da bpy e da bpz ($\pi^*(1)$), e as demais aos orbitais anti-ligantes de maior energia ($\pi^*(2)$). De acordo com os autores, as transições de menor energia devem corresponder ao ligante que apresenta o menor nível de energia para o orbital π^* , neste caso, a bpz. Contudo, os autores não mencionam a existência das bandas em 407 nm e 449 nm.

Em um outro trabalho, Tait et al⁽⁸⁷⁾, através de estudos de Raman Ressonante, caracterizaram as bandas de absorção MLCT verificadas em 488 nm, 455 nm e 417 nm. Segundo os estudos promovidos pelos autores, as duas primeiras podem ser atribuídas ao ligante bpz, e a última à bpy. Os autores mencionam ainda as bandas de transição

intragante da bpy e da bpz, as quais ocorrem em 286 nm e 303 nm, respectivamente. A banda em 407 nm não foi verificada nesse estudo.

A natureza dessas bandas foi então elucidada a partir de um trabalho publicado por Gorelsky et al⁽¹²⁶⁾, no qual o espectro eletrônico do complexo foi calculado utilizando-se métodos semi-empíricos do programa Hyperchem. Descrevendo de forma breve, a partir da estrutura geométrica otimizada do composto, o programa executa o cálculo da energia dos orbitais moleculares de fronteira, denominados HOMO, HOMO-1, HOMO-2, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, etc, e determina a contribuição dos orbitais do metal e dos ligantes a cada um desses MOs, permitindo então a previsão da energia das transições eletrônicas e a correta atribuição.

Para o complexo em estudo, os cálculos confirmaram os dados de literatura, que indicam o orbital molecular desocupado de energia mais baixa (LUMO) como pertencente a bpz, uma vez que esse ligante se reduz em um potencial mais baixo que a bpy.

Um ponto importante levantado por esse estudo consistiu na previsão de uma certa mistura dos orbitais da bpy e da bpz nesses orbitais de fronteira desocupados, contrastando com alguns autores. Segundo Baggott et al⁽⁵⁷⁾ e Tait et al⁽⁸⁷⁾, a observação de bandas intragante bem definidas no espectro eletrônico de complexos com ligantes mistos caracteriza a ocorrência de sistemas separados para o ligante e o coligante, de tal forma que os mesmos não interagem, e o espectro eletrônico do complexo resulta na superposição dos espectros eletrônicos dos respectivos complexos tris, devidamente ponderados. Essa idéia prevê transições a orbitais LUMO puros, o que seria uma aproximação grosseira para Gorelsky et al.

Nas tabelas 8 e 9, verifica-se a constituição prevista para os orbitais de fronteira e as transições calculadas, assim como os comprimentos de onda observados para essas transições na deconvolução do espectro eletrônico do $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$. Analisando-se a tabela 9, pode-se verificar boa concordância entre os valores previstos para as transições e os comprimentos de onda obtidos pela deconvolução do espectro eletrônico. Nessa tabela, encontra-se representada a transição para um orbital L+3, cuja constituição não consta da tabela 8, mas que se refere a um orbital molecular não ocupado, superior em energia ao L+2.

Uma vez que no trabalho de Gorelsky et al os cálculos e as atribuições foram efetuados somente para a região do visível, as transições responsáveis pelas bandas em 381 nm e 347 nm serão atribuídas da maneira formalmente realizada em literatura. Assim, em 381 nm e 347 nm observam-se, respectivamente, as transições MLCT $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$ e $Ru(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$.

Tabela 8: Constituição prevista para os orbitais moleculares de fronteira⁽¹²⁶⁾.

Orbital	Energia - ϵ (eV)	4d (%)	bpz (%)	bpy (%)
LUMO+2	6,29	6	2	92
LUMO+1	6,37	5	13	82
LUMO	6,71	3	79	17
HOMO	12,75	75	3	22
HOMO-1	12,79	77	9	14
HOMO-2	12,82	72	14	15

Tabela 9: Transições calculadas e observadas no espectro eletrônico do complexo.

Transição	Comprimento de Onda calculado/ nm	Comprimento de Onda observado/ nm
$H \rightarrow L$	502,5	486
$H-2 \rightarrow L$	457	449
$H-1 \rightarrow L+1$ $H \rightarrow L+1$	426	421
$H-2 \rightarrow L+3$	413	407

- $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3H_2O$

Observa-se no espectro eletrônico do complexo (figura 38), por deconvolução, bandas de absorção em 285 nm ($\epsilon = 6,4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 313 nm ($\epsilon = 2,1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 342 nm ($\epsilon = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 360 nm ($\epsilon = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 389 nm ($\epsilon = 6,8 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 418 nm ($\epsilon = 3,8 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 422 nm ($\epsilon = 6,6 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 457 nm ($\epsilon = 9,9 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 496 nm ($\epsilon = 4,9 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$) e 558 nm ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), cujo somatório leva à obtenção de máximos de absorção em 426 nm e 552 nm.

A atribuição de cada uma dessas bandas foi efetuada com base nos espectros eletrônicos do complexo de partida, $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, e do complexo análogo, $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$.

Dessa forma, as bandas em 285 nm e 313 nm foram atribuídas a transições intraligante $\pi - \pi^*$ da bpy e bpz, respectivamente. Em comparação ao observado para o complexo de partida, a banda intraligante da bpz sofreu um deslocamento batocrômico pela coordenação do segundo centro metálico, de acordo com o comportamento esperado, enquanto que a mesma transição para o ligante bpy não se alterou⁽⁸⁶⁾.

Figura 38: Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Por comparação ao comprimento de onda da transição $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*(1))$ no complexo de partida ($\lambda = 486 \text{ nm}$), assumiu-se a banda em 496 nm como correspondente a essa transição, ocorrendo na unidade central, no complexo binuclear $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$. Calculando-se a diferença de energia para essa transição antes e depois da coordenação do segundo centro metálico, estima-se um comprimento de onda de 387 nm para $\text{Ru}_c(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*(2))$, e dessa forma, a banda em 389 nm foi associada a essa transição no complexo binuclear.

Ainda com relação à unidade central, as transições MLCT para o ligante bpy ocorrem em 421 nm e 347 nm no complexo de partida e, por analogia, atribuíram-se as bandas em 418 nm e 342 nm às transições $\text{Ru}_c(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*(1))$ e $\text{Ru}_c(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*(2))$, respectivamente.

Pelas atribuições propostas, observa-se que as bandas de transferência de carga MLCT $\text{Ru}_c \rightarrow \text{bpz}$ deslocaram-se para menor energia em virtude da coordenação da unidade

periférica, enquanto que as transições MLCT $Ru_c \rightarrow bpy$ sofreram deslocamentos hipsocrômicos.

Segundo Coates et al⁽¹²⁷⁾, a introdução de uma unidade periférica leva à estabilização dos orbitais do metal na unidade central, pois a capacidade σ -doadora do ligante de ponte se divide entre dois centros metálicos, diminuindo a intensidade da doação de elétrons σ para os orbitais do metal. Paralelamente, a coordenação de um segundo centro metálico tem o efeito de diminuir a energia dos orbitais anti-ligantes do ligante de ponte, em virtude da carga positiva do metal introduzido⁽⁸⁶⁾. A combinação desses dois efeitos provoca o deslocamento batocrômico observado para as transições ao ligante de ponte, uma vez que a estabilização dos orbitais do centro metálico supera a do ligante de ponte, de acordo com os dados obtidos no experimento de voltametria cíclica (item 6.1.3.). Como a energia dos orbitais anti-ligantes da bpy não foi afetada ($\lambda = 286$ nm em DMF⁽⁸⁷⁾), a estabilização conferida aos orbitais do centro metálico deve levar a um aumento na energia das transições MLCT para esse ligante, em concordância com o comportamento observado nesse estudo.

As transições associadas à unidade periférica foram atribuídas por comparação aos dados obtidos com o complexo binuclear $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$. Nesse sistema, a banda de menor energia foi atribuída à transição MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$; sendo assim, a banda observada em 558 nm no complexo $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ foi atribuída a mesma transição.

Calculando-se a diferença de energia orbitais anti-ligantes $\pi^*(1)$ e $\pi^*(2)$ da bpz, através da diferença da energia das transições MLCT na unidade central, determinou-se $\Delta \approx 5500$ cm⁻¹, o que prediz um comprimento de onda de aproximadamente 427 nm para a transição MLCT ao nível $\pi^*(2)$ da bpz. Assim, em boa concordância, atribuiu-se a banda em 422 nm à transição $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$.

As bandas restantes, em 457 nm e 360 nm, foram então atribuídas às transições MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$ e $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$, respectivamente. Conforme se pode observar, essas transições apresentam energias próximas às observadas no complexo binuclear modelo $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$ ($\lambda = 465$ nm e $\lambda = 376$ nm), embora se verifique um pequeno deslocamento em direção à região de maior energia.

Um resumo das atribuições efetuadas para esse complexo pode ser observado na tabela 10.

Segundo Mallick et al⁽¹⁰⁵⁾, quanto maior a capacidade π -receptora de um ligante, menor a intensidade da retrodoação π ao coligante. Nos complexos análogos em estudo, $[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$, verifica-se para o primeiro uma maior estabilização dos orbitais anti-ligantes do ligante de ponte, sugerindo uma doação π

mais intensa do metal periférico para a bpz, o que diminuiria a retrodoação π para a bpy em maior extensão. A menor densidade eletrônica nos orbitais anti-ligantes da bpy tenderiam a estabilizá-los em maior proporção, apresentando como consequência transições metal $\rightarrow$ bpy de menor energia.

Um ponto a ser discutido consiste na maior estabilização do ligante de ponte no complexo binuclear $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$, que pode ser explicado pelo maior número de ligantes bpz na unidade central, quando comparado ao $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$. De acordo com cálculos efetuados por Gorelsky et al⁽¹²⁶⁾, a energia dos orbitais desocupados de menor energia (LUMO) decresce de uma maneira monotônica na série $[Ru(bpy)_{3-n}(bpz)_n]^{2+}$, de tal forma que $n = 1 > n = 2 > n = 3$; estes orbitais, de maneira grosseira, correspondem aos orbitais π anti-ligantes da bpz. Pode-se explicar essa variação considerando-se que quanto maior o número de ligantes bpy nos complexos mistos, maior a carga negativa imposta aos orbitais do metal, em virtude da maior capacidade σ -doadora da bpy, quando comparada à bpz. A maior densidade eletrônica sobre os orbitais do metal intensifica a retrodoação π para a bpz, desestabilizando os orbitais anti-ligantes da mesma, tanto mais quanto menor o número de ligantes bpz disponíveis para receber essa densidade eletrônica⁽¹²⁶⁾.

Tabela 10: Quadro de resumo das atribuições propostas para o complexo $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ e para os compostos modelo $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ e $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$. Transições expressas em comprimento de onda (nm).

Complexo	$[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$	$[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$	$[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$
Transição			
$Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$	486, 449	-	496
$Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$	381	-	389
$Ru_c(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$	421	-	418
$Ru_c(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$	347	-	342
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$	-	574	558
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$	-	426	422
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$	-	465	457
$Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$	-	376	360

- $[Ru_c(bpy)_2(bpz)][Fe_p(CN)_5]^-$

O complexo $[Ru_c(bpy)_2(bpz)][Fe_p(CN)_5]^-$ foi obtido em solução aquosa pela adição de uma proporção estequiométrica (1:1) das soluções de $[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$ e $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, e o espectro eletrônico resultante pode ser observado na figura 39.

Verifica-se que a adição de solução de $[Fe(CN)_5]^{3-}$ leva ao aparecimento de bandas em 442 nm e 652 nm, além de um ombro em 536 nm. Por deconvolução, o espectro eletrônico do complexo binuclear apresentou bandas de absorção em 345 nm ($\epsilon = 5,6.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 379 nm ($\epsilon = 5,7.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 408 nm ($\epsilon = 6,5.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 421 nm ($\epsilon = 2,8.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 446 nm ($\epsilon = 5,4.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 475 nm ($\epsilon = 2,8.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 487 nm ($\epsilon = 6,1.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 543 nm ($\epsilon = 8,1.10^2 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$), 578 nm ($\epsilon = 1,9.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$) e 652 nm ($\epsilon = 6,1.10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{cm}^{-1}$).

Analisando-se os comprimentos de onda das bandas MLCT acima, verifica-se que a coordenação do íon pentacianoferrato(II) não provocou grandes alterações na energia das transições MLCT $Ru_c(d\pi) \rightarrow \text{ligante}(\pi^*)$, em concordância com o observado para o complexo $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]^-$.

Estudos reportados em literatura^(69, 128) explicam que a forte capacidade π -receptora do ligante cianeto coordenado ao íon ferroso induz o íon pentacianoferrato(II) a comportar-se como um ácido de Lewis, recebendo elétrons σ da bpz, mas disponibilizando menor densidade eletrônica π para retrodoação à bpz, quando comparado ao grupo central. Um outro ponto levantado por Yeh e Haim⁽¹²⁸⁾ refere-se ao fato dos íons ferroso e rutênio(II) disponibilizarem elétrons das camadas 3d e 4d, respectivamente, para a interação π com o ligante de ponte, o que também favorece a retrodoação π mais intensa do íon rutênio(II). Essa combinação de fatores parece ser responsável pela não alteração na energia dos níveis π^* da bpz ou d do rutênio(II) da unidade central.

As novas bandas obtidas pela acoplamento da unidade periférica, a saber, 652 nm, 578 nm e 475 nm, podem ser atribuídas à transição MLCT do íon ferroso para o ligante de ponte, uma vez que o íon pentacianoferrato(II) não absorve na região acima de 400 nm. Dessa forma, tem-se em 652 nm a transição $Fe_p(II) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ e, a partir da diferença de energia entre os orbitais anti-ligantes da bpz ($\Delta E \approx 5850 \text{ cm}^{-1}$), estima-se a ocorrência da transição $Fe_p(II) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$ em 472 nm, sendo coerente a atribuição da banda em 475 nm a essa transição. Em 578 nm, observa-se uma banda MLCT que pode ser formalmente atribuída como um componente vibrônico da transição $Fe_p(II) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ em 652 nm.

Figura 39: Espectro eletrônico de uma solução aquosa $1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$.

Conforme mencionado, o espectro eletrônico observado na figura 39 caracteriza a obtenção da espécie $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})[\text{Fe}(\text{CN})_5]]^-$, contudo a unidade central apresenta mais um sítio disponível para a coordenação de uma segunda unidade periférica. De modo a comprovar a coordenação de um outro íon pentacianoferrato(II), efetuou-se uma titulação de uma solução de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ com $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, registrando-se o espectro eletrônico da solução resultante após a adição de cada alíquota de titulante. A partir desses dados, calculou-se a razão entre o número de mols de titulante e do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ para todos os volumes de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ adicionados, e construiu-se um gráfico relacionando essa proporção com a absorbância em 648 nm. Com o auxílio desse gráfico, determinou-se o número de grupos periféricos de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ coordenados à unidade central, observando-se a proporção em mols na qual ocorre a intersecção das diversas retas (figura 40). Comprovou-se, assim, a possibilidade de acoplamento de dois grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$.

Esse tipo de experimento também pode evidenciar a ausência de impurezas na amostra do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$, desde que os contaminantes consistam em compostos contendo sítios livres para coordenação de outras unidades, o que levaria à obtenção de valores diferentes de números inteiros para a proporção em mols determinada no gráfico da figura 40.

Figura 40: Gráfico absorbância versus razão entre o número de mols de $[Fe(CN)_5]^{3-}$ e $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, obtida a partir da titulação, em meio aquoso, de uma solução $1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ com uma solução $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[Fe(CN)_5]^{3-}$.

6.1.3. Voltametria Cíclica

- $[Ru(bpy)_2(bpz)](PF_6)_2$

Nos voltamogramas cíclicos do complexo (figura 41), observa-se a presença de três pares de ondas reversíveis, em 1,73 V vs EPH, -0,66 V vs EPH e -1,22 V vs EPH, os quais podem ser associados a processos redox do centro metálico, da bpz e bpy, respectivamente, segundo as atribuições efetuadas por Rillema et al^[98] para o mesmo composto.

Considerando-se o complexo em estudo como derivado da espécie $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, no qual dois ligantes bpz foram substituídos pela bpy, e comparando-se os valores dos potenciais de oxidação do centro metálico, verifica-se que a presença da bpy provoca o deslocamento desses potenciais para regiões mais catódicas, levando portanto a menor estabilização do estado de valência +2 do rutênio. Esse comportamento é coerente com as características do ligante bpy, cujo caráter σ doador mais intenso, associado a uma menor

capacidade π receptora, incrementam a densidade eletrônica do centro metálico, facilitando assim a sua oxidação^(95, 130).

Figura 41: Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[Ru(bpy)_2(bpz)](PF_6)_2$ em acetonitrila contendo $TeAClO_4$ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

Paralelamente, a substituição da *bpz* pela *bpy* tem o efeito de deslocar para regiões mais catódicas o potencial de redução da *bpz*, o que também pode ser explicado pelas características σ doadoras e π receptoras da *bpy*. O aumento da densidade eletrônica do centro metálico intensifica a retrodoação aos orbitais π^* da *bpz*, desestabilizando os orbitais do ligante, o que se reflete na maior dificuldade em reduzi-lo.

Ao se tentar estabelecer uma comparação entre o potencial de redução do ligante *bpy* registrado para esse complexo e para o $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($E_{1/2} = -1,08 \text{ V vs EPH}$), um efeito diverso do esperado foi observado. A substituição da *bpy* por um ligante π receptor mais eficiente deveria promover a estabilização dos orbitais π^* da *bpy*, tendo como consequência o deslocamento do potencial de redução desse ligante para um valor mais positivo. Contudo, no complexo em estudo, o potencial de redução da *bpy* situa-se em $-1,22 \text{ V}$; segundo Akasheh et al⁽⁹⁵⁾, a introdução de um elétron no orbital π^* do coligante, neste caso a *bpz*, reduz a sua capacidade π receptora, ao mesmo tempo em que intensifica a sua

propriedade σ doadora, incrementando a carga negativa no centro metálico, que procura estabilizar-se intensificando a retrodoação π para a bpy, desestabilizando os orbitais anti-ligantes da bpy e dificultando sua redução.

- $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Observam-se nos voltamogramas cíclicos do complexo (figura 42) um par de ondas reversíveis, em 1,11 V vs EPH e uma onda irreversível em -0,56 V vs EPH, os quais foram associados ao par redox $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{4+} / [\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ e à redução da bpz, respectivamente. Além disso, esboça-se um par de ondas em 1,78 V vs EPH, o qual pode ser atribuído ao processo redox no centro metálico da unidade central do complexo $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$.

Figura 42: Voltamogramas cíclicos de uma solução $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}_c^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ em acetonitrila contendo TeAClO_4 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

Um ponto interessante a ser levantado quando se compara os potenciais de redução do complexo de partida e da espécie binuclear formada concerne à redução da bpz. A formação da espécie binuclear leva à estabilização dos orbitais π anti-ligantes do ligante de ponte, a bpz, o que pode ser observado pelo deslocamento do potencial de redução da bpz

para a região mais anódica após a coordenação, indicando claramente maior facilidade de redução do ligante. A análise dos voltamogramas cíclicos indica também que a coordenação da unidade periférica leva a uma pequena estabilização do íon rutênio(II) da unidade central, uma vez que o potencial de redução deslocou-se para um valor ligeiramente mais positivo. Neste caso, os resultados da voltametria cíclica corroboram os dados de espectroscopia eletrônica, os quais previram, pelo deslocamento das bandas de transição MLCT, a alteração dos níveis de energia do metal do grupo central e do ligante de ponte, e reforçam os dados reportados em literatura^(80, 131).

Analisando-se ainda os voltamogramas cíclicos, verifica-se que o potencial de redução do centro metálico do grupo periférico situa-se em uma região bem mais catódica que o íon rutênio(II) da unidade central, em concordância com o perfil observado para complexos polinucleares de rutênio e mistos de rutênio e ósmio^(131, 132). Essa característica deve-se à presença do ligante Cl⁻ coordenado ao íon rutênio(II) da unidade periférica, e reflete a maior facilidade de oxidação do metal devido à estabilização promovida ao estado de maior valência por esse ligante, com forte capacidade σ e π doadora^(61, 99, 131).

Vários autores tem reportado em seus trabalhos^(55, 76, 79, 135) a validade de uma correlação empírica entre a energia da transição metal $\rightarrow$ ligante e os potenciais redox do metal e do ligante no estado fundamental, estabelecida por Dodsworth e Lever⁽¹⁵⁶⁾, e que consiste, genericamente, na relação representada pela equação 22:

$$E_{op}(eV) = E_{ox} - E_{red} + \chi \text{ (equação 22) }^{(80, 126)}$$

na qual E_{op} = energia da transição MLCT;

$E_{ox} - E_{red}$ = diferença entre o potencial de oxidação do centro metálico e do potencial de redução do ligante;

χ = termo que inclui as energias de reorganização das esferas externa e interna, assim como as energias de solvatação.

Deve-se ressaltar, contudo, que a correlação somente se aplica quando os orbitais envolvidos nos processos redox e de transferência de carga são os mesmos e as reações redox são reversíveis.

Em um estudo sobre o (2-hidroxicolinato)bis(bipiridina)rutênio(II), Constantino et al⁽⁷⁹⁾ utilizaram a correlação empírica proposta para complexos do tipo $[Ru(bpy)_2L_2]$, e obtiveram resultados satisfatórios no que diz respeito às previsões para as transições MLCT metal $\rightarrow$ bpy($\pi^*(1)$). A equação empregada nesse trabalho pode ser expressa por:

$$E_{Ru \rightarrow bpy}(cm^{-1}) = 5242 E_{Ru^{III/II}} (V \text{ vs EPH}) + 16130 \text{ (equação 23)}$$

Se esta equação for aplicada para o complexo em estudo $[Ru^{II}(bpy)_2(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$, para o qual $E_{Ru^{III/II}} = 1,11$ V vs EPH, pode-se prever a ocorrência da banda MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$ em 456 nm, em ótima concordância com o valor obtido na deconvolução, correspondente a 457 nm.

Em um outro trabalho, Chakraborty et al⁽¹³³⁾ determinaram uma relação empírica para prever as transições MLCT para o coligante em complexos binucleares derivados de bpy, do tipo $[(bpy)_2Ru(L)Ru(bpy)_2]^{4+}$, nos quais L = ligantes α , α' -diimínicos com espaçadores do tipo fenila e observaram uma correlação na qual os valores calculado e observado diferem em, no máximo, 1000 cm^{-1} .

A partir dessa idéia, tentou-se estabelecer uma correlação entre a energia das transições $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ e a diferença entre os potenciais de redução do centro metálico e da bpz para os vários complexos estudados, a saber, $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, $[Ru(bpz)_3Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru(bpy)_2(bpz)Ru(bpy)_2Cl]^{3+}$. O gráfico correspondente pode ser observado na figura 43, cuja reta, determinada pela equação 25, apresenta um coeficiente de regressão igual a 0,999.

$$E_{Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))} (cm^{-1}) = 7414 (E_{Ru^{III/II}} - E_{bpz^{0/-}}) (V) + 2834 \text{ (equação 24)}$$

ou

$$E_{Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))} (eV) = 0,92 (E_{Ru^{III/II}} - E_{bpz^{0/-}}) (V) + 0,35 \text{ (equação 25)}$$

Conforme esperado, o coeficiente angular da reta apresenta valor próximo à unidade, indicando que os termos agrupados na constante χ não variam linearmente com os potenciais redox. Paralelamente, o baixo valor determinado para essa constante ($\chi = 0,35$ eV) constitui uma indicação da ocorrência de alterações estruturais razoavelmente pequenas durante o processo de oxidação ou redução, ou no estado excitado MLCT⁽⁸⁰⁾.

Uma rápida análise do gráfico destaca os dois pontos correspondentes aos grupos periféricos nos complexos binucleares, uma vez que estes não se encaixam na correlação proposta. A tentativa de determinar uma equação envolvendo todos os pontos presentes no gráfico levou à obtenção de uma relação razoavelmente linear, mas os coeficientes angular e linear da reta obtida apresentaram valores bastante diferentes dos esperados, indicando o comportamento anômalo de alguma das espécies. Segundo Gorelsky et al⁽¹²⁶⁾, esses desvios de linearidade evidenciam que os orbitais envolvidos nos processos redox e de transferência de carga não são os mesmos.

Figura 43: Correlação entre a energia das transições MLCT $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*(1))$ e a diferença entre os potenciais de redução do centro metálico e da bpz para os complexos estudados nesse trabalho. O centro metálico envolvido na correlação encontra-se sublinhado.

- $\underline{[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})][\text{Fe}_p(\text{CN})_5]^{(2-3n)}}$

Os voltamogramas cíclicos do complexo foram registrados em meio aquoso, efetuando-se a titulação de uma solução de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ com $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$. Verifica-se, na figura 44, que a adição de solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ leva ao aparecimento de um par de ondas em 0,65 V vs EPH, atribuído à atividade eletroquímica do íon ferroso coordenado ao ligante de ponte bpz, cuja intensidade de corrente cresce até a adição de uma quantidade estequiométrica de titulante, correspondente, em mols, a 2:1 $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-} : [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$. Com a adição de excesso de titulante, observa-se o aparecimento de correntes residuais, que podem estar relacionadas aos processos redox do grupo periférico livre ($E_{1/2} = 0,40$ V vs EPH) e do dímero $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{4-}$ ($E_{1/2} = 0,57$ V vs EPH)⁽¹⁰⁴⁾.

Analisando-se os voltamogramas cíclicos registrados para as diversas proporções entre o titulante e o complexo de rutênio, verifica-se que após a formação da espécie 1:1, a adição de volumes crescentes de solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ leva à obtenção de incrementos menores de intensidade de corrente, sugerindo que a entrada do segundo grupo periférico ocorre mais lentamente, em concordância com os resultados quantitativos obtidos por Toma e Lever⁽⁶⁹⁾ para os complexos derivados de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$. Segundo Moore et al⁽¹⁰³⁾, a reação de formação de complexos binucleares de pentacianoferrato(II) é especialmente sensível à

carga do complexo a ser coordenado e, portanto, a associação ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ deve ser favorecida por envolver íons de cargas opostas. A entrada de um segundo grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ para a formação do complexo trinuclear requer a aproximação de duas espécies negativamente carregadas, e a reação de associação se torna mais lenta devido a esse fator eletrostático.

Figura 44: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $\{\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})[\text{Fe}_p(\text{CN})_5]_n\}^{(2-3n)}$, registrados em meio aquoso contendo $\text{KCl } 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ como eletrólito suporte. Nessa série, as proporções variam de 0,15 a 2,5 mols de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ por mol de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$.

Quando se comparam as transições $\text{MLCT } \text{Fe}_p(d\pi) \rightarrow \text{pz}(\pi^*(1))$ nos complexos binucleares derivados de pentacianoferrato(II) estudados, $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{pzCO}_2)\text{Fe}_p(\text{CN})_5]^{2-(1)}$ ($E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{III/II}}) = 0,60 \text{ V vs EPH}$ em tampão HAc/ Ac $\text{pH} = 4,7$; $\lambda_{\text{MLCT}} = 591 \text{ nm}$) $[\text{Ru}_c(\text{bpz})_3\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$ e $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$, verifica-se que a energia da transição metal periférico $\rightarrow$ ligante de ponte aumenta conforme o potencial de redução do metal diminui. Esse comportamento é coerente com o esperado, pois a maior capacidade π -receptora do ligante de ponte leva a um aumento na estabilização do estado de menor valência do metal periférico, deslocando o potencial redox para regiões mais anódicas. A capacidade π -receptora dos ligantes de ponte nos três complexos citados diminui na ordem $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+} > \text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})^{2+} > \text{pzCO}_2$, tendo, como consequência, o aumento da densidade eletrônica sobre o íon ferroso do metal periférico, o que facilita a remoção do elétron e desloca o potencial redox para valores mais negativos.

6.1.4. Espectroeletroquímica

- $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3H_2O$

As variações do espectro eletrônico do complexo em função dos potenciais aplicados foram monitoradas na faixa de oxidação do metal periférico entre 250 nm e 800 nm, e de redução dos ligantes entre 350 nm e 1100 nm.

Nessa região, conforme discutido em um item anterior, observam-se as bandas de transição interna dos ligantes e de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante das unidades periférica e central.

Submetendo-se o complexo a potenciais entre +1,00 V vs EPH e +1,20 V vs EPH, verifica-se a diminuição da banda intraligante da bpy, paralelamente ao desenvolvimento de uma nova banda em 315 nm, segundo um comportamento caracterizado como desproporcionamento da banda de transição interna do ligante. Além disso, observa-se a diminuição da absorbância em praticamente toda a faixa espectral, resultando somente duas bandas, com máximos em 410 nm e 516 nm, em um comportamento coerente com a oxidação do centro metálico⁽¹⁴⁹⁾ (figura 45).

O desproporcionamento da banda intraligante da bpy em virtude da oxidação do metal foi observado também para as espécies $[Ru(bpy)_2(pz)Cl]^+$ e $[Ru(bpy)_2(pzCO_2)]^{+ (1)}$. Segundo Bridgewater et al⁽⁸⁶⁾, essa banda consiste na sobreposição de duas outras, envolvendo transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bpy. Os autores expõem que a oxidação do centro metálico leva à estabilização dos orbitais π^* da bpy, devido a menor capacidade de retrodoação π do íon rutênio(III), provocando uma diminuição na energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$; paralelamente, os orbitais não ligantes da bpy se estabilizam em virtude da maior capacidade σ -receptora do íon rutênio(III), em uma extensão equivalente àquela dos orbitais anti-ligantes, de tal forma que a banda $n \rightarrow \pi^*$ não sofre um deslocamento de energia.

A análise do espectro eletrônico do complexo oxidado mostra claramente a diminuição da absorbância nos máximos correspondentes às bandas associadas às transições MLCT do metal periférico para o ligante de ponte e para o coligante bpy, indicando o desaparecimento dessas bandas e, portanto, apontando para a oxidação do metal do grupo periférico. Um ponto a ser comentado refere-se à invariância da intensidade de absorção na região entre 300 nm e 400 nm, onde se localiza a transição MLCT $Ru_p(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$, e que pode ser explicada pela presença das bandas em 315 nm e 410 nm, as quais compensam a diminuição de absorbância atribuída ao desaparecimento dessa banda associada ao rutênio periférico.

As duas bandas de absorção remanescentes na região do visível no espectro eletrônico do complexo $[Ru^{II}_c(bpy)_2(bpz)Ru^{III}_p(bpy)_2Cl]^{4+}$ correspondem ao somatório das bandas MLCT $Ru_c \rightarrow bpy$ e $Ru_c \rightarrow bpz$ do grupo central. Segundo Brauns et al, a energia das transições $Ru_c \rightarrow bpy$ não é afetada pela oxidação do metal periférico, mas o processo deve levar a uma pequena intensificação e a um deslocamento batocrômico das bandas MLCT $Ru_c \rightarrow bpz$ devido à estabilização dos orbitais anti-ligantes do ligante de ponte⁽¹³²⁾. Assim, a banda observada em 516 nm pode ser atribuída à transição $Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$, enquanto que em 410 nm tem-se as bandas referentes às transições $Ru_c(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$ e $Ru_c(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$.

Por outro lado, quando o complexo é monitorado na faixa de redução dos ligantes, observa-se somente a intensificação da absorbância em toda a região espectral. Uma vez que os deslocamentos das bandas MLCT não podem ser observados, assume-se um comportamento semelhante ao descrito para o complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$, no que se refere às variações de energia dessas transições.

Aplicando-se um potencial equivalente a -0,70 V vs EPH, observa-se a intensificação dos máximos de absorção localizados em ~470 nm e ~540 nm, concomitantemente a pequenos deslocamentos batocrômico e hipsocrômico para 482 nm e 532 nm, respectivamente, além da presença de um envelope de bandas que se estende na região de 600 nm a 1000 nm (figura 46). De acordo com Tait et al⁽⁸⁷⁾, que realizaram estudos sobre a série de complexos $[Ru(bpy)_x(bpz)_{3-x}]^{n+}$ ($0 \leq x \leq 3$), a primeira redução ocorre no ligante bpz e então, por analogia a essas espécies mistas mononucleares, associou-se a onda em -0,70 V à redução desse ligante.

As mudanças espectrais associadas à redução desse ligante envolvem o desaparecimento das bandas MLCT $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ e $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$, concomitantemente ao deslocamento hipsocrômico do conjunto de bandas atribuído às transições $Ru(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(1))$ e $Ru(d\pi) \rightarrow bpy(\pi^*(2))$, conforme discutido para a redução do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$. Consideradas todas essas alterações, o deslocamento da banda em 470 nm para 482 nm e a intensificação da absorção nessa região, somados à presença do máximo ~530 nm, requerem o aparecimento de bandas em aproximadamente 450 nm e 530 nm, as quais podem ser associadas às transições intraligante do ânion bpz. O residual apresentado entre 700 nm e 900 nm foi observado também no complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$, tendo sido atribuído a transições $\pi^* \rightarrow \pi^*$ do ligante reduzido, por analogia ao ânion bpy⁽⁷⁷⁾.

Figura 45: Espectro eletrônico a vários potenciais de uma solução $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em acetonitrila contendo TeAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

Figura 46: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em uma solução $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ em acetonitrila contendo TeAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

Submetendo-se a solução do complexo a potenciais mais negativos ($E = -1,30$ V vs EPH), verifica-se uma intensificação ainda maior da absorbância em toda a região espectral investigada, sendo observado um máximo em 488 nm e ombros em ~550 nm e 724 nm. Embora na faixa de comprimentos de onda estudada não seja possível identificar a banda característica da bpy reduzida, cujo máximo situa-se em 370 nm^(78, 87, 134, 135, 143,), o desenvolvimento do máximo de absorção em 488 nm e do ombro em 550 nm refletem a presença do ligante reduzido⁽¹⁴⁶⁾, o qual absorve também em 503 nm e 529 nm^(134, 143). As demais alterações observadas no complexo em estudo foram também registradas durante a redução da bpy na espécie bis(bipiridina)platina(II)⁽¹⁴⁵⁾, confirmando-se então a redução desse ligante em potenciais bastante negativos no complexo $[Ru^{II}_c(bpy)_2(bpz)Ru^{II}_p(bpy)_2Cl]^{3+}$. Esse processo deve provocar uma diminuição na intensidade das bandas MLCT metal $\rightarrow$ bpy, já deslocadas para a região de menor energia, em virtude da redução da bpz. Dessa forma, a intensificação da absorbância na região do visível pode ser associada ao desenvolvimento de bandas com alta absorvidade molar em torno de 500 nm e acima de 700 nm, sendo esse conjunto de bandas atribuído às transições intraligante da bpy reduzida. Em um primeiro momento, não foi efetuada uma distinção entre as transições $\pi^* \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, pois os dados da literatura envolviam resultados conflitantes a respeito das atribuições. Contudo, a partir de um estudo espectroscópico detalhado sobre o ânion bipiridínio, reportado por Noble e Peacock⁽¹⁴³⁾, pode-se atribuir corretamente as diversas bandas. Segundo os autores, as bandas observadas na região de 340 nm a 380 nm correspondem a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante reduzido, enquanto as demais, acima de 400 nm, podem ser associadas às transições $\pi^* \rightarrow \pi^*$.

7.1.5. Fotofísica e Fotoquímica

- $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$

À baixa temperatura e quando excitado em 486 nm, o complexo apresenta emissão em 641 nm e 695 nm em matriz de etanol, caracterizando uma progressão vibracional cuja diferença de energia corresponde a 1212 cm^{-1} . À temperatura ambiente e em meio aquoso, observa-se a emissão do complexo em 707 nm e tempo de vida do estado excitado $\tau = 121,3$ ns.

De acordo com os dados obtidos neste trabalho, os quais corroboram os resultados divulgados em literatura^(88, 136), o estado emissor no complexo $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ localiza-se no cromóforo $Ru^{III} - bpz^*$, que representa o estado de transferência de carga de menor energia.

Essa conclusão baseia-se em dados eletroquímicos, os quais indicaram que o nível π^* da bpz encontra-se em energia mais baixa quando comparado ao da bpy, gerando um estado MLCT $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*)$ de menor energia.

A partir dessa informação e considerando-se que para uma série luminofórica a relação k_r / E_{em}^3 é relativamente constante⁽¹³⁶⁾, pode-se calcular para o complexo em estudo, em meio aquoso e a temperatura ambiente, os valores das constantes de decaimento radiativa e não radiativa e o rendimento quântico de emissão, utilizando-se na igualdade os dados referentes ao $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$. Dessa forma, obteve-se $k_r = 4,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_{nr} = 8,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ e $\phi = 0,0066$.

Quando se comparam os complexos $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$, verifica-se que o complexo com ligantes mistos emite mais fracamente, sendo o rendimento quântico de emissão aproximadamente 8 vezes maior para a primeira espécie. Além disso, os dois complexos diferem quanto à estabilidade fotoquímica. Segundo Sykora e Kincaid⁽¹³⁷⁾ e Allen et al⁽¹³⁶⁾, a substituição de dois ligantes bpz pela bpy implica na obtenção de um estado ^3MC suficientemente desestabilizado e, portanto, inacessível à temperatura ambiente, o que explica a ausência de fotólise, uma vez que as reações de substituição de ligantes procedem através desse estado de energia centrado no metal. Medidas de tempo de vida a várias temperaturas demonstram que o estado excitado termicamente acessível para o $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ consiste em um quarto estado MLCT, superior em energia aproximadamente 800 cm^{-1} em relação ao conjunto dos três estados $^3\text{MLCT}$ responsáveis pela emissão⁽¹³⁶⁾.

Analisando-se os valores das constantes de decaimento não radiativa e da energia da emissão para esses complexos da série luminofórica, $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$, observa-se a validade da lei conhecida por “energy gap law”, que prevê uma relação inversamente proporcional entre essas grandezas, de tal forma que quanto maior a energia da emissão, menor o valor da constante de decaimento radiativa^(136, 138). O complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ emite em uma região de menor energia quando comparado ao $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ e, portanto, espera-se que o mesmo apresente um valor maior para o k_{nr} , o que de fato é observado.

Finalizando essa rápida discussão sobre as propriedades fotofísicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$, cabe aqui resumir essas informações, assim como outros parâmetros calculados com o auxílio destes, em um diagrama esquemático, que pode ser observado na figura 47.

Figura 47: Diagrama de Latimer mostrando esquematicamente os parâmetros relevantes para reações de transferência de elétrons ou energia do complexo $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$.

- $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl](PF_6)_3 \cdot 3H_2O$

O complexo binuclear não apresenta bandas de emissão à temperatura ambiente, quando excitado nos comprimentos de onda de máxima absorção no visível, a saber, 426 nm e 552 nm. Esse comportamento sugere a ocorrência do processo de supressão de emissão da unidade central pelo grupo periférico, em concordância com o resultado obtido pelo tempo de vida do estado excitado, o qual foi determinado em $\tau = 106,1$ ns, a partir da análise da curva de recuperação do grupo central, registrada no experimento de fotólise por pulso de laser, a qual pode ser observada na figura 48.

Seguindo a mesma seqüência de passos já descrita para os complexos binucleares derivados de $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e com o auxílio das equações do item 5.1.3., determinaram-se os parâmetros termodinâmicos para os processos de supressão possíveis, a saber, para as reações de transferência de elétrons ou energia, assim como a constante de velocidade de transferência de elétrons ou energia.

Conforme se pode observar na tabela 11, os processos de transferência de elétrons são, do ponto de vista termodinâmico, ligeiramente mais favoráveis que aqueles de transferência de energia. Contudo, como discutido em itens anteriores, uma atribuição correta do mecanismo de supressão operante requer ainda outras evidências, e então construiu-se o espectro de absorção diferencial do transiente para essa espécie, o qual pode ser observado na figura 49.

Tabela 11: Parâmetros termodinâmicos e cinéticos determinados para o complexo $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ à temperatura ambiente.

Parâmetros	
τ_{ee}/ ns	106,1
E^{0-0}/ eV	1,93
$E_{M^+}/ M^+ / V \text{ vs EPH}$	-0,15
$E_{M^*}/ M^* / V \text{ vs EPH}$	1,37
k_{et}/ s^{-1}	$1,2 \cdot 10^6$
$\Delta G^0_{et}/ eV$	-0,26
$\Delta G^0_{en}/ eV$	-0,05

Obs 1.: Os índices en e et referem-se, respectivamente, a transferência de energia e de elétrons.

Obs. 2: Para o cálculo de ΔG^0_{en} , fez-se a diferença entre as energias espectroscópicas dos complexos modelo, $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ e $[Ru(bpy)_2pzCl]^+$.

Nesse espectro, observam-se diferenciais positivos de absorbância em 390 nm e entre 730 nm e 780 nm, assim como variações negativas de absorbância em 410 nm e nas faixas espectrais entre 420 nm e 590 nm.

Analisando-se esses resultados, pode-se confirmar a presença do ligante bpz reduzido devido à ocorrência de diferenciais de absorbância positivos nas regiões características de absorção do radical $bpz^{\cdot-}$, a saber, em 390 nm e entre 730 nm e 780 nm. Além disso, as variações observadas na faixa espectral entre 420 nm e 590 nm permitem inferir que tanto o centro metálico do grupo central quanto o do periférico encontram-se oxidados, indicando um processo de transferência eletrônica por esfera interna.

Na região entre 550 nm e 700 nm, de maneira diversa a esperada, não se observou o descoramento característico da banda MLCT $Ru_p \rightarrow bpz$, conforme verificado para os derivados binucleares de tris(bipirazina)rutênio(II). Uma hipótese proposta para explicar os fato envolve pequena decomposição do complexo no ponto de monitoramento, possivelmente por ocorrência de fotoaquação, gerando um produto com bandas de absorção nessa região, como por exemplo, $[Ru^{II}(bpy)_2(H_2O)Cl]^+$, que estariam compensando o descoramento esperado. A hipótese de recombinação rápida de cargas, de tal forma que no momento da incidência da luz de monitoramento já tenha ocorrido a recomposição do complexo de partida contraria os resultados obtidos em aproximadamente 460 nm, onde foi observado o descoramento da banda MLCT do periférico.

Figura 48: Curvas de recobrimento dos grupos central ($\lambda = 490 \text{ nm}$) e periférico ($\lambda = 460 \text{ nm}$) no díad $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$.

Figura 49: (A) Espectro eletrônico em meio aquoso do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$. (B) Espectro de absorção diferencial do transiente de uma solução aquosa $6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 355 \text{ nm}$.

À semelhança do procedimento realizado com os derivados de tris(bipirazina)rutênio(II), investigou-se também o comportamento dos processos de supressão por esfera externa, de modo a se obter mais evidências sobre o mecanismo de supressão operante nessa espécie.

- $\text{Na}[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$

Conforme discutido, o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ apresenta uma banda de emissão intensa, com máximo em 707 nm, quando excitado em 486 nm. A adição de quantidades crescentes de solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ provoca o decréscimo gradual da intensidade de emissão até que ao se atingir a proporção 1:1, em mols, quando se obtém a espécie $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$, verifica-se o completo desaparecimento da banda, indicando a supressão da emissão da unidade central pelo grupo periférico (figura 50). O tempo de vida do estado excitado para esse complexo binuclear à temperatura ambiente e em meio aquoso, determinado por fotólise por pulso de laser, corresponde a $\tau = 100,0$ ns. Essa diminuição no tempo de vida do estado excitado, quando comparado ao grupo central, evidencia a ocorrência de supressão, confirmando os dados obtidos através da titulação espectrofotométrica.

Para essa espécie, não foi possível construir o espectro de absorção diferencial do transiente pois registrava-se um sinal fraco de voltagem nas curvas de decaimento para intensidades baixas do feixe do laser nas regiões acima de 520 nm e, para intensidades mais altas, observou-se a mudança de cor gradual da solução do complexo, sugerindo um processo de decomposição do mesmo. Contudo, uma rápida análise da região entre 380 nm e 550 nm demonstra um comportamento adverso do encontrado para o binuclear $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$, tendo sido obtido um máximo em 380 nm, característico da presença de bpz reduzida e uma variação negativa de absorbância na região entre 400 nm e 520 nm, conforme esperado. Pelos problemas já expostos, nenhum sinal foi obtido acima de 520 nm, e portanto não há dados suficientes para elaborar alguma hipótese.

Continuando com os estudos, calcularam-se, com o auxílio das equações relacionadas no item 5.1.3., os valores dos potenciais redox do estado excitado, da variação de energia livre da reação de transferência eletrônica e da constante de velocidade de transferência eletrônica. Não foi possível determinar os parâmetros relativos à transferência de energia devido a não ocorrência de emissão do grupo periférico. Os dados assim determinados estão resumidos na tabela 12.

Comparando-se esses dados para os dois complexos binucleares $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}_p(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ e $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}_p(\text{CN})_5]$ percebe-se que o aumento na variação de energia livre da reação redox leva a um acréscimo na constante de velocidade

de transferência eletrônica ou de energia, o que parece sugerir um mecanismo de supressão redox. Novas evidências para esse mecanismo foram obtidas a partir de um estudo de supressão por esfera externa, semelhante ao efetuado para a série de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$.

Figura 50: Espectros de emissão obtidos pela titulação de uma solução aquosa $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ com solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, à temperatura ambiente e a partir de soluções previamente desaeradas com argônio. As letras A – F indicam o número de mols de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ adicionados por mol de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$. A) $n = 0$; B) $n = 0,18$; C) $n = 0,36$; D) $n = 0,54$; E) $n = 0,72$; F) $n = 0,90$. $\lambda_{\text{exc}} = 486 \text{ nm}$.

Tabela 12: Parâmetros essenciais para os processos de transferência eletrônica do complexo $[\text{Ru}_c(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}_p(\text{CN})_5]^-$ à temperatura ambiente.

Parâmetros	
$\tau_{\text{ee}}/ \text{ ns}$	100,0
$E^{0-0}/ \text{ eV}$	1,93
$E_{M^+ / M^*} / \text{ V vs EPH}$	-0,15
$E_{M^* / M} / \text{ V vs EPH}$	1,27
$k_{\text{et}}/ \text{ s}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^6$
$\Delta G^0_{\text{et}}/ \text{ eV}$	-0,62

- $Na[(CN)_5Fe(bpz)Ru(bpy)_2Ru(bpy)_2Cl]$

Conhecendo-se o comportamento dos diads, tentou-se então construir o triad, acoplando-se ao complexo $[Ru^{II}(bpy)_2(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$, em proporção molar 1:1, um grupo periférico pentacianoferrato(II). À semelhança do estudo efetuado com o derivado trinuclear de tris(bipirazina)rutênio(II), o íon de ferro do grupo periférico foi oxidado ao estado (3+) com o auxílio de água de cloro, a qual foi adicionada lentamente, e com acompanhamento espectrofotométrico, para evitar a decomposição do complexo de interesse. Os espectros eletrônicos do complexo binuclear $[Ru^{II}(bpy)_2(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ e do trinuclear $[(CN)_5Fe^{II/III}p(bpz)Ru^{II}c(bpy)_2Ru^{II}p(bpy)_2Cl]^{n+}$ nos estados reduzido e oxidado podem ser comparados na figura 51.

De modo a se identificar o comportamento do triad obtido com relação aos processos de transferência eletrônica intramolecular, construiu-se o espectro de absorção diferencial do transiente, conforme se pode observar na figura 52, no qual se verifica a presença de um diferencial de absorção positivo em 390 nm, bem como um diferencial negativo na faixa espectral entre 400 nm e 540 nm.

Figura 51: Espectros eletrônicos de soluções aquosas dos complexos (A) $[Ru^{II}(bpy)_2(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$; (B) $[(CN)_5Fe^{II/III}p(bpz)Ru^{II}c(bpy)_2Ru^{II}p(bpy)_2Cl]^{n+}$; (C) $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]$.

Figura 52: (A) Espectro eletrônico de uma solução aquosa do complexo $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]$. (B) Espectro eletrônico de uma solução aquosa do complexo $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$. (C) Espectro de absorção diferencial do transiente de uma solução aquosa do complexo $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$; $\lambda_{exc.} = 355 \text{ nm}$.

De maneira semelhante à observada para o triad derivado de tris(bipirazina)rutênio(II), o perfil desse espectro revela a formação do radical $bpz^{\bullet}$ e do íon rutênio(III) no grupo central, este último representado pelo descoramento da banda de absorção na região de 500 nm, o que indica o registro do estado excitado inicial, $[(CN)_5Fe^{III}_p(bpz^{\bullet})Ru^{III}_c(bpy)_2Ru^{II}_p(bpy)_2Cl]^+$.

Nessa mesma região espectral, em 460 nm aproximadamente, verifica-se um descoramento da banda de absorção atribuída ao grupo periférico derivado do íon rutênio(II), causado pela oxidação dessa unidade periférica, a qual reduz o íon rutênio(III) do grupo central. Ao contrário do esperado, não se observou uma variação negativa nas bandas do periférico acima de 540 nm, o que pode ser explicado pela ocorrência da última etapa do processo de transferência eletrônica intramolecular para a formação da espécie de separação de cargas, na qual se verifica a redução do íon férrico da unidade periférica pelo radical $bpz^{\bullet}$, gerando uma espécie capaz de absorver nessa região, compensando então o descoramento da banda MLCT do periférico de rutênio(III) e levando à obtenção de um diferencial zero nessa região. É importante mencionar que essa compensação não parece provável quando se observa o espectro eletrônico do complexo

$[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$, mas deve-se lembrar que a coordenação do grupo periférico pentacianoferrato(II) ao binuclear $[Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^{3+}$ pode provocar alterações na intensidade e na energia das transições do íon rutênio(II) periférico para o ligante de ponte, especialmente porque o novo grupo acopla-se em posição vicinal ao primeiro, através do nitrogênio disponível na mesma molécula de bpz. Assim, o espectro do transiente confirma a obtenção da espécie de separação de cargas, $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{III}(bpy)_2Cl]^+$.

Uma outra explicação para a ausência de diferenciais negativos na região acima de 540 nm envolve a combinação de dois fatores, a saber, a ocorrência de pequena fotoaquação, conforme sugerido para o diad, e rápida recombinação de cargas a partir do estado final de separação de cargas, à semelhança do comportamento observado para o triad derivado de tris(bipirazina)rutênio(II).

- Estudo de Supressão por Esfera Externa

Seguindo o mesmo procedimento já descrito em detalhes nos experimentos de determinação da constante de supressão de emissão do $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, iniciaram-se os estudos com os supressores $[Ru^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ru^{III}(edta)(2,2'-bpy)]^-$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ e $[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$. Os espectros de emissão foram obtidos em meio aquoso, com soluções previamente desoxigenadas com N_2 , utilizando-se comprimento de onda de excitação de 486 nm e monitorando-se a intensidade de emissão em 706 nm. Os gráficos referentes ao experimento podem ser observados na figura 53.

Dividindo-se os coeficientes angulares das retas observadas na figura 53 pelo tempo de vida da espécie doadora $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ ($\tau = 121,3$ ns), obteve-se o valor das constantes de supressão (tabela 13), as quais apresentam boa correlação com os potenciais de redução dos centros metálicos, conforme se pode comprovar na figura 54.

Tabela 13: Valores das constantes de supressão e dos potenciais de redução dos centros metálicos à temperatura ambiente e força iônica $\mu = 0,1$ mol.dm⁻³ para construção do gráfico da figura 54.

	$k_q/ \text{mol}^{-1}.\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$	$E_{red}/ \text{V vs EPH}$
$[Ru^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	$1,21.10^{10}$	0,051
$[Ru^{III}(edta)(2,2'-bpy)]^-$	$1,28.10^{10}$	0,28
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$	$1,47.10^{10}$	0,45
$[Ir^{IV}Cl_6]^{2-}$	$1,93.10^{10}$	0,87

Figura 53: Gráfico I_0/I versus concentração de supressor para os ensaios de supressão oxidativa. $\lambda_{\text{exc}} = 486 \text{ nm}$.

Figura 54: Gráfico $\log(k_d)$ versus potencial de redução do centro metálico.

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios de supressão por esfera externa para o $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e para o $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, verifica-se que os processos de transferência eletrônica da segunda espécie ocorrem mais rapidamente, o que poderia ser previsto analisando-se as constantes de velocidade de transferência eletrônica intramolecular dos complexos binucleares nas duas séries.

7.2. Conclusões

Extrapolando-se os resultados de supressão de esfera externa para os complexos binucleares, sugere-se que a supressão da emissão do grupo central ocorra por transferência de elétrons.

Uma vez concluído o mecanismo de supressão, pode-se propor um diagrama para o processo de separação de cargas, assim como calcular, utilizando-se os mesmos conceitos discutidos para os derivados de tris(bipirazina)rutênio(II), os valores das energias livres de ativação e energia reorganizacional para os processos de transferência eletrônica.

O diagrama correspondente ao processo no complexo $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Fe_p(CN)_5]^-$ pode ser observado na figura 55. Como para a série derivada do $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ não foram efetuadas medidas de rendimento quântico, não foi possível determinar com segurança os valores das constantes de decaimento radiativo e, portanto, indica-se apenas a ordem de grandeza desse parâmetro, o qual foi estimado considerando-se que a constante de decaimento não radiativa não varia ao longo da série, por analogia ao observado com o complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$. De qualquer forma, essa estimativa é suficiente para o entendimento do esquema, o qual indica a preferência da reação redox intramolecular sobre o decaimento radiativo da espécie excitada.

Quanto aos valores de energia livre de ativação e energia reorganizacional, coletados na tabela 14, verifica-se que o binuclear derivado de pentacianoferrato(II) apresenta um maior valor de energia reorganizacional, confirmando o efeito provocado pelos íons cianeto coordenados ao íon ferroso, no que diz respeito às interações com o solvente, conforme observado para os derivados de $[Ru(bpz)_3]^{2+}$.

Quando se compara esses parâmetros nas duas séries de complexos binucleares, verifica-se para as espécies $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Fe_p(CN)_5]^-$ valores de energia reorganizacional bem menores, refletindo, provavelmente, a presença de apenas um ligante bipirazina no grupo central, o que deve diminuir as interações com o solvente, visto que esse ligante também apresenta pares de elétrons livres, potencialmente capazes de realizar essas interações. O decréscimo desses valores de energia reorganizacional, os quais interferem diretamente na variação de energia livre de ativação, parecem determinar

o ligeiro acréscimo na velocidade das reações de transferência eletrônica nos derivados de $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$.

Tabela 14: Valores de variação de energia livre de ativação e energia reorganizacional para as reações de transferência eletrônica intramolecular das espécies $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru_c(bpy)_2(bpz)Fe_p(CN)_5]^-$.

	$\Delta G^\ddagger$ / eV	λ / eV
$[Ru_c(bpy)_2(bpz)Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$	0,40	2,08
$[Ru_c(bpy)_2(bpz)Fe_p(CN)_5]^-$	0,39	2,70

Figura 55: Diagrama esquemático do processo de separação de cargas nos complexos binucleares derivados de $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$.

Conforme esperado, os valores de energia reorganizacional e variação de energia livre da reação, em ambos os sistemas, encaixam-se na desigualdade $\Delta G^0 > -\lambda^{(139)}$, confirmando que os processos ocorrem na região normal da Teoria de Marcus, corroborando os resultados previstos pela análise dos valores de ΔG^0 . Esse parâmetro fornece uma boa indicação pois, segundo a Teoria de Marcus, os processos endergônicos ou ligeiramente exergônicos, como observado nos complexos em estudo, ocorrem na região normal, significando que as constantes de velocidade de transferência eletrônica aumentam à medida em que os processos tornam-se mais exergônicos; por outro lado, os processos altamente exergônicos ocorrem na região invertida, pois a energia de ativação sofre um grande acréscimo nesse último caso, de tal maneira que a constante de velocidade de

transferência eletrônica assume um comportamento inversamente proporcional à variação de energia livre da reação^(80, 139).

Da maneira semelhante à efetuada para os derivados de tris(bipirazina)rutênio(II), obteve-se o derivado trinuclear $[(CN)_5Fe^{III}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]^+$, o qual apresenta uma constante de velocidade de transferência eletrônica para a primeira etapa do processo, que consiste na oxidação do íon rutênio(II) periférico e conseqüente redução do íon rutênio(III) do grupo central, $k = 4,0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. A segunda etapa do processo, na qual o íon férrico do grupo periférico é reduzido pelo radical $bpz^{\bullet}$, se processa paralelamente à reação de recombinação de cargas do diad, cuja constante de velocidade foi determinada em $1,0 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, tendo sido determinada uma constante $k = 2,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ para essa segunda etapa. O processo global encontra-se representado no esquema da figura 56, assim como as curvas de decaimento e recobrimento típicas do processo, a partir das quais calcularam-se as respectivas constantes de velocidade de transferência eletrônica.

A variação de energia livre do processo global foi calculada como a diferença entre a energia do estado excitado inicial e do estado final de separação de cargas, estas últimas estimadas com base nos potenciais de redução dos grupos central e periféricos nos diads, tendo sido determinado $\Delta G^0 = 1,76 \text{ eV} - 1,93 \text{ eV} = -0,17 \text{ eV}$. Para esse triad, verificou-se também que a etapa inicial envolvendo a redução do íon férrico é termodinamicamente desfavorável cerca de 0,50 eV.

Figura 56: (a) Curvas de decaimento e recuperação típicas do triad $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]$. (b) Diagrama de níveis de energia para os processos observados no triad $[(CN)_5Fe^{II}(bpz)Ru^{II}(bpy)_2Ru^{II}(bpy)_2Cl]$.

7 – Sistema $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6.H_2O$

7.1. Resultados e Discussão

7.1.1. RMN

Na síntese desse complexo, esperava-se a obtenção da espécie $[Ru(phen)_2(bpz)]^{2+}$, análoga ao $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, na qual a bpz apresentaria coordenação bidentada ao íon metálico. De maneira diversa e surpreendente, obteve-se o complexo metálico $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6.H_2O$, cuja representação estrutural pode ser observada na figura 57.

Na figura 57, verifica-se a total assimetria do complexo, o que leva à não equivalência dos ligantes 1,10-fenantrolina⁽⁵⁶⁾ e, em virtude da diferença de ambientes químicos aos quais os anéis dos ligantes encontram-se expostos, à não equivalência dos anéis de cada um dos ligantes phen e 2,2'-bpz^(57, 58). Assim, espera-se um conjunto de 22 prótons não equivalentes, o que torna a atribuição completa do espectro RMN do complexo um pouco complicada.

Figura 57: Representação espacial do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ com as devidas numerações adotadas para a atribuição do espectro RMN.

A interpretação do espectro do $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ (figura 58) foi efetuada com base em atribuições reportadas em literatura para complexos análogos envolvendo o ligante phen^(56, 57, 59, 124) e nos deslocamentos químicos observados em solução aquosa para o

ligante livre⁽⁶⁰⁾. A atribuição foi complementada pelas informações obtidas a partir do espectro 2D COSY do complexo, o qual pode ser observado na figura 59.

Figura 58: Espectro ^1H RMN de uma solução $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ em acetonitrila deuterada.

Figura 59: Espectro 2D COSY de uma solução $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ em acetonitrila deuterada.

Na tabela 15, encontra-se a atribuição proposta para os sinais registrados no espectro do complexo. A numeração dos prótons segue a da figura 57.

Tabela 15: Deslocamentos químicos em ppm dos prótons da 1,10-fenantrolina, do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ e valores de CIS ($\delta_{complexo} - \delta_{lig. livre}$).

1,10-fenantrolina (ligante livre)			
H(2) e H(9)	H(3) e H(8)	H(4) e H(7)	H(5) e H(6)
9,02	8,00	8,69	7,88

$[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$		
phen		
	δ	CIS
H(2)	10,17	+1,15
H(3)	8,11	+0,11
H(4)	8,60	-0,09
H(5)	8,20	+0,42
H(6)	8,20	+0,42
H(7)	8,30	-0,67
H(8)	7,32	-0,68
H(9)	7,66	-1,36

$[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$		
phen		
	δ	CIS
H(2')	8,00	-1,36
H(3')	7,38	-0,62
H(4')	8,30	-0,69
H(5')	8,51	+0,63
H(6')	8,51	+0,63
H(7')	8,62	-0,07
H(8')	7,92	-0,08
H(9')	9,03	+0,01

$[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$		
2,2'-bpz		
	δ	CIS
H(3)	9,35	-0,18
H(5)	8,20	-0,64
H(6)	8,04	-0,80

$[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$		
2,2'-bpz		
	δ	CIS
H(3')	8,64	-0,89
H(5')	8,18	-0,66
H(6')	8,06	-0,78

Comparando-se os valores de CIS para os prótons do ligante phen no complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ e em outros compostos do tipo $[Ru(phen)_2(LL')^2]^+$ (LL' = ligante α , α' -diimínico) relatados na literatura, verifica-se uma tendência semelhante para a blindagem ou desblindagem dos átomos na mesma posição, com exceção aos prótons H(2'), H(9) e H(8').

De acordo com os dados obtidos por Araki et al.⁽⁵⁶⁾ para uma porfirina modificada com 4 grupos $[Ru(phen)_2Cl]^+$ e em outros trabalhos de literatura⁽⁶¹⁾, o próton do ligante phen

adjacente ao átomo de cloro sofre grande deslocamento em direção a campo baixo. Em virtude da semelhança dos sistemas, atribuiu-se ao próton H(2) da phen os sinais em campo baixo, devido a desblindagem provocada pelo efeito indutivo do átomo de cloro. Os prótons H(2') e H(9) seguem a tendência esperada, deslocando-se em direção a campo alto, confirmando o efeito de blindagem provocado pela corrente gerada pelos anéis de phen localizados abaixo dos prótons. O próton H(9') sofre pequena desblindagem, provavelmente em virtude da compensação dos efeitos de blindagem e desblindagem exercidos pela corrente do anel de bpz não coordenado e pelo átomo de cloro adjacente, respectivamente.

O conjunto de prótons H(4), H(4'), H(7) e H(7') apresenta um comportamento conflitante, pois a literatura relata tanto o deslocamento em direção a campo baixo como a campo alto em virtude da coordenação. Araki et al⁽⁵⁶⁾ expõem um deslocamento pequeno em direção a campo alto dos prótons da phen em posição trans aos coligantes. Uma vez que somente os efeitos eletrônicos interferem no deslocamento químico desses prótons, sugere-se que o efeito σ e π doador do ligante cloreto leve a uma blindagem do átomo de hidrogênio H(7); por analogia ao trabalho de Araki et al, que infere deslocamentos químicos muito próximos para os átomos de hidrogênio H(7) e H(4'), atribuiu-se o sinal do próton H(4') no complexo em estudo. Com relação aos prótons H(4) e H(7'), observam-se valores de CIS pequenos, indicando talvez uma leve sobreposição do efeito π -receptor sobre σ -doador, proporcionando uma pequena blindagem dos prótons em trans aos próprios anéis de phen.

Quanto aos prótons H(5), H(5'), H(6) e H(6'), os deslocamentos químicos propostos encontram-se em concordância com aqueles observados para vários complexos em literatura, indicando claramente a desblindagem desses prótons em virtude da coordenação do ligante ao centro metálico. A atribuição desses prótons baseou-se principalmente no espectro bidimensional COSY, pois freqüentemente os deslocamentos químicos se sobrepõem, e esses átomos acoplam-se somente entre si.

Em relação à 2,2'-bpz, verifica-se que apenas um dos anéis do ligante se encontra coordenado, sendo que o anel não coordenado posiciona-se em posição trans em relação ao outro. Quanto ao anel coordenado, os prótons H(5) e H(6) sofrem a blindagem esperada pela coordenação devido aos efeitos da corrente do anel de phen adjacente, sendo esse efeito mais pronunciado no próton H(6), uma vez que para o próton H(5) ocorre uma pequena compensação do efeito σ -doador. O próton H(3) desloca-se levemente para campo alto provavelmente devido à sobreposição do efeito de blindagem promovido pela doação- π do centro metálico ao ligante aos efeitos σ doador do ligante e indutivo do átomo de cloro, visto que nesse caso não se observa mais a contribuição de desblindagem do efeito estérico.

Para o anel não coordenado, observa-se um efeito diferente daquele verificado em compostos estudados pelos grupos de Predieri et al⁽¹⁴⁰⁾ e Lavalley e Fleischer⁽⁶²⁾. Nos trabalhos do primeiro grupo, observou-se para o anel de piridina não coordenado do ligante

2,3-dpp (2,3-bis(2-piridil)pirazina), um efeito de desblindagem dos prótons em relação àqueles do anel coordenado, o que foi atribuído a uma intensificação da própria corrente do anel após a coordenação. Por outro lado, nas investigações de Lavalley e Fleischer⁽⁶²⁾, verificou-se um deslocamento químico semelhante para os prótons dos dois anéis da 4,4'-bpy e do 1,2-bis(4-piridil)etileno quando coordenados a complexos de pentaminrutênio(II), e efeitos de desblindagem em relação ao ligante livre, o que pode ser explicado por uma polarização da densidade eletrônica em direção à unidade $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

No composto em estudo ocorreram deslocamentos químicos do anel não coordenado em direção a campo alto, quando comparados ao ligante livre; contudo, os prótons H(5') e H(6') apresentaram deslocamentos químicos semelhantes aos observados no anel coordenado, e o próton H(3') sofreu um efeito de blindagem quando comparado ao H(3). Esses fatos sugerem para o composto em estudo a polarização da densidade eletrônica em direção ao ligante bpz, sendo o efeito de blindagem sobre o próton H(3) menos pronunciado em virtude da contribuição do efeito indutivo do átomo de cloro vizinho, que tende a desblindá-lo.

Essas atribuições concordam de maneira satisfatória com os dados obtidos no espectro COSY (figura 59), o qual constituiu uma ferramenta fundamental para a atribuição de todos os sinais relacionados aos diversos grupos de prótons, principalmente na região entre 7,8 ppm e 8,5 ppm, prejudicada pela sobreposição de vários sinais.

Verifica-se nesse espectro que os sinais atribuídos aos prótons H(5), H(6), H(5') e H(6') da phen, bem como ao H(3) e ao H(3') da bpz não apresentam pontos fora da linha diagonal principal, relacionando-se somente entre si, conforme esperado, uma vez que esses prótons não possuem átomos de hidrogênio vizinhos. De maneira diversa, os prótons restantes da molécula possuem átomos de hidrogênio adjacentes, os quais interagem, originando os pontos observados ao redor da diagonal; citam-se como exemplo os prótons H(8') e H(9'), que se encontram em posições vizinhas, e cuja relação entre os sinais pode ser claramente observada pela existência de um ponto unindo esses sinais fora da diagonal principal.

7.1.2. Espectroscopia Eletrônica

- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

No espectro eletrônico do complexo em meio aquoso (figura 60), observa-se um máximo de absorção em 454 nm, além de ombros em 416 nm e 288 nm.

Figura 60: Espectro eletrônico de uma solução aquosa $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

De acordo com Lawrance⁽⁶³⁾, verifica-se uma grande similaridade entre os espectros eletrônicos das séries $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{LL})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{LL})]^{2+}$, o que permite a realização de uma deconvolução tentativa.

A decomposição foi efetuada na região acima de 350 nm, considerando-se a existência de bandas de transferência de carga MLCT para os orbitais anti-ligantes de maior e menor energia da bpz e transições MLCT para o ligante phen, em analogia ao espectro eletrônico registrado para os complexos derivados de bpy estudados nesse trabalho. Assim, obtiveram-se bandas em 355 nm ($\epsilon = 2,0 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 400 nm ($\epsilon = 4,1 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$), 447 nm ($\epsilon = 5,6 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$) e 461 nm ($\epsilon = 4,3 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$).

Considerando-se os resultados obtidos para os complexos mononucleares derivados de bpy, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pzCO}_2)]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pz})\text{Cl}]^{+ (1)}$, e em dados de literatura^(76, 64), propõe-se que as bandas de transferência de carga $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{phen}(\pi^*)$ no complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ ocorram na região de maior energia quando comparadas às da transição $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*)$.

Em um estudo detalhado efetuado por Ito et al⁽⁶⁵⁾ sobre a energia das transições MLCT no complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, verificou-se que a fenantrolina possui dois níveis anti-ligantes ($\pi^*(8)$ e $\pi^*(9)$) com energias muito próximas, que determinam a ocorrência de duas

bandas MLCT $Fe(d\pi) \rightarrow phen(\pi^*)$, as quais diferem em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, estando as demais transições para os níveis anti-ligantes superiores situadas na região do UV, sobrepostas às transições intraligante da phen. Em um outro trabalho reportado em literatura, Braterman et al⁽⁶⁶⁾ sugerem que a ordem relativa e o espaçamento entre esses orbitais anti-ligantes de menor energia não variam apreciavelmente pela coordenação ao centro metálico.

Com base nesses dados, associaram-se as bandas em 447 nm e 400 nm às transições $Ru(d\pi) \rightarrow phen(\pi^*(8))$ e $Ru(d\pi) \rightarrow phen(\pi^*(9))$, respectivamente, cuja diferença de energia ($\Delta E = 2600\text{ cm}^{-1}$) concorda razoavelmente com a determinada por Ito et al em seu estudo.

As bandas em 461 nm e 355 nm correspondem então às transições MLCT $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ e $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(2))$, o que determina uma diferença de 6477 cm^{-1} para os orbitais anti-ligantes da bpz, dentro da faixa usualmente observada para os complexos binucleares reportados nesse trabalho, a saber, entre 7000 cm^{-1} e 5500 cm^{-1} .

O ombro em 288 nm pode ser atribuído à transição interna $\pi - \pi^*$ do ligante bpz, em concordância com o comprimento de onda verificado para a mesma transição no complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ ($\lambda = 293\text{ nm}$). Em 264 nm, verifica-se a banda intraligante da phen^(63, 68).

O espectro eletrônico do $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ assemelha-se aos registrados para complexos análogos do tipo $[Ru(phen)_2(py)X]^{n+}$ ($X = Cl, Br, I, CN, py, \text{ etc.}$)⁽⁶³⁾, e é coerente com a substituição de um ligante Cl no complexo de partida, $Ru(phen)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. Nesse composto, observa-se uma banda de absorção em 552 nm, além de um ombro em 464 nm (DMF), que se deslocam em direção à região de maior energia do espectro pela introdução de um ligante π -receptor (bpz), o qual estabiliza os orbitais do metal, tendo como consequência o aumento na energia da transição metal $\rightarrow$ ligante.

- $[Cl-Ru^I(phen)_2(bpz)Fe^II_p(CN)_5]^{2-}$

A titulação de uma solução aquosa de $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ com $[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$ não leva ao aparecimento de uma banda de absorção definida na região de 650 nm, atribuída à transição $Fe(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$, como observado para os demais complexos binucleares estudados. Ao contrário, verificam-se apenas a intensificação da banda de absorção do complexo em 454 nm e o aparecimento de um ombro em aproximadamente 540 nm, conforme se pode observar na figura 61.

Essas variações espectrais são coerentes com o desenvolvimento de uma banda na região de 500 nm – 550 nm, com máximo em 508 nm (figura 61, gráfico interno), atribuída à transição $Fe(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$, que evidencia a formação da espécie binuclear $[Cl-Ru^I(phen)_2(bpz)Fe^II_p(CN)_5]^{2-}$. Essa nova banda localiza-se em um comprimento de onda

próximo ao encontrado para uma transição semelhante no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{bpz})]^{3-}$ ($\lambda = 517 \text{ nm}$)⁽⁶⁹⁾, estando ligeiramente deslocada para uma região de maior energia em consequência da menor estabilização promovida aos orbitais π^* do ligante de ponte pela presença do grupo central.

Figura 61: Espectros eletrônicos em meio aquoso obtidos na titulação de uma solução de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ com $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$. Concentração do complexo binuclear = $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. As letras A-D correspondem ao número de mols de $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ adicionados por mol de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$. (A) $n = 0$; (B) $n = 0,40$; (C) $n = 0,82$; (D) $n = 1,24$. Gráfico interno: Diferença dos espectros eletrônicos (D-A).

A partir dos espectros eletrônicos obtidos durante a titulação, verificou-se que a adição de uma quantidade superior à proporção 1:1, em mols, do titulante leva à estabilização da absorbância, conforme se pode observar no gráfico da figura 62, o que parece indicar a formação quantitativa da espécie binuclear⁽⁷⁰⁾ e a ausência de coordenação de um segundo grupo periférico, provavelmente devido a impedimento estérico⁽¹⁵¹⁾, em virtude da conformação adotada pela bpz no complexo em estudo⁽¹⁷⁵⁾.

Figura 62: Gráfico absorbância versus razão entre o número de mols de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ adicionados por mol de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$, obtido pela titulação de uma solução $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ com solução $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$, ambas em meio aquoso.

- $[\text{Cl-Ru}^{\text{II}}_c(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Ru}^{\text{II}}_p(\text{edta})]^-$

Conforme se observa na figura 63, a adição de solução de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ não provoca o aparecimento de uma banda definida de transferência de carga $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{bpz}$, mas somente um aumento em intensidade do máximo de absorção em 452 nm e na região de 550 nm. Ao mesmo tempo, percebe-se que a presença de uma quantidade estequiométrica dos dois complexos leva ao deslocamento do máximo de absorção para 458 nm, em um comportamento diverso do observado para o binuclear derivado de pentacianoferrato(II).

O deslocamento desse máximo deve refletir a alteração de posição das bandas associadas às transições de transferência de carga MLCT e o surgimento de uma nova banda de transferência de carga do rutênio periférico para o ligante de ponte. A coordenação do grupo periférico provoca a estabilização do ligante de ponte, de tal forma que as transições $\text{Ru}_c(d\pi) \rightarrow \text{bpz}(\pi^*)$ sofrem um deslocamento batocrômico; por outro lado, a capacidade π -receptora desse ligante decresce, devido à presença do segundo centro metálico com capacidade para retrodoação de elétrons a seus orbitais π^* , e assim a interação do íon rutênio(II) central com a phen intensifica-se, o que leva a um deslocamento

da transição $Ru_c(d\pi) \rightarrow phen(\pi^*)$ para regiões de maior energia. A introdução desse grupo periférico provoca também o aparecimento de uma banda de transferência de carga em 499 nm, atribuída à transição $Ru_p(II) \rightarrow bpz(\pi^*(1))$ (figura 63, gráfico interno), em concordância com o comprimento de onda observado para transição análoga no complexo $[Ru^{II}(edta)(Mepz)]$, para o qual $\lambda = 558 \text{ nm}$ ⁽⁷¹⁾.

Figura 63: Espectros eletrônicos obtidos pela titulação de uma solução aquosa $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ de $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ com $[Ru^{II}(edta)(H_2O)]^{2-}$. As letras A-G indicam o número de mols de $[Ru^{II}(edta)(H_2O)]^{2-}$ por mol de $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$. A) $n = 0,14$; B) $n = 0,28$; C) $n = 0,42$; D) $n = 0,56$; E) $n = 0,69$; F) $n = 0,83$; G) $n = 0,97$. Gráfico interno: Diferença entre os espectros eletrônicos (G – espectro eletrônico do complexo antes da adição de titulante).

Um aspecto interessante do acoplamento desse grupo periférico, assim como do $[Fe(CN)_5]^{3-}$, ao $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ refere-se à diferença no número de átomos da bpz disponíveis para coordenação nos dois casos, o que pode ser atribuído à conformação adotada por esse ligante na unidade central. Para o $[Fe(CN)_5]^{3-}$, essa conformação causa um impedimento estérico à coordenação de uma segunda unidade, uma vez que o átomo de nitrogênio teoricamente disponível para a coordenação encontra-se em posição orto à ligação 2,2' interna do ligante; no segundo caso, contudo, a conformação oferece a possibilidade da ligação bidentada à bpz, pois permite a formação de um anel de 5

membros, conferindo maior estabilização ao complexo formado, se comparado à espécie de coordenação monodentada.

7.1.3. Voltametria Cíclica

- $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6.H_2O$

Os voltamogramas cíclicos do complexo apresentam dois pares de ondas reversíveis, em 1,06 V vs EPH e em -1,20 V vs EPH, além de uma onda irreversível em -0,68 V vs EPH (figura 64).

Figura 64: Voltamogramas cíclicos de uma solução $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ em acetonitrila contendo $TeAcIO_4$ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

O par de ondas na região catódica pode ser atribuído ao par redox $[Ru^{III}(phen)_2(bpz)Cl]^{2+} / [Ru^{II}(phen)_2(bpz)Cl]^+$, em concordância razoável com o potencial obtido para o complexo análogo $[Ru(phen)_2(pz)Cl]^{+ (72)}$ ($E_{1/2} = 1,10 \text{ V vs EPH}$), enquanto que em -1,20

V sugere-se a ocorrência do processo redox do ligante 1,10-fenantrolina. Por analogia aos dados obtidos para os diversos complexos derivados de bpy com ligantes pirazínicos, a onda irreversível em -0,68 V foi associada à redução do ligante bpz.

Conforme verificado para o ligante pzCO₂⁻ no complexo [Ru(bpy)₂(pzCO₂)]⁺⁽¹⁾, a redução da bpz é eletroquimicamente irreversível. A redução irreversível da pirazina foi observada previamente por Anson et al⁽⁷³⁾ no complexo pentaaminpirazinarutênio(II), tendo sido efetuado um estudo eletroquímico detalhado em meio aquoso, o qual indicou que as características e o potencial de ocorrência da onda de redução, assim como a irreversibilidade do processo, são dependentes do pH, e apontou para um mecanismo de redução bieletrônica do ligante, seguida da protonação da espécie reduzida. Em um estudo posterior envolvendo a redução de alguns ligantes N-heterocíclicos, Krejčík e Vlček⁽⁷⁴⁾ constatarem a redução irreversível desses ligantes, em THF e DMF, à temperatura ambiente. No trabalho reportado, os autores relataram que a primeira redução é eletroquimicamente reversível, e a segunda, irreversível, e discutiram o caráter quimicamente reversível desse segundo processo. De acordo com os resultados obtidos, após a redução ao diânion, que consiste em uma base extremamente forte, ocorre a protonação da espécie formada, sendo a fonte de prótons o próprio solvente. A partir dessas informações, sugere-se um processo semelhante para a bpz, envolvendo a formação da espécie reduzida e subsequente protonação da mesma, tornando o processo eletroquimicamente irreversível, mas não quimicamente, uma vez que cessando a aplicação de potencial, regenera-se o espectro eletrônico do complexo inicial, [Ru^{II}(phen)₂(bpz)Cl]⁺. Essa sugestão é reforçada pelos resultados obtidos por Venturi et al⁽⁷⁵⁾ em um estudo sobre a redução da espécie [Ru(bpz)₃]²⁺ em soluções aquosas ácidas e básicas. Os autores reportam a ausência da onda de oxidação da bpz em soluções ácidas e sugerem um processo no qual o ligante reduzido é protonado, formando a espécie [Ru(bpz)₂(bpzH⁺)]²⁺, que se desproporciona no complexo inicial e na forma diprotonada, [Ru(bpz)₂(bpzH₂)]²⁺.

Quando comparado ao potencial redox do centro metálico do complexo de partida (Ru(phen)₂Cl₂.H₂O ; E_{1/2} = 0,46 V vs EPH), verifica-se a estabilização do estado de oxidação (II) do íon metálico na espécie em estudo - [Ru^{II}(phen)₂(bpz)Cl]⁺, devido à substituição de um grupo doador (Cl⁻) por um ligante receptor (bpz). Essa estabilização se reflete nos potenciais redox da phen, os quais situam-se em -1,54 V vs EPH e -1,65 V vs EPH no complexo de partida, indicando a maior facilidade de redução desse ligante em virtude da diminuição da retrodoação-π do metal.

7.1.4. Espectroeletrorquímica

- $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6 \cdot H_2O$

Os espectros eletrônicos do complexo submetido a vários potenciais foram investigados na região entre 380 nm e 800 nm.

Submetendo-se o complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6 \cdot H_2O$ a um potencial de 1,0 V vs EPH, correspondente ao potencial de meia-onda, verifica-se uma diminuição na absorbância da banda em 470 nm, ao mesmo tempo em que se observa a definição de outra banda, localizada em 426 nm. Ao se atingir um potencial aproximadamente 20 mV acima deste de meia onda, verifica-se ainda a presença da banda em 426 nm, além de uma absorbância fraca em torno de 580 nm (figura 65). O desaparecimento das bandas MLCT do complexo está de acordo com o comportamento esperado para a oxidação do centro metálico, contudo o surgimento das novas bandas requer uma análise cuidadosa, pois as atribuições encontradas em literatura são divergentes.

Vários trabalhos reportam o aparecimento de bandas fracas na região de 600 nm após a oxidação do centro metálico^(64, 66, 78-80, 86, 132). Em sua grande maioria, os autores concordam na atribuição dessas bandas, as quais são freqüentemente associadas a transições LMCT dos ligantes para o íon rutênio(III). De maneira diversa, Ruminski et al⁽⁶⁴⁾, em um estudo sobre complexos de rutênio derivados de fenantrolina com o ligante dpop (dipirido(2,3-a; 2', 3'-h)fenazina), associam essas bandas a transições MLCT do íon rutênio(III) para os ligantes, deslocadas para maiores comprimentos de onda em virtude da estabilização dos orbitais do ligante pela coordenação ao centro metálico de maior estado de oxidação.

De uma maneira geral, os autores mencionam também o aparecimento de bandas na região entre 400 nm e 500 nm, embora não expliquem a sua origem. Poucos trabalhos^(66, 78) associam essas bandas a transições LMCT. Metcalfe e Lever⁽⁸¹⁾, que executaram cálculos detalhados para as transições eletrônicas das espécies $[Ru^{II}(NH_3)_4(bqdi)]^{2+}$ e $[Ru^{III}(NH_3)_4(bqdi)]^{3+}$ (dqdi = o-benzoquinonadiimina), demonstram que a banda intensa em torno de 400 nm corresponde a uma transição MLCT, enquanto que a banda associada à transição LMCT localiza-se em região de maior energia, sendo, ao contrário, menos intensa. Embora esses cálculos não se refiram aos sistemas derivados de ligantes N-heterocíclicos, apresentam um resultado contrário ao esperado, uma vez que os próprios autores mencionam a tendência de se atribuir essa banda a uma transição LMCT.

Na ausência de evidências mais concretas para os complexos com ligantes polipiridínicos, a absorbância fraca em torno de 580 nm foi associada a uma transição

LMCT, estando as transições $\pi(\text{phen}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$ e $\pi(\text{bpz}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$ localizadas, respectivamente, nas regiões de maior e menor energia da banda.

Para a banda em 426 nm, além das transições LMCT acima discutidas, existe outra possibilidade. Wolfbauer et al.^[82] e Kennedy et al.^[83] estudaram as transições LMCT $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Ru(III)}$ em complexos L_2RuCl_2 e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, respectivamente, e observaram que as mesmas ocorrem em aproximadamente 24000 cm^{-1} ($\lambda = 410 \text{ nm}$).

Desta forma, a banda presente em 426 nm pode ser atribuída ao somatório das transições LMCT $\pi(\text{phen}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$, $\pi(\text{bpz}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$ e $\pi(\text{Cl}^-) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$.

Figura 65: Espectros eletrônicos a vários potenciais (região catódica) de uma solução $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em acetonitrila contendo TeAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

Quando se aplica à solução do complexo potenciais negativos, próximos aos da onda de redução irreversível registrada nos voltamogramas cíclicos, ocorre a diminuição na intensidade de absorção em 470 nm, embora se verifique um residual de absorbância alto em aproximadamente 480 nm, concomitantemente ao desenvolvimento de uma banda em 552 nm (figura 66).

Em experimentos realizados com o ligante bpz, sabe-se que os ânions não coordenados desse ligante absorvem em aproximadamente 360 nm, 480 nm, 530 nm e 560 nm (DMF contendo TeAClO_4 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$). Dessa forma, as variações na região espectral monitorada evidenciam a redução do ligante bpz, em virtude do aparecimento de bandas

em 480 nm, ~530 nm e ~560 nm, que podem ser associadas às transições intraligante do ligante reduzido; além disso, não se observa a presença da banda característica da transição intraligante da phen reduzida em ~380 nm^(66, 85, 86). As demais mudanças também são coerentes com essa atribuição, pois a redução do ligante deve provocar o deslocamento batocrômico das bandas MLCT $Ru(d\pi) \rightarrow phen(\pi^*)$ em virtude da desestabilização dos orbitais do centro metálico, causada pela diminuição da capacidade π -receptora do ligante reduzido^(86, 87). Uma outra efeito associado à redução do ligante consiste no deslocamento hipsocrômico da banda de transição MLCT metal $\rightarrow$ ligante reduzido, atribuído à desestabilização dos orbitais π^* do ligante⁽⁵¹⁾. Sugere-se, então, que a transição MLCT para o ligante phen esteja localizada na região de menor energia da banda desenvolvida em 552 nm, enquanto que a respectiva transição para a bpz situe-se na região de maior energia da banda, acima de 460 nm.

Figura 66: Espectros eletrônicos a vários potenciais (região anódica) de uma solução $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6 \cdot H_2O$ em acetonitrila contendo $TeAClO_4$ $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ como eletrólito suporte.

O residual apresentado acima de 600 nm talvez possa ser atribuído a transições $\pi^* \rightarrow \pi^*$ do ânion bpz. Uma outra hipótese sugere que o orbital LUMO no qual o elétron é adicionado, constituído principalmente do ligante com maior capacidade π receptora, apresenta pequena contribuição do ligante phen, de tal forma que a redução da espécie $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ origina também as bandas do ânion phen, embora com intensidade

relativamente baixa. Essa hipótese baseia-se nos dados reportados em literatura para a absorção do ânion phen⁻, que indicam a presença de bandas acima de 600 nm.

7.1.5. Fotofísica

- [Ru(phen)₂(bpz)Cl]PF₆.H₂O

O espectro de emissão do complexo apresenta, a baixa temperatura (77 K) e em matriz de etanol absoluto, duas bandas de emissão intensas, em 628 nm e 680 nm, quando excitado em 454 nm, conforme se pode observar na figura 67. A diferença entre esses máximos, $\Delta E = 1218 \text{ cm}^{-1}$, fornece um valor típico de energia vibracional, caracterizando uma progressão vibracional e sugerindo que a emissão ocorra a partir do nível ³MLCT de menor energia.

Figura 67: Espectros de excitação e emissão de uma solução $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ do complexo [Ru(phen)₂(bpz)Cl]PF₆.H₂O em etanol a 77 K. $\lambda_{exc.} = 454 \text{ nm}$.

Segundo Braun et al^[88], essas progressões vibracionais refletem variações nas distâncias de equilíbrio dos estados fundamental e excitado, as quais são provocadas por alterações na distribuição de carga entre esses dois estados. Os autores explicam que em

uma transição de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante localizada ocorrem variações nas densidades eletrônicas na região entre o metal e cada um dos ligantes e, principalmente, no ligante envolvido na transferência de carga. Dessa forma, o espectro eletrônico do complexo deve apresentar uma estrutura vibracional englobando modos vibracionais metal-ligante de todos os ligantes do complexo e de um dos ligantes em particular, a saber, do ligante envolvido na respectiva transição MLCT. Sendo assim, a progressão vibracional verificada nos espectros de emissão indica a região da molécula que está sofrendo alterações eletrônicas durante o processo de transferência de carga, e a diferença de energia entre os máximos dessa progressão pode ser associada ao modo vibracional do estado fundamental responsável pela desativação do estado excitado. Embora o valor calculado para a diferença de energia entre os máximos das bandas de emissão não corresponda a um único modo vibracional, mas ao somatório de diversos modos, a aproximação é válida⁽⁸⁹⁾.

Considerando-se que em um complexo com ligantes mistos o estado emissor localiza-se em um único ligante, mais exatamente naquele com menor potencial de redução⁽⁹⁰⁾, e com base nos dados eletroquímicos, pode-se inferir que no complexo em estudo a emissão ocorre a partir do nível tripleto de transferência de carga $Ru(d\pi) \rightarrow bpz(\pi^*)$ e, portanto, a diferença de energia vibracional calculada corresponde a um modo vibracional do anel de bpz.

Fixando-se a emissão em 628 nm e registrando-se o espectro de excitação, observa-se a presença de bandas em 425 nm, 447 nm, 460 nm, 488 nm e 532 nm, de acordo com o espectro eletrônico do complexo, sugerindo que a excitação em qualquer um dos comprimentos de onda mencionados leva à obtenção do mesmo espectro de emissão, indicando assim um processo eficiente de conversão intersistemas ou, mais especificamente, de decaimento para o nível de energia mais baixo, responsável pela emissão.

O tempo de vida do estado excitado, determinado a partir da análise da curva de intensidade de emissão versus tempo, registrada excitando-se o complexo em 454 nm e observando-se a intensidade de emissão em 628 nm, corresponde a $\tau = 8,7 \mu s$.

À temperatura ambiente, o complexo não apresenta emissão significativa. Esse comportamento deve-se à presença de estados excitados centrados no metal (3MC), de baixa energia, acessíveis termicamente à temperatura ambiente, os quais desativam não radiativamente por se encontrarem bastante distorcidos em relação ao estado fundamental. Em baixa temperatura, a transição $^3MLCT \rightarrow ^3MC$ não pode mais ser ativada termicamente, sendo possível então registrar-se a emissão da espécie. O diagrama representativo do processo pode ser visualizado na figura 68.

Figura 68: Esquema proposto para o processo fotofísico do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$.

- Interação do $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]PF_6 \cdot H_2O$ com DNA

Antes de apresentar os resultados obtidos nos estudos do $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ com DNA, cabe recordar rapidamente as propriedades espectroscópicas e fotofísicas desse complexo. O composto absorve moderadamente na região do visível, com máximo em 454 nm, e não emite significativamente à temperatura ambiente. A adição de quantidades crescentes de solução de DNA, até se obter uma proporção molar 1:3 $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$: DNA, provoca a diminuição da intensidade da banda de absorção mencionada e a intensificação da absorbância acima de 600 nm e abaixo de 400 nm, conforme se pode observar na figura 69. O acompanhamento em paralelo do espectro de emissão do complexo revelou um aumento na intensidade de emissão da espécie com a adição de incrementos de solução de DNA, como pode ser visualizado na figura 70.

Todas essas variações observadas nos espectros eletrônico e de emissão evidenciam a ocorrência de interação do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ com DNA e, por analogia a outros complexos derivados de rutênio-fenantrolina^(14, 47-51), sugere-se a interação por intercalação. Analisando-se alguns estudos reportados em literatura^(47, 50), pode-se inferir que o processo ocorre através de um dos ligantes phen, uma vez que o ligante a ser intercalado geralmente apresenta aromaticidade correspondente a, no mínimo, três anéis conjugados de 6 membros. De acordo com Tossi e Kelly⁽⁵⁰⁾, os quais efetuaram ensaios com o complexo tris(bipiridina)rutênio(II), a bpy não promove recobrimento suficiente entre seus elétrons- π e os pares de bases do DNA, impedindo assim a ocorrência de intercalação eficiente. Dessa forma, explica-se o requisito mencionado e, considerando-se a semelhança entre os ligantes bpy e bpz, exclui-se a possibilidade desse último constituir o agente intercalante.

Essas considerações procuraram caracterizar a natureza da interação sendo necessário, neste momento, esclarecer o porquê das alterações nos espectros eletrônico e de emissão do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$. Os autores explicam que a intensificação da emissão ocorre em virtude do microambiente promovido pelo DNA, o qual confere rigidez ao meio, causa um aumento na diferença de energia entre os estados emissor e centrado no metal, e protege a espécie da supressão pelo oxigênio, diminuindo assim a eficiência dos processos de decaimento não radiativos⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾. Hartshorn e Barton⁽¹⁵³⁾, que efetuaram estudos com complexos derivados de rutênio(II) e dipiridofenazina, destacam também a diminuição da interação do grupo intercalante com o solvente aquoso como um dos fatores responsáveis pela aumento da intensidade de emissão desses complexos. Quanto às variações no espectro eletrônico, a interação entre o complexo metálico e o DNA leva à estabilização dos orbitais π^* do ligante intercalado, deslocando essas bandas de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante para regiões de menor energia^(47, 50, 153).

Um último ponto a ser levantado consiste na interferência da concentração de sais na interação entre os complexos metálicos e o DNA. Segundo Tossi e Kelly⁽⁵⁰⁾, a presença de cátions monovalentes ou divalentes na solução pode diminuir a intensidade das interações entre essas espécies, sendo o efeito dos cátions monovalentes muito menor quando comparado ao dos divalentes, e o processo de intercalação menos suscetível a esses efeitos. Um estudo um pouco mais recente efetuado por Haq et al.⁽¹⁵²⁾ abordando as constantes de associação entre o complexo bis(fenantrolina)dipiridofenazinarutênio(II) e o DNA indicou que um aumento na concentração de íons Na^+ do meio leva à dissociação das duas espécies, de tal forma que a constante de equilíbrio decresce linearmente com o aumento da concentração do cátion até $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, desviando-se da linearidade para valores superiores a este. Assim, uma vez que a força iônica do meio utilizada nos ensaios com $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ foi mantida em $\mu = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ com KCl, correspondendo a uma concentração relativamente alta de cátions K^+ , sugere-se que a presença desses íons tenha interferido no processo de associação entre o complexo de interesse e o DNA, causando uma menor intensificação da emissão do complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$.

Figura 69: Espectros eletrônicos de soluções aquosas $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$ ajustadas com $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de diferentes proporções molares $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+ : \text{DNA}$. (A) $n([\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+) : n(\text{DNA}) = 1:0$; (B) $n([\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+) : n(\text{DNA}) = 1:1$; (C) $n([\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+) : n(\text{DNA}) = 1:3$.

Figura 70: Espectros de emissão de soluções aquosas de $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+ 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ ajustadas com $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e diferentes proporções molares $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+ : \text{DNA}$. (A) 1:0; (B) 1:0,75; (C) 1:1; (D) 1:2; (E) 1:3.

7.2. Conclusão e Observações Finais

Neste trabalho, efetuaram-se a síntese e caracterização do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Cl}]^+$. Esse complexo apresenta, em meio aquoso, bandas de absorção nas regiões do ultravioleta e visível, em uma faixa que se estende de 190 nm a 600 nm. O comportamento eletroquímico indica a ocorrência de processos redox reversíveis no centro metálico e no ligante phen, e eletroquimicamente irreversíveis na bpz, os quais provocam alterações em toda a região espectral investigada no ensaio espectroeletroquímico.

Em um estudo apenas exploratório, tentou-se confeccionar filmes de azul da prússia a partir do complexo binuclear $[\text{Cl-Ru}(\text{phen})_2(\text{bpz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{2-}$. As espécies derivadas do ligante phen são particularmente interessantes para a elaboração desses filmes por serem mais hidrofóbicas que a bpy e, portanto, solubilizarem-se em menor extensão em meio aquoso⁽⁵⁶⁾. De qualquer maneira, registrou-se o espectro eletrônico do filme obtido, o qual demonstrou a presença do complexo em estudo. Essa informação, somada às alterações espectrais observadas para os vários estados de oxidação do derivado de phen, levanta possibilidades de utilização dessa espécie para confecção de dispositivos eletrocromáticos⁽¹⁴²⁾, embora a gama de estados de oxidação disponíveis seja pequena.

Para esse complexo, à temperatura ambiente, não foram registradas bandas de emissão de intensidade significativa devido à presença dos níveis ^3MC de baixa energia, acessíveis termicamente, os quais desativam não radiativamente. Esse comportamento limita a aplicação da espécie como fotossensibilizador, tanto para absorção como para emissão de luz. O primeiro caso requer um reagente com tempo de vida suficientemente longo para participar de reações bimoleculares de transferência de energia ou elétrons. No segundo, espera-se que o fotossensibilizador, após atingir o estado excitado pela reação com uma espécie qualquer, seja capaz de decair para o estado fundamental com emissão de luz. Para os sensibilizadores para absorção de luz também é desejável que a espécie absorva em uma faixa grande do espectro visível da luz solar, e o complexo estudado tem uma região de absorção limitada, a qual não é estendida mesmo com a coordenação de grupos periféricos como $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{edta})]^{2-}$.

Conforme verificado, o complexo apresenta interação com DNA, o que leva a um aumento na intensidade da banda de emissão dessa espécie, e hipocromicidade e deslocamento batocrômico das bandas de absorção. Sugere-se, neste caso, a interação por intercalação, estando o complexo acomodado na cavidade maior da dupla hélice; este último ponto baseia-se nos trabalhos de Barton et al. ⁽¹⁵⁴⁾, os quais verificaram a tendência de associação de metalointercaladores através da cavidade maior, sendo essa preferência influenciada por fatores estéricos, assim como por forças de dipolo e dipolo-induzido.

Alguns complexos, como por exemplo, derivados de piridofenazinarutênio(II) com bpy ou phen, não apresentam emissão à temperatura ambiente na ausência de DNA, mas emitem fortemente pela adição do polieletrólito, o que os caracteriza como sistemas moleculares liga/ desliga disparados pelo DNA, podendo ser utilizados como sondas luminescentes, não radiativas, para ácidos nucleicos. No presente estudo, o complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$ apresenta emissão, embora fraca, à temperatura ambiente, impedindo que a espécie seja considerada um verdadeiro sistema liga/ desliga ativado pelo DNA, mas a intensificação promovida pela interação com a dupla hélice confere ao complexo potencial aplicação como um agente diagnóstico de DNA⁽¹⁵³⁾.

Pelo exposto, verificam-se aplicações promissoras para a formação de filmes e intercalação em DNA. Contudo, a substituição do ligante Cl^- poderia ampliar essas possibilidades, à medida em que os estados excitados centrados no metal fossem conduzidos para um nível energético mais alto, favorecendo o decaimento radiativo da espécie. Isso pode ser obtido promovendo-se a coordenação bidentada do ligante bpz ou substituindo-o por algum outro derivado N-heterocíclico. Um efeito secundário seria a ampliação da faixa de estados de oxidação da espécie resultante, e eventualmente a reversibilidade de todos esses processos redox, o que também seria vantajoso. A introdução de ligantes específicos poderia viabilizar a construção de sensores analíticos; particularmente, ligantes que apresentam sítios disponíveis para protonação poderiam ser utilizados para a elaboração de sensores de pH.

8 – Considerações Finais

Os passos iniciais desse trabalho consistiram no estudo de complexos modelo para as espécies binucleares que se desejava construir. Desta forma, efetuaram-se a síntese dos complexos $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ e $[Ru(bpy)_2(pz)Cl]^+$ e a caracterização da segunda espécie, por existirem em literatura muitos trabalhos reportando as propriedades do derivado de tris(bipirazina)rutênio(II).

Verificou-se que o complexo $[Ru(bpy)_2(pz)Cl]^+$ apresenta bandas de absorção na região espectral que compreende a faixa de 200 nm a 650 nm e processos redox centrados no metal e no ligante bpy. Os experimentos fotofísicos indicaram a ausência de bandas de emissão à temperatura ambiente, mas confirmaram a existência de uma progressão vibracional a baixa temperatura, em matriz rígida de etanol, com máximos em 660 nm e 696 nm, com tempo de vida correspondente a $\tau = 6,1 \mu s$.

Por outro lado, o complexo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ apresenta um máximo de absorção em 442 nm, e emite a temperatura ambiente e em meio aquoso em 608 nm, com um tempo de vida de $\tau = 694$ ns. À baixa temperatura, os máximos de emissão situam-se em 572 nm e 618 nm e o tempo de vida sofre um grande acréscimo, correspondendo a $\tau = 8,4 \mu s$. Quanto ao comportamento eletroquímico, tanto o centro metálico como os três ligantes bpz participam de processos redox reversíveis.

Em seguida, sintetizou-se o complexo binuclear $[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$, o qual reuniu as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos complexos modelo. O espectro eletrônico consiste no somatório das bandas dos grupos central e periférico, estendendo-se até a região de ~ 750 nm. Do ponto de vista eletroquímico, o complexo apresenta os processos redox do centro metálico do grupo periférico, assim como dos três ligantes bpz e de um dos ligantes bpy, no que concerne à faixa de potenciais investigada.

Quanto à emissão, o complexo não emite a temperatura ambiente e o tempo de vida do estado excitado, determinado por fotólise por pulso de laser, corresponde a $\tau = 558,7$ ns. A 77 K e em matriz de etanol, observam-se bandas de emissão em 571 nm e 617 nm e o tempo de vida sobe para $\tau = 9,4 \mu s$. Esses máximos para as bandas de emissão do complexo aparentemente contrariam o comportamento esperado, considerando-se que a espécie binuclear constitui um diad e, portanto, deveria ocorrer uma transferência intramolecular de energia ou elétrons, gerando uma espécie excitada no grupo periférico, a qual emitiria em comprimentos de onda maiores.

Para estudar em detalhes esse comportamento, registrou-se o espectro de absorção diferencial do transiente, o qual revelou a formação da espécie de separação de cargas

$[(bpz)_2Ru^{II}(bpz^{\bullet})Ru^{III}_p(bpy)_2Cl]^{3+}$, confirmando então a transferência intramolecular de elétrons ou energia.

Na tentativa de definir o mecanismo responsável por esse processo de desativação não radiativa do núcleo central, efetuou-se uma série de experimentos para determinação das constantes de supressão de emissão do $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ por esfera externa, tendo sido obtidas correlações satisfatórias entre os potenciais redox desses supressores e o logaritmo dessas constantes. Essa relação evidencia a ocorrência de um processo de supressão por transferência de elétrons nos complexos binucleares e encontra apoio nos dados obtidos para emissão do complexo. Em processos de supressão por transferência eletrônica, não se observa emissão à temperatura ambiente, mas somente a baixa temperatura, quando o processo de transferência é suprimido, principalmente quando este é pouco exergônico.

Paralelamente, uma série de estudos semelhantes foi conduzida com um derivado de pentacianoferrato(II), $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]^-$. Para esse complexo binuclear observou-se também, à temperatura ambiente, a supressão da emissão da unidade central após a coordenação desse grupo periférico, não tendo sido efetuadas medidas a baixa temperatura. Contudo, a formação da espécie de separação de cargas também foi confirmada registrando-se o espectro de absorção diferencial do transiente e atribuída a um processo de transferência eletrônica intramolecular.

Quando se compara os processos de supressão nesses dois derivados binucleares, $[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$ e $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]^-$, verifica-se que ambos ocorrem com a mesma eficiência, o que pode ser depreendido dos rendimentos quânticos de emissão e das constantes de transferência eletrônica calculadas o processo, os quais apresentam ordem de grandeza semelhantes. No que se refere à variação de energia livre do processo, a supressão no derivado de pentacianoferrato(II) deveria ser ligeiramente mais favorável, uma vez que a energia do estado de separação de cargas do $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]^-$ é um pouco menor que a do $[Ru_c(bpz)_3Ru_p(bpy)_2Cl]^{3+}$, gerando uma força motriz superior em alguns centésimos de elétrons-volt. Porém, a variação de energia livre de ativação para essas reações de transferência de elétrons coincide para os dois complexos, pois a maior energia reorganizacional verificada para o complexo $[Ru_c(bpz)_3Fe_p(CN)_5]^-$, causada pelas interações do íon cianeto com o solvente, compensa a força motriz.

Dando prosseguimento aos estudos, iniciou-se a síntese de uma nova série de complexos, derivados de $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$, os quais oferecem a possibilidade da construção de espécies trinucleares com grupos periféricos vicinais, que possam também participar de processos de transferência intramolecular de elétrons ou energia.

A caracterização do complexo $[Ru(bpy)_2(bpz)]^{2+}$ revelou que o mesmo absorve em uma faixa espectral semelhante ao $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, embora emita em um comprimento de onda bem maior, em 707 nm, à temperatura ambiente e em meio aquoso. À baixa temperatura, os

máximos de emissão localizam-se em 641 nm e 695 nm. Com relação à atividade redox, a espécie apresenta processos reversíveis centrados no centro metálico e nos ligantes.

Os complexos binucleares $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$, à semelhança dos derivados de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ também sofrem processos de desativação por transferência eletrônica. Essa conclusão baseou-se nos ensaios de fotólise por pulso de laser, determinação de constantes de supressão por esfera externa e pela análise da relação entre as constantes de supressão internas e as variações de energia livre para o processo redox.

Em ambos os complexos, verificou-se também constantes de velocidade de transferência de elétrons praticamente coincidentes, o que foi determinado pela variação da energia livre de ativação. À semelhança da série anterior, a força motriz para os processos de transferência eletrônica é superior para o derivado de pentacianoferrato(II), mas é compensada pelo maior valor de energia reorganizacional.

Neste ponto, faz-se necessária uma comparação entre as duas séries de sistemas binucleares.

Confrontando-se os potenciais de redução do estado excitado nas duas séries de complexos binucleares, verificam-se para os derivados de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ valores mais positivos, significando que os mesmos constituem agentes oxidantes mais poderosos. Esse fato deve levar à ocorrência de reações redox intramoleculares com variações de energia livre, ou seja, forças motrizes maiores para esses complexos, o que realmente se observa, desde que se compare os valores de ΔG^0 apropriadamente.

Por outro lado, a análise das energias reorganizacionais para essas duas séries demonstra valores bem superiores, até 0,8 eV, para esse parâmetro nos derivados de tris(bipirazina)rutênio(II). À semelhança dos ligantes cianeto, a bpz também possui pares de elétrons livres, potencialmente disponíveis para realizar fortes interações com o solvente; assim, quanto maior o número de ligantes bpz no complexo, maiores essas interações, o que provoca acréscimos nos valores de energia reorganizacional do processo de transferência eletrônica, cujo termo predominante é a energia de reorganização externa, que envolve a reorientação das moléculas de solvente ao redor da molécula reagente.

Quando se coloca na balança esses dois termos, a variação de energia de ativação para os complexos $[\text{Ru}_2(\text{bpz})_3\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bpz})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ supera ligeiramente a dos outros compostos binucleares, gerando constantes de velocidade de transferência eletrônica apenas um pouco menores, não sendo possível verificar grandes diferenças na eficiência da obtenção de espécies com separação de cargas.

Da mesma forma, quando se comparam essas espécies com outros sistemas para transferência de elétrons ou energia, pode-se inferir que estes suprimem a emissão do grupo central com eficiência relativamente baixa, sendo a desativação não radiativa

altamente competitiva ($k \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$). Em vários sistemas reportados em literatura, os processos de separação de cargas possuem constantes de velocidade cuja ordem de grandeza supera 10^7 s^{-1} .

A partir das espécies binucleares derivadas de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ obtiveram-se os respectivos triads, a saber, $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpz})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$ e $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpz})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpz})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$, nos quais o grupo periférico pentacianoferrato(II) foi posteriormente oxidado para geração dos triads de interesse. O espectro eletrônico de cada um desses complexos na forma reduzida consiste na soma dos espectros eletrônicos dos respectivos diads, sofrendo pequenas alterações após a oxidação do periférico de ferro. Os ensaios de fotólise por pulso de laser levaram à conclusão de que, em ambos os casos, pode-se obter as espécies de separação de cargas, caracterizadas pela presença dos íons rutênio(III) periférico e ferro(II) periférico, sendo a primeira etapa da reação global caracterizada pela oxidação do íon rutênio periférico, e a segunda, pela redução do íon férrico periférico. Contudo, a primeira etapa da reação ocorre com uma constante de velocidade cerca de 20 vezes superior para o derivado de $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, o que talvez possa ser explicado pelo maior potencial de redução desse grupo central no estado excitado. Nos dois triads, a segunda etapa da reação concorre com a recombinação de cargas do diad, uma vez que ambos os processos apresentam constantes de velocidade da mesma ordem de grandeza, o que justifica os baixos rendimentos de formação do íon ferroso, verificados por diferenciais de absorbância positivos de pequena intensidade nas regiões das bandas de absorção desse grupo periférico reduzido.

A comparação dos resultados obtidos com os triads revela também que a reação final de recombinação de cargas (redução do íon rutênio(III) periférico pelo íon ferroso periférico) para o derivado de biperazina-bis(bipiridina)rutênio(II) se processa com maior velocidade, sugerindo que essas reações ocorrem na região invertida de Marcus, de tal forma que a maior exergonicidade do processo de recombinação para o derivado de tris(biperazina)rutênio(II) leva a uma diminuição no valor da constante de velocidade. Um outro fator responsável pela maior velocidade dessa reação no derivado de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpz})]^{2+}$ consiste no fator eletrônico, o qual se apresenta mais favorável nesse triad, uma vez que os grupos periféricos situam-se em posição vicinal, permitindo maior acoplamento entre os mesmos e facilitando as reações de troca de elétrons.

Os resultados obtidos nesse estudo, porém, indicam a viabilidade de aplicação desses sistemas, que podem ser bastante promissores com a realização de algumas modificações. Em uma primeira tentativa, pode-se variar o grupo periférico, substituindo-o por complexos com menor potencial de oxidação do centro metálico, de tal forma a aumentar a força motriz do processo. Íons complexo potencialmente coordenantes a essas unidades periféricas, que preenchem esses requisitos e que, de acordo com estudos preliminares,

suprimem a emissão do grupo $[Ru(bpz)_3]^{2+}$, são o $[Ru^I(edta)(H_2O)]^{2-}$ e $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$. Além disso, o acoplamento de grupos com menores efeitos solvatocrômicos podem promover um decréscimo na energia reorganizacional externa, levando a menores variações de energia livre de ativação da reação.

Em ambos os casos, essas alterações visam incrementar as constantes de velocidade de transferência eletrônica, mas existe um outro ponto a ser considerado. Para que o processo seja eficiente, a velocidade de recombinação de cargas não pode ser muito alta, pois a espécie permaneceria pouco tempo no estado de separação de cargas, limitando a ocorrência de alguma reação de interesse. Uma das alternativas utilizadas para diminuir a velocidade dessa reação é o emprego de ligantes de ponte que promovam uma distância maior entre os grupos doador e receptor (de energia ou elétrons). Porém, deve-se tomar os devidos cuidados para que esse espaçador conecte apropriadamente as duas unidades, de tal forma a não impedir a transferência de energia ou elétrons entre elas. A partir dessa colocação, sugere-se que o ligante de ponte nos complexos estudados seja substituído por outros que assegurem a interação entre os grupos central e periférico, mas aumentem a distância entre os centros metálicos envolvidos no processo de transferência eletrônica. Esses “novos” ligantes de ponte podem consistir em ligantes N-heterocíclicos separados por grupos aromáticos ou insaturados.

Um caminho natural para a investigação dessas espécies seria a imobilização das mesmas em algum suporte, como por exemplo TiO_2 , ancorando o filme formado sobre eletrodos, de forma a explorar a característica de separação de cargas em um meio organizado. Uma outra idéia seria promover a interação dessas espécies com DNA, o que poderia promover alguma modificação nas propriedades das mesmas, no que diz respeito à emissão e tempo de vida do estado excitado.

Conforme mencionado, neste trabalho também foi sintetizado e caracterizado o complexo $[Ru(phen)_2(bpz)Cl]^+$. Essa espécie absorve na região entre 190 nm e 560 nm, não emite a temperatura ambiente mas apresenta máximos de emissão em 628 nm e 680 nm em matriz de etanol a baixa temperatura. Esse comportamento sugere que o estado excitado centrado no metal pode ser acessado termicamente à temperatura ambiente a partir do estado tripleto de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante. Como esses estados d-d encontram-se distorcidos em relação ao estado fundamental, a espécie decai sem emissão significativa de luz. Por outro lado, à baixa temperatura, esses estados tornam-se inacessíveis e a desativação do estado excitado ocorre por um mecanismo radiativo.

Esse perfil foi alterado promovendo-se a interação do complexo com DNA à temperatura ambiente, tendo sido verificada a intensificação da emissão do complexo. Com base em estudos da literatura, sugeriu-se a ocorrência de intercalação; contudo, evidências para os diversos tipos de interação existentes podem ser obtidas pela determinação da

estequiometria da reação, bem como do tempo de vida da espécie formada por essa interação. Os estudos básicos incluem também a determinação da constante de equilíbrio da espécie obtida e uma nova titulação para verificar a variação da intensidade de emissão do complexo em virtude do incremento na razão DNA/ complexo até pelo menos um fator de 10, permitindo uma análise mais efetiva das potenciais aplicações da espécie em estudo envolvendo ácidos nucleicos.

O complexo apresenta os processos redox característicos do centro metálico e da bpy, sendo eletroquimicamente irreversível no que diz respeito à redução da bpz. O acoplamento de grupos periféricos, $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ e $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ amplia a gama de estados redox disponíveis devido à presença de unidades eletroquimicamente ativas na faixa de potencial monitorada. A adequação da esfera de coordenação desse complexo, com a retirada do ligante Cl^- , talvez viabilize a confecção de dispositivos eletrocromicos.

9 - Bibliografia

- (1) Câmera, S. G., *Propriedades Fotofísicas e Eletroquímicas de Complexos de Bis(bipiridina)rutênio(II) com Ligantes Pirazínicos*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1994.
- (2) Zelewsky, A.; Belser, P.. Chimia, **52(10)**, 620, 1998.
- (3) Lehn, J-M.. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **27**, 89, 1998.
- (4) Hammarström, L.; Alsins, J.; Börje, A.; Norrby, T.; Zhang, L.; Åkermark, B.. J. Photochem. Photobiol. A, **102**, 139, 1997.
- (5) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamingni, L.. Chem. Rev., **94(4)**, 993, 1994.
- (6) Lehn, J. M.. *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- (7) Balzani, V.; Scandola, F.. *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1991, cap. 12.
- (8) Bergonzi, R.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Mangano, C.. Coord. Chem. Rev., **170**, 31, 1998.
- (9) Boulas, P. L.; Kaifer, M. G.; Echegoyen, L.. Angew. Chem. Int. Ed., **37**, 216, 1998.
- (10) Balzani, V.; López, M. G.; Stoddart, J.F.. Acc. Chem. Res., **31(7)**, 405, 1998.
- (11) Kaifer, A. E.; Mendoza, S.. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, New York, Ed. 1, 1996, 11 v., cap. 19, p. 701.
- (12) Beer, P. D.. Acc. Chem. Res., **31(2)**, 71, 1998.
- (13) Goulle, V.; Harriman, A.; Lehn, J-M.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1034, 1993.
- (14) Arounaguirri, S.; Maiya, B. G.. Inorg. Chem., **38**, 842, 1999.

- (15) Wang, K.; Muñoz, S.; Zhang, L.; Castro, R.; Kaifer, A. E.; Gokel, G. W.. J. Am. Chem. Soc., **118**, 6707, 1996.
- (16) Petersen, J. D.; Gahan, S. L.; Rasmussen, S. C.; Ronco, S. E.. Coord. Chem. Rev., **132**, 15, 1994.
- (17) Meyer, T. J.. Acc. Chem. Res., **22**(5), 163, 1989.
- (18) Vrana, L. M.; Brewer, K. J.. J. Photochem. Photobiol. A, **109**, 201, 1997.
- (19) Yonemoto, E. H.; Saupe, G. B.; Schmehl, R. H.; Hubig, S. M.; Riley, R. L.; Iverson, B. L.; Mallouk, T. E.. J. Am. Chem. Soc., **116**(11), 4786, 1994.
- (20) Hammarstrom, L.; Alsins, J.; Borje, A.; Norrby, T.; Zhang, L.; Akermark, B.. J. Photochem. Photobiol. A, **102**, 139, 1997.
- (21) Treadway, J. A.; Chen, P.; Rutherford, T. J.; Keene, F. R.; Meyer, T. J.. J. Phys. Chem. A, **101**(37), 6824, 1997.
- (22) Hu, Y.-Z.; Tsukiji, S.; Shinkai, S.; Oishi, S.; Hamachi, I.. J. Am. Chem. Soc., **122**, 241, 2000.
- (23) Molnar, S. M.; Jensen, G. E.; Vogler, L. M.; Jones, S. W.; Laverman, L.; Bridgewater, J. S.; Richter, M. M.; Brewer K. J.. J. Photochem. Photobiol. A, **80**, 315, 1994.
- (24) Balzani, V.; Scandola, F.. Comprehensive Supramolecular Chemistry, Pergamon, New York, Ed. 1, 1996, 11 v., cap. 23, p. 687.
- (25) Hopfield, J. J.; Onuchic, J. N.; Beratan, D. N.. Science, **241**, 817, 1988.
- (26) Vögtle, F.; Plevioets, M.; Nieger, M.; Azzellini, G. C.; Credi, A.; De Cola, L.; De Marchis, V.; Venturi, M.; Balzani, V.. J. Am. Chem. Soc., **121**(26), 6290, 1999.
- (27) Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M.. Acc. Chem. Res., **31**, 26, 1998.

- (28) Barigelletti, F.; Flamigni, L.; Guardigli, M.; Juris, A.; Beley, M.; Chodorowski-Kimmes, S.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.. Inorg. Chem., **35**(1), 136, 1996; Belser, P.; Dux, R.; Baak, M.; Cola, L. D.; Balzani, V.. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **34**(5), 595, 1995; Harriman, A.; Romero, F. M.; Ziesel, R.; Benniston, A. C.. J. Phys. Chem. A, **103**(28), 399, 1999.
- (29) Cola, L. D.. Chimia, **50**(5), 214, 1996.
- (30) Thompson, D. W.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **21**, 3729, 1999.
- (31) Harriman, A.; Ziesel, R.. Coord. Chem. Rev., **171**, 331, 1998.
- (32) Barigelletti, F.; Flamigni, L.. Chem. Soc. Rev., **29**(1), 1, 2000.
- (33) Lainé, P.; Marvaud, V.; Gourdon, A.; Launay, J-P.; Argazzi, R.; Bignozzi, C-A..Inorg. Chem., **35**, 711, 1996.
- (34) Belser, P.; Bernhard, S.; Blum, C.; Beyeler, A.; Cola, L. D.; Balzani, V.. Coord. Chem. Rev., **190-192**, 155, 1999.
- (35) Maruszewski, K.; Jasiorski, M.; Salamon, M.; Strek, W.. Chem. Phys. Lett., **314**, 83, 1999.
- (36) Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.. Coord. Chem. Rev., **77**, 347, 1998.
- (37) Gobi, K. V.; Ramaraj, R..J. Electroanal. Chem., **368**, 77, 1994.
- (38) Deronzier, A.; Essakalli, M.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 242, 1990.
- (39) Handy, E. S.; Pal, A. J.; Rubner, M. F.. J. Am. Chem. Soc., **121**, 3525, 1999.
- (40) Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Scandola, F.. J. Am. Chem. Soc., **112**, 7099, 1990; Meyer, T. J.; Meyer, G. J.; Pfenning, B. W.; Schoonover, J. R.; Timpson, C. J.; Wall, J. F.; Kobusch, C.; Chen, X.; Peek, B. M.; Wall, C. G.; Ou, W.; Erickson, B. W.; Bignozzi, C. A.. Inorg. Chem., **33**, 3952, 1994; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J.. Inorg. Chem., **33**, 5741, 1994; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D.. Helv. Chim. Acta., **81**, 902, 1998.

- (41) Mongey, K. F.; Vos, J. G.; MacCraith, B. D.; McDonagh, C. M.. Coord. Chem. Rev., **185-186**, 417, 1999.
- (42) Will, G.; Boschloo, G.; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D.. J. Phys. Chem. B, **103**, 8067, 1999.
- (43) Choi, M. M. F.; Xiao, D.. Anal. Chim. Acta., **403(1-2)**, 57, 2000.
- (44) Werner, T.; Klimant, I.; Huber, C.; Krause, C.; Wolfbeis, O. S.. Mikrochim. Acta., **131**, 29, 1999.
- (45) Rogers, C. W.; Wolf, M. O.. Chem.. Commun., 2297, 1999.
- (46) Whitesides, G. M.. Scient. Am., **114**, 1995.
- (47) Mesmaeker, A. K.; Lecomte, J.-P.; Kelly, J. M.. Top. Curr. Chem., **177**, 25, 1996.
- (48) Sammes, P. G.; Yahioğlu, G.. Chem.. Soc. Rev., 327, 1994.
- (49) Kelly, J. M.; McConnell, D. J.; OhUigin, C.; Tossi, A. B.; Mesmaeker, A. K.; Masschelein, A.; Nasielski, J.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1821, 1987.
- (50) Tossi, A. B.; Kelly, J. M.. J. Photochem.. Photobiol., **49(5)**, 545, 1989.
- (51) Ortmans, I.; Moucheron, C.; De Mesmaeker, A. K.. Coord. Chem. Rev., **168**, 233, 1998.
- (52) Shimizu, K.; Matsubara, T.; Sato, G. P.. Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, 1651, 1974.
- (53) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.. Inorg. Chem., **17(12)**, 3334, 1978.
- (54) Lafferty, J. J.; Case, F. H.. J. Org. Chem., **32**, 1591, 1967.
- (55) Barqawi, K. R.; Llobet, A.; Meyer, T. J.. J. Am. Chem. Soc., **110(23)**, 7751, 1988.
- (56) Araki, K.; Araújo, A. L.; Toyama, M. M. ; Franco, M.; Azevedo, C. M. N.; Angnes, L.; Toma, H. E.. J. Porphyr. Phthalocyan., **2**, 1, 1998.

- (57) Baggott, J. E.; Gregory, G. K.; Pilling, M. J.; Anderson, S.; Seddon, K. R.; Turp, J. E.. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 79, 195, 1983.
- (58) Maruyama, M.; Matsuzawa, H.; Kaizu, Y.. Inorg. Chim. Acta, 237, 159, 1995.
- (59) Zou, X. H.; Ye, B. H.; Li, H.; Liu, J. G.; Xiong, Y.; Ji, L. N.. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1423, 1999; Hua, X.; von Zelewsky, A.. Inorg. Chem., 34, 5791, 1995.
- (60) Miller, J. D.; Prince, R. H.. J. Chem. Soc., 3185, 1965.
- (61) Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L.. Inorg. Chem., 34(7), 1836, 1995.
- (62) Lavalee, D. K.; Fleischer, E. B.. J. Am. Chem. Soc., 94(8), 2583, 1971.
- (63) Lawrance, G. A.. Polyhedron, 4(5), 817, 1985.
- (64) Ruminski, R. R.; Deere, P. T.; Olive, M.; Serveiss, D.. Inorg. Chim. Acta, 281, 1, 1998.
- (65) Ito, T.; Tanaka, N.; Hanazaki, I.; Nagakura, S.. Bull. Chem. Soc. Jpn, 42(3), 702, 1969.
- (66) Braterman, P. S.; Song, J. I.; Peacock, R. D.. Spectrochim. Acta, 48A(6), 899, 1992.
- (67) Sernaglia, R. L. (1992), Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- (68) Staniewicz, R. J.; Sympson, R. F.; Hendricker, D. G.. Inorg. Chem., 16(9), 2166, 1977.
- (69) Toma, H. E.; Lever, A. B. P.. Inorg. Chem., 25, 176, 1986.
- (70) Toma, H. E.; Sernaglia, R. L.. Talanta, 40(4), 515, 1993.
- (71) Matsubara, T.; Creutz, C.. Inorg. Chem., 18(7), 1956, 1979.
- (72) Cloninger, K. K.; Callahan, R. W.. Inorg. Chem., 20(5), 1611, 1981.
- (73) Lim, H. S.; Barclay, D. J.; Anson, F. C.. Inorg. Chem., 11(7), 1460, 1972.

- (74) Krejčík, M.; Vlček, A. A.. J. Electroanal. Chem., **313**, 243, 1991.
- (75) Venturi, M.; Mulazzani, Q. G.; Ciano, M.; Hoffman, M. Z.. Inorg. Chem., **25(25)**, 4493, 1986.
- (76) Wallace, A. W.; Murphy Jr., W. R.; Petersen, J.D.. Inorg. Chim. Acta, **166**, 47 1989.
- (77) Araki, K.; Toma, H. E.. J. Eletroanal. Chem., **297**, 301, 1991.
- (78) Scott, S. M.; Gordon, K. C.. Inorg. Chim. Acta, **254**, 267, 1997.
- (79) Constantino, V. R. L.; Oliveira, L. F. C.; Santos, P. S.; Toma, H. E.. Trans. Metal Chem., **19**, 103, 1994.
- (80) Kalyanasundaram. K.. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, 1992.
- (81) Metcalfe, R. A.; Lever, A. B. P.. Inorg. Chem., **36(21)**, 4762, 1997.
- (82) Wolfbauer, G.; Bond, A. M.; MacFarlane, D. R.. Inorg. Chem., **38(17)**, 3836, 1999.
- (83) Kennedy, B. J.; Heath, G. A.; Khoo, T. J.. Inorg. Chim. Acta, **190**, 265, 1991.
- (84) Braterman, P. S.; Song, J.; Peacock, R. D.. Inorg. Chem., **31**, 555, 1992.
- (85) Kato, T.; Shida, T.. J. Am. Chem. Soc., **101(23)**, 6869, 1979.
- (86) Bridgewater, J.S.; Vogler, L. M.; Molnar, S. M.; Brewer, K. J.. Inorg. Chim. Acta, **208**, 179, 1993.
- (87) Tait, C. D.; Donohoe, R. J.; DeArmond, M. K.; Wertz, D. W.. Inorg. Chem., **26(17)**, 2754, 1987.
- (88) Braun, D.; Huber, P.; Wudy, J.; Schmidt, J.; Yersin, H.. J. Phys. Chem., **98(33)**, 8044, 1994.

- (89) Kober, E. M.; Meyer, T. J.. Inorg. Chem., **24**(1), 106, 1985; Poizat, O.; Sourisseau, C.. J. Phys. Chem., **88**(14), 3007, 1984.
- (90) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.. Chem. Rev., **96**, 759, 1996.
- (91) Scandola, F.; Bignozzi, C. A.; Chiorboli, C.; Indelli, M. T.; Rampi, M. A.. Coord. Chem. Rev., **97**, 299, 1990.
- (92) Van Wallendaal, S.; Perkovic, M. W.; Rillema, D. P.. Inorg. Chim. Acta, **213**, 253, 1993.
- (93) Callahan, R. W.; Brown, G. M.; Meyer, T. J.. Inorg. Chem., **14**(7), 1443, 1975.
- (94) Indelli, M. T.; Scandola, F.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Sour, A.. Inorg. Chem., **35**(2), 303, 1996.
- (95) Akasheh, T. S.; Jibril, I.; Shraim, A. M.. Inorg. Chim. Acta, **175**, 171, 1990.
- (96) Juris, A.; Balzani, V.; Barigeletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A. V.. Coord. Chem. Rev., **88**, 85, 1988.
- (97) Kalyanasundaram, K.. Coord. Chem. Rev., **46**, 159, 1982.
- (98) Rillema, P.; Allen, G.; Meyer, T. J.; Conrad, D.. Inorg. Chem., **22**, 1617, 1983.
- (99) Crutchley, R. J.; Lever, A. B. P.. Inorg. Chem., **21**(6), 2276, 1982.
- (100) Bryant, G. M.; Fergusson, J. E.; Powell, H. K. J.. Aust. J. Chem., **24**, 257, 1971.
- (101) Venturi, M.; Credi, A.; Balzani, V.. Coord. Chem. Rev., **185-186**, 233, 1999.
- (102) Toma, H. E.; Creutz, C.. Inorg. Chem., **16**(3), 545, 1977.
- (103) Moore, K. J.; Liangshiu, L.; Mabbott, G. A.; Petersen, J. D.. Inorg. Chem., **22**(7), 1108, 1983.
- (104) Emschwiller, G.. Comptes Rendus Acad. Sc. Paris, **259**, 4281, 1964.

- (105) Mallick, T. K.; Das, P. K.; Sinha, S.; Ghosh, B.K.. Polyhedron, 13(12), 1817, 1994.
- (106) Berg-Brennan, C.; Subramanian, P.; Absi, M.; Stern, C.; Hupp, J. T.. Inorg. Chem., 35(12), 3719, 1996.
- (107) Clark, C. D.; Hoffman, M. Z.. Coord. Chem. Rev., 159, 359, 1997.
- (108) De Cola, L.; Belser, P.. Coord. Chem. Rev., 177, 301, 1998.
- (109) Van Houten, J.; Watts, R. J.. J. Am. Chem. Soc., 97, 3843, 1975.
- (110) Barigelletti, F.; De Cola, L.; Juris, A.. Gazz. Chim. Ital., 120, 545, 1990.
- (111) Lee, J-D.; Vrana, I. M.; Bullock, E. R.; Brewer, K. J.. Inorg. Chem., 37(14), 3575, 1998.
- (112) Indelli, M. T.; Bignozzi, C. A.; Harriman, A.; Schoonover, J. R.; Scandola, F.. J. Am. Chem. Soc., 116(9), 3768, 1994.
- (113) Hage, R.; Lempers, H. E. B.; Haasnoot, H. G.; Reedijk, J.; Weldon, F. M.; Vos, J. G.. Inorg. Chem., 36(14), 3139, 1997.
- (114) Timpson, C. J.; Carter, C. C.; Olmsted III, J.. J. Phys. Chem., 93(10), 4116, 1989.
- (115) Haga, M. A.; Dodsworth, E. S.; Eryavec, G.; Seymour, P.; Lever, A. B. P.. Inorg. Chem., 24(12), 1901, 1985.
- (116) Demas, J. N.; Adamson, A. W.. J. Am. Chem. Soc., 95(16), 5159, 1973; Navon, G.; Sutin, N.. Inorg. Chem., 13(9), 2159, 1974.
- (117) Balzani, V.; Moggi, L.; Manfrin, M. F.; Bolletta, F.; Laurence, G. S.. Coord. Chem. Rev., 15, 321, 1975.
- (118) Kavarnos, G. J.. Top. Curr. Chem., 156, 21, 1990.
- (119) Burshtein, A. I.; Sivachenko, A. Yu.. J. Photochem. Photobiol. A, 109, 1, 1997.

- (120) Sánchez, F.; Pérez-Tejeda, P.; Pérez, F.; López-López, M.. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **17**, 3035, 1999.
- (121) Vlcek, A. A.; Dodsworth, E. S.; Pietro, W. J.; Lever, A. B. P.. Inorg. Chem., **34**(7), 1906, 1995.
- (122) Posse, M. E. G.; Katz, N. E.; Baraldo, L. M.; Polonuer, D. D.; Colombano, C. G.; Olabe, J. A.. Inorg. Chem., **34**(7), 1830, 1995.
- (123) Orellana, G.; Ibarra, C. A.; Santoro, J.. Inorg. Chem., **27**, 1025, 1988.
- (124) Baitalik, S.; Florke, U.; Nag, K.. Inorg. Chem., **38**, 3296, 1999. Baitalik, S.; Florke, U.; Nag, K.. Inorg. Chem., **38**, 3296, 1999.
- (125) Constable, E. C.; Lewis, J.. Inorg. Chim. Acta, **70**, 251, 1983.
- (126) Gorelsky, S. I.; Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P.; Vlcek, A. A.. Coord. Chem. Rev., **174**, 469, 1998.
- (127) Coates, C. G.; Keyes, T. E.; Hughes, H. P.; Jayaweera, P. M.; McGarvey, J. J.; Vos, J. G.. J. Phys. Chem. A, **102**, 5013, 1998.
- (128) Yeh, A.; Haim, A.. J. Am. Chem. Soc., **107**, 369, 1985.
- (129) Toma, H. E.; Giesbrecht, E.; Malin, J. M.; Fluck, E.. Inorg. Chim. Acta, **14**(1), 11, 1975; Toma, H. E.; Vanin, J. A.. Inorg. Chim. Acta, **33**(2), L157, 1979.
- (130) Akasheh, T. S.; El-Ahmed, Z. M.. Chem. Phys. Lett., **152**(4, 5), 414, 1988.
- (131) Vogler, L. M.; Brewer, K. J.. Inorg. Chem., **35**(4), 818, 1996.
- (132) Brauns, E.; Jones, S. W.; Clark, J. A.; Molnar, S. M.; Kawanishi, Y.; Brewer, K. J.. Inorg. Chem., **36**(13), 2861, 1997.
- (133) Chakraborty, S.; Munshi, P.; Lahiri, G. K.. Polyhedron, **18**, 1437, 1999.
- (134) Heath, G. A.; Yellowlees, L. J.. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 287, 1981.

- (135) Marcaccio, M.; Paolucci, F.; Paradisi, C.; Bofia, S.; Fontanesi, C.; Yellowlees, L. J.; Serroni, S.; Campagna, S.; Denti, G.; Balzani, V.. J. Am. Chem. Soc., **121**(43), 10081, 1999.
- (136) Allen, G. H.; White, R. P.; Rillema, D. P.; Meyer, T. J.. J. Am. Chem. Soc., **106**(9), 2613, 1984.
- (137) Sykora, M.; Kincaid, J. R.. Inorg. Chem., **34**(23), 5852, 1995.
- (138) Caspar, J. V.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J.. Chem. Phys. Lett., **91**(2), 91, 1982.
- (139) Sutin, N.; Creutz, C.. J. Chem. Educ., **60**(10), 809, 1983.
- (140) Predieri, G.; Vignali, C.; Denti, G.; Serroni, S.. Inorg. Chim. Acta, **205**, 145, 1993; Wu, F.; Riesgo, E.; Pavalova, A.; Kipp, R. A.; Schmehl, R. H.; Thummel, R. P.. Inorg. Chem., **38**, 5620, 1999.
- (141) Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.. J. Chem. Research, 338, 1997.
- (142) Pichot, F.; Beck, J. H.; Elliott, C. M.. J. Phys. Chem. A, **103**(31), 6263, 1999.
- (143) Noble, B. C.; Peacock, R. D.. Spectrochim. Acta, **46A**(3), 407, 1990.
- (144) Venturi, M.; Credi, A.; Balzani, V.. Coord. Chem. Rev., **185-186**, 233, 1999.
- (145) Weistein, J. A.; Zheligovskaya, N. N.; Mel'nikov, M. Ya.; Hartl, F.. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2459, 1998.
- (146) Berger, R. M.; Holcombe, J. R.. Inorg. Chim. Acta, **232**, 217, 1995.
- (147) Kalyanasundaram, K.. J. Phys. Chem., **90**(11), 2285, 1986.
- (148) Baba, A. I.; Shaw, J. R.; Simon, J. A.; Thummel, R. P.; Schmehl, R. H.. Coord. Chem. Rev., **171**, 43, 1998.
- (149) Richter, M. M.; Jensen, G. E.; Brewer, K. J.. Inorg. Chim. Acta, **230**, 35, 1995.

(150) Baba, A. I.; Ensley, H. E.; Schmehl, R. H.. Inorg. Chem., **34**, 1198, 1995.

(151) Szecsy, A. P.; Miller, S. S.; Haim, A.. Inorg. Chim. Acta, **28**, 189, 1978.

(152) Haq, I.; Lincoln, P.; Suh, D.; Norden, B.; Chowdhry, B. Z.; Chaires, J. B.. J. Am. Chem. Soc., **117**(17), 4788, 1995.

(153) Barton, J. K.; Hartshorn, R. M.. J. Am. Chem. Soc., **114**(15), 5919, 1992; Friedman, A. E.; Chambron, J. C.; Sauvage, J. P.; Turro, N. J.; Barton, J. K.. J. Am. Chem. Soc., **112**, 4960, 1990.

(154) Holmlin, R. E.; Stemp, E. D. A.; Barton, J. K.. Inorg. Chem., **37**(1), 29, 1998.

(155) Collin, J. P.; Guillerez, S.; Sauvage, J. P.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L.; Balzani, V.. Inorg. Chem., **30**(22), 4230, 1991.

(156) Dodsworth, E. S.; Lever, A. B. P.. Chem. Phys. Lett., **124**(2), 152, 1986.