UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Tiago Araújo Matias

**Efeitos Sinérgicos em Polipiridinas de Rutênio
Binucleares para Reação de Oxidação de Água
e Eletrocatalise**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
03/06/2015

Tiago Araújo Matias

**Efeitos Sinérgicos em Polipiridinas de
Rutênio Binucleares para Reação de
Oxidação de Água e Eletrocatalise**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em
Química do Instituto de Química da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências, Programa de Química.

Orientador: prof. Dr. Koiti Araki

São Paulo, 2015.

Ficha Catalográfica

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

Matias, Tiago Araújo

M433ef   Efeitos sinérgicos em polipiridinas de rutênio binucleares
para reação de oxidação de água e eletrocatalise / Tiago Araújo
Matias. -- São Paulo, 2015.

147p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Araki, Koiti

1. Química de coordenação 2. Eletrocatalise 3. Rutênio I
. T. II. Araki, Koiti, orientador.

546.345   CDD

FOLHA DE ASSINATURA DOS MEMBROS DA BANCA

Aos meus pais Márcio e Celina e a vó Ditinha que nunca deixaram de acreditar em mim, e serem sempre minha base segura: essa conquista também é de vocês.

Tayana, a cada dia que passa eu me encanto e me apaixono mais e mais por você. Além de ser uma excelente amiga e companheira, você é a pessoa mais especial que conheci

Talítha e Cecília fui abençoado por ter vocês duas na minha vida.

Agradecimentos.

Ao Prof. Koiti pela orientação segura, pelo conhecimento transferido, pela amizade e principalmente por acreditar no meu trabalho.

Ao prof. Henrique pelas longas conversas sobre química de coordenação.

Ao amigo André por dividir parte do seu conhecimento e trabalho comigo, que contribuíram muito para a minha formação.

A minha sogra Elza Mazin pelo constante incentivo e auxílios.

A Ana Paula pela ajuda imensurável com a parte final dos experimentos.

Ao Dr. Reginaldo C. Rocha pela colaboração nos cálculos teóricos.

Ao Manuel, Vitor Zamarion e Robson pela amizade e pelas conversas.

Ao Daniel (Preto) pelos cafés não feitos e pela amizade e por aguentar minhas brincadeiras.

Aos colegas do lab, Akira, Bernardo, Bruno, Daiana, Cícero, Delmárcio, Elton, Fernando, Jonnatan, Jorge, Josué, Juan, Júlio, Luiza, Marcos, Mayara, Paola, Paulo, Roberta, Rodrigo, Rosana, Sabrina, Sérgio, Ulisses pela agradável convivência.

Ao Alceu por manter sempre o laboratório funcionando.

Ao Marcelo pela microscopia de força atômica.

A Denize pelas medidas de RMN e pela agradável convivência.

Ao pessoal de sampa, Nathalia, Thiaguinho, Gi, Piá, Jota, Braga, Augustinho, Antônio, Kassio, Pedrão, Dayvson, Layara, Fernanda, Vitor, Cleidi e Nayra por fazerem a vida aqui um pouco melhor.

Ao Kalil e ao prof. Vagner, a Esther e a prof. Ana Maria, ao Eduardo e a prof. Celia pelas colaborações.

Ao CNPQ pela bolsa de doutorado e pela ajuda financeira.

“A única coisa que temos que decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado.”

Gandalf, o Cinzento

José

E agora, José?
A festa acabou,
a luz apagou,
o povo sumiu,
a noite esfriou,
e agora, José?
e agora, você?
você que é sem nome,
que zomba dos outros,
você que faz versos,
que ama, protesta?
e agora, José?

Está sem mulher,
está sem discurso,
está sem carinho,
já não pode beber,
já não pode fumar,
cuspir já não pode,
a noite esfriou,
o dia não veio,
o bonde não veio,
o riso não veio,
não veio a utopia
e tudo acabou
e tudo fugiu
e tudo mofou,
e agora, José?

E agora, José?
Sua doce palavra,
seu instante de febre,
sua gula e jejum,
sua biblioteca,
sua lavra de ouro,
seu terno de vidro,
sua incoerência,
seu ódio — e agora?

Com a chave na mão
quer abrir a porta,
não existe porta;
quer morrer no mar,
mas o mar secou;
quer ir para Minas,
Minas não há mais.
José, e agora?

Se você gritasse,
se você gemesse,
se você tocasse
a valsa vienense,
se você dormisse,
se você cansasse,
se você morresse...
Mas você não morre,
você é duro, José!

Sozinho no escuro
qual bicho-do-mato,
sem teogonia,
sem parede nua
para se encostar,
sem cavalo preto
que fuja a galope,
você marcha, José!
José, para onde?

Carlos Drummond de Andrade

Resumo

Matias, T. A., Efeitos Sinérgicos em Polipiridinas de Rutênio Binucleares para Reação de Oxidação de Água e Eletrocatalise, 2015. 147 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Complexos polipiridínicos de rutênio mononucleares vem sendo ativamente estudados como catalisadores da reação de oxidação de água a oxigênio, mas o complexo ativado dos catalisadores mais eficientes envolve a formação de um dímero, indicando a importância da estrutura binuclear para ativação dos mesmos. Assim, nesta tese propomos o estudo dos possíveis efeitos sinérgicos em complexos binucleares de rutênio polipiridinas angulares para ativação das espécies de alta valência do tipo $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ e $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Assim, foram preparadas séries de complexos polipiridínicos de rutênio empregando os ligantes tridentados derivados de terpiridinas e bidentados tipo bipyridina na forma cloro complexos e aqua complexos mono e binucleares, capazes de atuar como precursores das espécies ativas de alta valência por meio de reações de transferência de elétrons acoplado a transferência de prótons (PCET).

Os complexos $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ (phtpy = 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina, bpy = 2,2'-bipyridina, Clphen = 5-cloro-1,10-fenantrolina e tpy_2ph = 1,3-bis(4'-2,2':6',2''-terpiridil)benzeno) e seus aqua complexos foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Os complexos $[\text{RuCl}(\text{bpy})\text{phtpy}](\text{PF}_6)$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ apresentam apenas reações de transferência de elétrons onde o estado de oxidação máximo do íon rutênio é 3+. Todavia, os respectivos aqua complexos $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ podem ser oxidados de modo a gerar complexos de alta

valência com íon rutênio nos estados de oxidação 4+ e 5+ via reação de transferência eletrônica acoplada a transferência de prótons (PCET). Os complexos de $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ são gerados em potenciais relativamente baixos e não apresentaram atividade eletrocatalítica significativa, enquanto que as espécies $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ ($[\text{Ru}^{\text{V}}(\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{3+}$ e $[\text{Ru}_2^{\text{V}}(\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{6+}$) atuam como catalisadores eficientes para a reação de oxidação da água a oxigênio. Os valores de TOF para os complexos binuclear ($0,97 \text{ s}^{-1}$) é cerca de três vezes maior que para o complexo mononuclear ($0,32 \text{ s}^{-1}$), confirmando a presença de efeitos sinérgicos que aceleram a liberação de oxigênio no complexo binuclear.

As propriedades eletrocatalíticas dos complexos polipiridínicos de rutênio de alta valência foram transferidos para a superfície de eletrodos via eletropolimerização redutiva do complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$. Neste caso foram observadas a geração eletroquímica de espécies contendo o íon rutênio nos estados de oxidação 2+, 4+ e 5+, enquanto que a espécie no estado 3+ aparentemente não é estável e sofre desproporcionamento. O eletrodo modificado preservou a alta atividade eletrocatalítica do aqua complexo binuclear para a reação de oxidação da água (TOF de $0,80 \text{ s}^{-1}$) e também para a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído, com $k_{\text{RuIV}} = 14,70 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ demonstrando o elevado potencial do material para a oxidação de substratos orgânicos.

Palavras-chave: complexos de rutênio, polipiridinas de rutênio, oxidação de água, eletrocatalise, PCET, processos multieletrônicos.

Abstract

Matias, T. A., Synergic Effects in Dinuclear Ruthenium Polypyridyl for Water Oxidation Reaction and Electrocatalysis, 2015. 147 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Chemistry Institute of the University of São Paulo, São Paulo.

Mononuclear ruthenium polypyridyl complexes have been studied as catalysts of oxygen evolution in water oxidation reaction, but the activated complex of most efficient catalysts assume the formation of dimers indicating the importance of the binuclear structure for their activation. Thereby, in this thesis we propose the study of possible synergistic effects in binuclear ruthenium polypyridyl complexes in order to activate species with high valence as $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ and $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ for multi-electronic catalytic oxidation reactions. For this purpose, it was prepared a series of ruthenium polypyridyl complexes using tridentate ligands based in terpyridine and bidentate bipyridine generating binuclear chloride complexes and aqua complexes which are able to act as precursors of the respective high valence active species generated by proton coupled electron transfer (PCET) reactions.

The $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ and $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ complexes (phtpy= 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine, bpy= 2,2'-bipyridine and tpy₂ph= 1,3-bis(4'-2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)benzene) and their respective aqua complexes were synthesized and characterized by spectroscopic and electrochemical techniques. The chloro complexes $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ (Clphen= 5-Chloro-1,10-phenanthroline) show only electron transfer reactions where the maximum oxidation state of the ruthenium ion is 3+. However, the respective aqua complexes $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ and $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ can be oxidized further by proton coupled electron transfer

(PCET), generating high valence complexes where the ruthenium oxidation state can be 4+ and 5+. Complexes of $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ are generated in relatively low potentials and do not presented significant electrocatalytic activity for oxidation of water to dioxygen, whereas the $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ species ($[\text{Ru}^{\text{V}}(\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{3+}$ and $[\text{Ru}_2^{\text{V}}(\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{6+}$) showed to be efficient catalysts for the reaction of water oxidation. The values of TOF for the binuclear complexes ($0,97 \text{ s}^{-1}$) were about three times larger than for the mononuclear complex ($0,32 \text{ s}^{-1}$), confirming the presence of synergistic effects accelerating the formation and release of oxygen by the binuclear complex.

The electrocatalytic properties of high valence ruthenium polypyridyl complexes were transferred to electrodes surface by reductive electropolymerization of the $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ complex. In this case the electrochemical generation of ruthenium 2+, 4+ and 5+ species were observed whereas the 3+ species was not stable and disproportionated. The modified electrodes preserved the high electrocatalytic activity of the binuclear aqua complexes for water oxidation reaction (TOF de $0,80 \text{ s}^{-1}$), and also for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with $k_{\text{RuIV}} = 14,70 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ demonstrating the high catalytic efficiency for oxidation of organic substrates.

Keywords: Ruthenium complexes, Ruthenium polypyridynes, Water oxidation, Electrocatalysis, PCET, Multiple electron transfer processes.

Sumário

Abstract	11
Abreviaturas.	14
1. Introdução	16
1.1. Polipiridinas de Rutênio e energia renováveis.	16
1.2 Transferência eletrônica acoplada a prótons (PCET).	26
1.3 Polipiridinas de rutênio como catalisadores para reação de evolução de oxigênio.	32
2. Objetivos	42
3. Parte Experimental:	43
3.1. Síntese do ligante 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridine (phtpy).	45
3.2. Síntese do ligante 1,3-bis(4'-2,2':6',2''-terpiridil)benzeno (tpy ₂ ph).	46
3.3. Síntese do complexo [RuCl ₃ (phtpy)].	46
3.4. Síntese do complexo [Ru ₂ Cl ₆ (tpy ₂ ph)].	47
3.5. Síntese do complexo mononuclear [RuCl(bpy)(phtpy)](PF ₆)	47
3.6. Síntese do complexo [Ru ₂ Cl ₂ (bpy) ₂ (tpy ₂ ph)](PF ₆) ₂	47
3.7. Síntese do complexo mononuclear [Ru(H ₂ O)(bpy)(phtpy)](PF ₆) ₂	48
3.8. Síntese do complexo dinuclear [Ru ₂ (H ₂ O) ₂ (bpy) ₂ (tpy ₂ ph)](PF ₆) ₄	48
4. Resultados e discussão	49
4.1. Aspectos sintéticos.	49
4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).	55
4.3. Caracterização espectro-eletrouímica.	64
4.4. Caracterização espectro-eletrouímica dos aqua-complexos.	77
4.5. Oxidação de água a oxigênio molecular.	88
5. Eletrodos Quimicamente Modificados	95
5.1. Introdução	95
5.2. Parte Experimental	99
5.2.1. Síntese dos complexos binucleares eletropolimerizáveis.	99
5.2.2. Modificação de eletrodos por eletropolimerização.	99
5.3. Resultados e Discussão	100
5.3.1. Caracterização espectro-eletrouímica do complexos [Ru ₂ Cl ₂ (Clphen) ₂ (tpy ₂ ph)](TfO) ₂ , [Ru ₂ (H ₂ O) ₂ (clphen) ₂ (tpy ₂ ph)](TfO) ₄ e do filme de poli-[Ru ₂ (H ₂ O) ₂ (phen) ₂ (tpy ₂ ph)](TfO) ₄ obtido por eletropolimerização.	100
5.4. Propriedades Eletrocatalíticas do filme de poli-[Ru ₂ (H ₂ O) ₂ (phen) ₂ (tpy ₂ ph)]	114
6. Conclusões	120
7. Referências	122
8. Anexos	130

Abreviaturas.

bpm	2,2'-bipirimidina
bpy	2,2'-bipiridina
bpz	2,2'-bipirazina
calc	Calculado
CAN	Nitrato de amônio e cério (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆]
CH ₃ CN	Acetonitrila
Clphen	5-cloro-1,10-fenantrolina
COSY	Espectro de correlação 2D ¹ H- ¹ H
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
exp	Experimental
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
I2M	Mecanismo envolvendo um estado de transição resultante da interação entre duas unidades M-O de alta valência
LMCT	Transferência de carga ligante-metal
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MLCT	Transferência de carga ligante-metal
MV	Metilviologênio

OEC	Centro de evolução de oxigênio (O ₂)
PCET	Transferência eletrônica acoplada a próton
phtpy	4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridine
pic	4-metilpiridina
PS	Fotossistema
py	Piridina
RMN	Ressonância magnética nuclear
TfO	Ânion triflato (CF ₃ SO ₃ ⁻)
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TON	<i>Turnover number</i>
tpy ₂ ph	1,3-bis(4'-2,2':6',2''-terpiridil)benzeno
tpy	2,2';6',2''-terpiridina
UV	Ultra violeta.
WNA	Ataque nucleofílico da água

1. Introdução

1.1. Polipiridinas de Rutênio e energia renováveis.

O domínio de fontes de energia está intimamente ligada a evolução da sociedade humana, a tal ponto que pode-se dizer que sem ele não haveria o *Homo sapiens*.^{1,2} A combustão foi a primeira forma de energia dominada pelo homem. A “descoberta” do fogo foi a maior conquista do ser humano na pré-história.^{1,2} A partir desta conquista o homem aprendeu a utilizar a força do fogo em seu proveito, extraindo a energia dos materiais da natureza ou moldando a natureza em seu benefício. A defesa face aos animais ferozes tornou-se mais eficaz, servindo como proteção aos primeiros hominídeos, afastando os predadores. Depois, o fogo começou a ser empregado na caça, usando tochas rudimentares para assustar a presa, encurralando-a. No inverno e em épocas gélidas, o fogo protegeu o ser humano do frio mortal. A iluminação e aquecimento dos locais frios e escuros tornou mais fácil a permanência nas cavernas. A fabricação dos instrumentos foi aperfeiçoada com o endurecimento, pelo fogo, das pontas das lanças, tornando-as mais resistentes. Ainda, o convívio à volta da fogueira para partilhar alimento teria conduzido à um forte sentimento de união entre os elementos do grupo, contribuindo para o aumento das relações sociais.^{1,2} Entretanto o fator crucial com relação a utilização do fogo, foi proporcionar o consumo de alimentos cozidos. A técnica de cozimento de alimentos aumentou consideravelmente a quantidade de alimentos, pois muitas espécies que não podiam ser consumidas *in natura* puderam ser aproveitadas, bem como possibilitou o maior aproveitamento nutricional dos alimentos, pois o cozimento é um processo pré-digestivo, além de ajudar a eliminar microorganismos nocivos. Uma melhor e mais variada alimentação proporcionou resistência às doenças e à morte, o que contribuiu para um aumento populacional. Ainda, o maior aproveitamento dos alimentos proporcionou mais energia para o organismo de nossos ancestrais, possibilitando o desenvolvimento de seus cérebros, resultando na evolução da nossa espécie.¹⁻⁵

Desde então o desenvolvimento tecnológico de nossa espécie esteve ligado com a combustão. A vida moderna demanda ~15 TW por ano para mantermos o padrão de vida na sociedade. Desse montante, cerca de 85% da energia é obtida dos combustíveis fósseis na forma de derivados do petróleo, gás natural e carvão. Devido ao aumento da população mundial, bem como da expectativa de vida estima-se que em 2050 a demanda de energia será o dobro da atual, atingindo o triplo em 2100.⁶⁻¹³ Logo, é necessário o desenvolvimento de fontes alternativas de energia, pois as reservas fósseis não são renováveis. Estima-se que as reservas de petróleo e gás natural durem entre 50 a 150 e 207 a 590 anos, respectivamente.⁶ Além disso, esta nova demanda irá elevar drasticamente o consumo das reservas fósseis e principalmente ocasionará o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, que está relacionado com o efeito estufa e com a elevação da temperatura no globo (aquecimento global). Não há estudos conclusivos sobre o impacto ambiental deste aumento de CO₂, entretanto muitas evidências vêm apontando desastres em proporções globais, devido à forte interferência no equilíbrio ecológico bem como no degelo dos polos.⁶⁻¹³

A questão energética e a utilização mais racional de recursos naturais são atualmente aspectos amplamente discutidos a nível internacional visando o desenvolvimento sustentável. Nesse sentido, o desenvolvimento de fontes alternativas renováveis mais eficientes fundamentais para a manutenção do padrão de vida na sociedade moderna desempenha papel fundamental.⁶⁻²⁴ Todavia, essas novas matrizes energéticas necessitam ser livres da liberação de carbono. Neste sentido, há uma fonte de energia praticamente infinita e muito pouco explorada, a energia solar, cujo espectro de emissão é mostrado na figura 1. O Sol proporciona cerca de 100.000 TW ano⁻¹ de energia para a superfície do nosso planeta. Há mais energia em 1 h de irradiação solar do que toda energia consumida pela humanidade em um ano.²⁰ Em outras palavras, a conversão da energia solar irradiada em 0,16% da superfície terrestre “seca” com eficiência de 10% resultaria em 20 TW de energia¹¹, uma quantidade suficiente para satisfazer

as necessidades sem comprometer o meio ambiente. De fato, se considerarmos que o petróleo é o resultado da decomposição de animais e plantas em elevadas pressões e temperatura, pode-se dizer que toda nossa sociedade foi construída baseada em energia solar.

Para a conversão de energia solar é necessário que a substância interaja com a luz solar. É possível observar um máximo de irradiância entre ~450 e 730 nm. Compostos polipiridínicos de rutênio possuem transições eletrônicas que absorvem justamente nessa região, sendo portanto muito úteis.^{23,24} Uma outra vantagem deste tipo de complexo, consiste na possibilidade de troca ou modificação (como introdução de grupos, como CH₃, halogênios, aminas, ácido carboxílico e seus derivados) das polipiridinas, modulando a energia da banda MLCT, ou seja do comprimento de onda de absorção, pela escolha correta dos ligantes.²⁵⁻²⁸

Figura 1: Figura mostrando o espectro de emissão do corpo negro (linha contínua) e o espectro de irradiância do Sol no espaço (amarelo) e ao nível do mar.^{<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>}

O estudo dos complexos polipiridínicos de rutênio teve início em meados da década de 50, devido à descoberta da propriedade luminescente do complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ reportado por Paris e Brandt.²⁹ Contudo, só em 1970 houve um enorme crescimento na investigação deste tipo de composto, em função da percepção de que as propriedades eletrônicas e redox do estado excitado da espécie [Ru(bpy)₃]²⁺ possibilita a redução do [Co(NH₃)Cl]²⁺ via transferência eletrônica bimolecular.³⁰ Ainda foi reportado que era possível a obtenção de H₂ e O₂ a partir de H₂O via geração fotoeletroquímica, como esquematizado na Figura 2.²⁹

Figura 2: Esquema do ciclo proposto para a fotodecomposição da água em H_2 e O_2 .²⁹

Porém, apesar dos enormes esforços despendidos por vários grupos, essa ideia não levou aos resultados desejados, principalmente devido aos processos de supressão redox e de recombinação que competem com os processos descritos acima. Estas reações indesejáveis geralmente envolvem a transferência de elétrons entre o fotocatalisador excitado e as espécies reativas presentes em solução. Por exemplo, a reação de recombinação entre o metilviologênio reduzido (MV^+) e o complexo de rutênio oxidado ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$), respectivamente responsáveis pela produção de H_2 e O_2 , se mostraram mais rápidos, diminuindo a eficiência do processo de fotodecomposição da água a níveis inaceitáveis.²⁹

Assim, novos tipos de sistemas catalíticos utilizando agentes de sacrifício ou sistemas heterogêneos baseados em micelas, resinas de troca iônica, colóides, polímeros e filmes de Nafion foram desenvolvidos, visando aumentar os baixíssimos rendimentos daquele processo. Apesar dos esforços, nenhum deles apresentou resultados satisfatórios.²⁹

Uma alternativa mais plausível apareceu no início dos anos 90, quando Grätzel e colaboradores^{23,24,31,32} imobilizaram polipiridinas de rutênio em eletrodos de TiO_2 nanocristalino e desenvolveram células fotoeletroquímicas regenerativas, atualmente conhecidas como célula de Grätzel.^{23,24,31-33} O princípio de conversão de energia nesse dispositivo baseia-se na injeção de elétrons do complexo de rutênio (sensibilizador, S) excitado (S^*) para a banda de condução do semiconductor nanocristalino (TiO_2) gerando S^+ , e sua regeneração pelo par I^-/I_3^- voltando ao seu estado de oxidação inicial. Os elétrons injetados no

semicondutor são coletados no contra-eletródo (CE) de platina e o circuito é fechado pelo eletrólito redox, como mostrado na Figura 3.^{23,24,32,33}

Figura 3: Esquema de funcionamento de uma célula de Grätzel (esquerda) e foto mostrando células sensibilizadas por polipiridinas de rutênio (direita).²³

Neste dispositivo, a eficiência de conversão de luz em eletricidade é baseada nos seguintes princípios: a) a utilização de um filme semicondutor constituído por partículas nanométricas aumentando a área superficial e a concentração do fotossensibilizador em até 1000 vezes em relação ao respectivo dispositivo baseado em filme cristalino; b) a rápida injeção de elétrons do sensibilizador para a banda de condução do semicondutor, c) a rápida regeneração do fotossensibilizador oxidado S^+ pelo eletrólito; e d) o fechamento do circuito pelo mediador redox (I^-/I_3^-) tornando o processo regenerativo, sem a perda de eficiência.^{23,24,29,32,33}

As células solares de Grätzel têm atraído considerável interesse na comunidade científica devido ao seu baixo custo de produção e das matérias-primas, aliada a alta eficiência de conversão de energia solar em eletricidade. Apesar disso, a eficiência destes dispositivos não é satisfatória, mostrando que há um campo aberto para o desenvolvimento de novos fotossensibilizadores.^{23,24,29,32,33} Por isso, esse tipo de dispositivo se estabeleceu como uma das

possíveis alternativas para a geração de energia renovável, visando a diminuição do consumo de combustíveis fósseis.

A energia solar é a mais limpa, sustentável e uma alternativa promissora para a demanda de energia futura. Entretanto, ela não está disponível 24 hrs por dia, 7 dias por semana. Para um melhor aproveitamento da energia, é necessário seu armazenamento para os períodos noturnos ou estações do ano em que o clima não seja favorável ao seu aproveitamento. Formas de armazenamento existentes atualmente como baterias, não são muito eficientes pois possuem baixa densidade energética (quantidade de energia armazenado por massa). A densidade energética de uma bateria é de cerca de $0,1\text{-}0,5 \text{ MJ kg}^{-1}$, muito inferior à dos combustíveis líquidos (50 MJ kg^{-1}).^{6,15,16} Uma forma elegante de armazenar a energia foi desenvolvida ao longo de milhões de anos, a fotossíntese. Este processo, transforma a energia solar em energia química, através da produção de carboidratos.^{12,13,17,20} Calcula-se que a fotossíntese armazene em torno de 100 TW ano^{-1} de energia na forma de biomassa.²⁰ A figura 4 mostra o esquema do sistema de fixação de carbono pelos organismos fotossintéticos, onde os elétrons e prótons retirados das moléculas de água são empregados na fixação de CO_2 na forma de açúcares. Também é mostrada a via de liberação de energia pela respiração, representado por “*Energy out*”. Este ciclo ilustra a importância da água para a obtenção de energia nos organismos vivos.

Figura 4: Esquema mostrando a fotossíntese acoplada ao ciclo da água em organismos vivos.¹⁷

O sistema fotossintético é uma máquina molecular muito complexa, porém que opera com elevada eficiência. A figura 5 representa os processos de armazenamento de energia realizado pelos fotossistemas biológicos, que são divididos em dois, fotossistema (PS) I e fotossistema II. No PSII ocorre a absorção de luz pelo cofator P680, que no estado excitado transfere elétron para uma cadeia responsável pelo seu transporte até o PSI. Após a transferência há a formação da espécie $P680^+$, um dos agentes oxidantes mais fortes conhecidos em meio biológico, com potencial de +1,26 V, capaz de promover a oxidação do centro de evolução de O_2 (OEC). Os elétrons gerados no PSII são transportados por uma cadeia de cofatores até o PSI, onde será utilizado para reduzir o $P700^+$, gerado após a transferência de um elétron para a produção de NADPH (fosfato de adenina nicotinamida dinucleotídeo reduzido). Os prótons gerados na oxidação da água são utilizados na produção de ATP (trifosfato de adenosina) ao longo da cadeia transportadora de elétrons entre os fotossistemas I e II. O ATP e o NADPH são utilizados em conjunto na redução de CO_2 e água a carboidratos.^{17,20}

Figura 5: Esquema em Z do sistema fotossintético.²⁰

O conceito de armazenamento de energia na forma de energia química, como mostrado pela natureza, é muito útil e interessante. Desta forma, a energia solar pode ser utilizada para a produção de substância com alto conteúdo energético (denominado combustível solar), baseado em processos que vêm sendo denominados de fotossíntese artificial. Um dos combustíveis solar

mais promissores é o gás H_2 .⁶⁻²² Esta molécula possui uma densidade energética (140 MJ kg^{-1}) muito superior ao dos combustíveis líquidos.^{15,16} Além disso, a energia do H_2 pode ser liberada na forma de eletricidade em uma célula combustível⁶⁻²², de maneira limpa produzindo apenas água.

A produção de H_2 via fotossíntese artificial, a partir da água, uma das fontes de hidrogênio mais abundantes do nosso planeta, é mostrada na equação (1), que pode ser dividida em duas semi-reações, equações 2 e 3. A reação chave no processo de fotossíntese é a oxidação da água a oxigênio molecular, uma reação redox multi-eletrônica acoplada ao transporte de prótons envolvendo duas moléculas de água. Esta reação requer a transferência de 4 prótons e 4 elétrons ao mesmo tempo aliados à formação da ligação O-O.⁶⁻²² Caso esses requisitos não sejam atendidos, pode-se gerar produtos indesejados, como por exemplo H_2O_2 e outros compostos, que diminuem a eficiência da produção de H^+ .³⁴

Nocera vem desenvolvendo o conceito de produção de energia personalizada, onde não há mais rede de distribuição de energia elétrica. Neste conceito, cada casa possuirá uma célula solar em seu telhado para produção de energia elétrica que poderá ser aproveitada diretamente pelos eletrodomésticos e outros equipamentos. A energia excedente será utilizada para a produção de H_2 e O_2 , que serão estocados e posteriormente utilizados para gerar energia nos períodos noturnos. A eletrólise de 5,5 L de água é suficiente para suprir as necessidades diárias de energia de uma casa norte-americana.^{15,16} Este conceito é ilustrado na figura 6.

Figura 6: Representação do conceito de produção de energia personalizada desenvolvido por Nocera.¹⁶

Na natureza é o PSII o responsável pela oxidação da água, e sua estrutura é apresentada na figura 7. Ele é formado pelo cofator P680 que consiste de um par de clorofila e feofitina. Quando há absorção de luz, esse par é excitado como uma única molécula gerando uma espécie no estado excitado capaz de transferir elétrons para uma outra molécula de feofitina (Pheo). Esse elétron é transportado para a plastoquinona Q_A (um tipo de quinona localizado no cloroplasto) e transferido para a plastoquinona Q_B , sendo em seguida transportado por outros cofatores até o PSI. Este processo de separação de carga é muito importante pois graças a ele é possível produzir o $P680^+$. Este forte agente oxidante oxida um fragmento do aminoácido tirosina (Tyr_z) proximal, e concomitantemente o próton do anel fenólico é transferido para um resíduo de histidina. Então, o cátion Tyr_z^+ retira um elétron do OEC, que é um cluster multimetálico de fórmula Mn_4CaO_5 . O processo de absorção de luz, transferência de elétrons para Q_A , oxidação da Tyr_z e abstração de elétrons do OEC ocorre 4 vezes. Neste processo o OEC acumula os 4 equivalentes redox necessários para a oxidação de água como mostrado na figura 7, onde cada estado redox do OEC é representado por S. O armazenamento dos equivalentes redox só é possível devido à presença dos íons manganês, que são oxidados até

que um deles atinja um estado de oxidação suficientemente alto (IV ou V). Também foi observado que em cada transição entre os estados S do OEC há a liberação de quatro prótons por duas moléculas de água. No estado S₄ há formação da ligação O-O e assim os requisitos necessários para a oxidação tetraeletrônica da água são satisfeitos.^{17,20,35-37}

Figura 7: Estrutura do PSII a esquerda e o Ciclo de Kok em que a energia solar é utilizada para oxidar a água a O₂.

Como exposto até agora, a oxidação tetraeletrônica da água representa um dos tópicos mais importantes para a produção dos combustíveis solar, bem como a conversão e armazenamento de energia solar. É necessário o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para esta reação. Desde a década de 80 sabe-se que polipiridinas de rutênio quando no estado de oxidação (V) são capazes de oxidar água a dioxigênio.³⁸ Sendo assim, esta tese foi focada no desenvolvimento de novas polipiridinas de rutênio capazes de promover a reação de oxidação da água, abrindo uma linha de pesquisa inexplorada até então no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, dando continuidade as contribuições no campo de energias renováveis. De fato, o LQSN vem contribuindo ativamente nos campos de células a combustível com o desenvolvimento de catalisadores para a redução tetraeletrônica de água,^{39,40}

e fotossensibilizadores supramoleculares para conversão direta de energia em células solar de Gratzel⁴¹⁻⁵⁰, além de nanomateriais de alta performance para baterias visando contribuir na área de dispositivos para armazenamento de energia elétrica.⁵⁰⁻⁵³

1.2 Transferência eletrônica acoplada a prótons (PCET).

Como visto anteriormente, a geração de compostos em altos estados de oxidação é necessária para a realização de diversas reações complexas no OEC como a oxidação de água a oxigênio molecular. Quando uma substância possui diversos estados de oxidação ela pode atuar como um “reservatório de equivalentes redox”, necessário para a realização de reações multi-eletrônicas.⁵⁴⁻⁵⁹ Em polipiridinas de rutênio o íon metálico também pode alcançar altos estado de oxidação como Ru^{V} ou Ru^{VI} .³⁸ mas é necessário encontrar a solução para uma questão fundamental, ou seja, como gerar complexos metálicos em elevados estados de oxidação. Considere as reações redox mostradas no diagrama da figura 8, utilizando o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ como modelo. O potencial de oxidação do par $\text{Ru}(\text{II/III})$ ocorre em +0,55 V, um potencial redox bem acessível, mas o potencial da segunda oxidação referente ao par $\text{Ru}(\text{III/IV})$ é muito elevado +2,21 V, como resultado do acréscimo de carga positiva no complexo. Todavia, o comportamento redox do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{-H}_2\text{O}$) em pH 7,0 é mais interessante. O primeiro processo de oxidação ocorre em +0,66 V, um potencial apenas 0,11 V mais positivo que do dicloro complexo apesar de possuir mais um ligante piridina (py) em sua esfera de coordenação. Pode-se notar que neste processo o ligante H_2O perde um próton produzindo o ligante OH^- na esfera de coordenação. Além disso, o potencial do segundo processo de oxidação é de apenas +0,77 V, muito inferior ao potencial necessário para gerar a espécie de $\text{Ru}(\text{IV})$ do cloro complexo. Novamente há perda de um próton, desta vez gerando o oxo (O^{2-}) complexo.⁵⁴⁻⁵⁶ Nota-se que nos cloro-complexos há o aumento da carga no complexo

após cada reação de oxidação, enquanto a carga global permanece inalterada no aqua complexo mesmo após os dois processos de oxidação.

Figura 8: Diagrama de Latimer para os complexos *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] e *cis*-[Ru(H₂O)(py)(bpy)₂]²⁺.

A acidez de um ligante coordenado a um íon metálico aumenta em função do aumento de seu estado de oxidação estabilizando a base conjugada do ligante tendo átomos de hidrogênios dissociáveis. Assim, quanto maior for o estado de oxidação do íon metálico maior será a acidez do ligante coordenado. Este comportamento é por exemplo observado para o complexo Fe^{II}(H₂O)₆ que possui pK_a^{II}= 9,5 (pK_a no estado de oxidação II) e o Fe^{III}(H₂O)₆ pK_a^{III}= 2,2.⁵⁹ A dissociação de prótons da molécula de água coordenada induzida pela oxidação do centro metálico e, conseqüentemente, o não aumento da carga positiva são os fatores responsável pela estabilização dos complexos em estados de oxidação elevados, como mostrado na figura 8.⁵⁴⁻⁵⁹

Fica claro que no aqua complexo a transferência eletrônica é acoplada a de próton. Reações onde prótons e elétrons são transferidos (*Proton Coupled Electron Transfer*, PCET) desempenham papel crucial em processos biológicos como respiração, fotossíntese, fixação de nitrogênio, reações enzimáticas, bem como na ativação de pequenas moléculas envolvidas na conversão e armazenamento de energia solar, como H₂O e CO₂.⁵⁴⁻⁵⁸ A fotossíntese é um exemplo espetacular de PCET em ação, com a transferência de 24e⁻ e 24H⁺ iniciadas pela

absorção de 48 fótons, que fixa aproximadamente 10^{11} toneladas de carbono por ano, o equivalente a 10^{18} kJ de energia. De fato, PCET são as reações chave no processo de conversão de energia em química e biologia.⁵⁵

Esta reação pode ocorrer por: transferência de elétrons (ET) seguida por transferência de prótons (PT) ou vice-versa. A figura 9 apresenta possíveis caminhos para a formação da espécie RedH. O composto pode ser gerado via transferência de prótons (PT) para o composto Ox formando OxH seguida da transferência de elétrons (ET). Um outro caminho alternativo é primeiro haver a redução por ET gerando Red, seguida por PT. É importante notar que qualquer um destes caminhos leva a formação de RedH, porém em duas etapas distintas. Há ainda um terceiro caminho onde ET e PT ocorrem simultaneamente. Neste caminho, há transferência concomitante de elétron e de prótons, sendo nominado de Transferência de Elétrons Acoplada a Prótons (PCET), assim o mecanismo de reação envolve a transferência de e^- e de H^+ em uma única etapa.⁵⁴⁻⁵⁷

Figura 9: Esquema mostrando os possíveis mecanismos de formação da espécie RedH a partir de Ox, H^+ e e^- .

Um exemplo de reação PCET é o comproporcionamento em $\text{pH} = 7,0$ do *cis*- $[\text{Ru}(\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ que em presença de $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ produz dois equivalentes de

$cis-[Ru(OH)(py)(bpy)_2]^{2+}$, como mostrado na figura 10 onde são apresentados todos os caminhos possíveis de reação. Em um deles ocorre a ET seguida de PT. Para isso, há a formação de $cis-[Ru^{III}(O)(py)(bpy)_2]^{1+}$, uma espécie muito energética com $\Delta G^{\circ'} > 0,55$ eV, pois o pKa do $cis-[Ru^{III}(OH)(py)(bpy)_2]^{1+}$ é >13 . O caminho inverso PT-ET também é energeticamente desvantajoso com $\Delta G^{\circ'} > 0,59$ eV, pois depende da protonação do $cis-[Ru^{IV}(O)(py)(bpy)_2]^{2+}$ cujo pKa < -6 . O caminho envolvendo PCET possui um $\Delta G^{\circ'} = -0,11$ eV favorável para a ocorrência da reação. Este exemplo ilustra as vantagens de se utilizar este tipo de reação, pois evita a formação de intermediário de alta energia. Isso explica porque as reações em meio biológico ocorrem por essa via, de certa forma economizando energia.⁵⁴⁻⁵⁷ Na figura 10 é mostrado a estrutura do complexo ativado. Há a formação da ligação de hidrogênio entre os grupos $Ru^{II}-OH$ e $Ru^{IV}=O$ aproximando os dois núcleos. A transferência de elétrons ocorre entre os orbitais $d\pi_{Ru(II)} \rightarrow d\pi_{Ru(IV)}$ e o próton originário da ligação $\sigma(O-H)$ é transferido para um par de elétrons do ligante oxo do complexo $cis-[Ru^{IV}(O)(py)(bpy)_2]^{2+}$. Este é um requisito para a reação ser do tipo PCET: *o elétron e o próton, respectivamente, devem ser transferidos de orbitais e ligações químicas diferentes em uma única etapa*.⁵⁴⁻⁵⁸

Figura 10: Reação de comproporcionamento do complexo $cis-[Ru(O)(py)(bpy)_2]^{2+}$.

Como a transferência eletrônica ocorre com a concomitante variação no conteúdo de prótons, a força motriz da transferência eletrônica vai depender da concentração de H^+ , e logo o potencial redox desta reação dependerá do pH. A dependência do potencial redox em função do pH para a equação (4) é dada pela equação de Nernst abaixo (eq. 5)⁵⁴⁻⁵⁹

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 - (0,059/n) \log ([Ox]/[RedH]) - 0,059 (m/n) \text{ pH} \quad (5)$$

onde, $E_{1/2}^0$ é o potencial redox em $\text{pH} = 0$, n é o número de elétrons envolvidos no processo, m é o número de prótons, $[Ox]$ e $[RedH]$ são as concentrações das espécies oxidada e reduzida, respectivamente. Todavia, nas condições para medida do potencial formal $[Ox] = [RedH]$, o termo do meio da equação é igual a zero resultando na equação 6.

$$E = E_{1/2}^0 - 0,059 m/n \text{ pH} \quad (6)$$

A dependência de um processo com o pH é facilmente visualizada em um gráfico de pH *versus* $E_{1/2}$ (diagrama de predominância de áreas) também denominado diagrama de Pourbaix, que pode ser construído a partir da obtenção de voltamogramas cíclicos em várias soluções com diferentes pH's. A figura 11 apresenta o gráfico de Pourbaix para a reação 7,⁵⁴⁻⁵⁹

onde M é um complexo metálico com esfera de coordenação inerte e LH um ligante com hidrogênio ionizável. Na figura 11, $E_{1/2}^P$ é o potencial redox da espécie protonada e $E_{1/2}^D$ da espécie desprotonada.

Figura 11: Diagrama de Pourbaix típico para uma reação redox envolvendo $1e^-/1H^+$.⁵⁹

Na figura 11, a linha horizontal na região de pH ácido corresponde ao processo redox independente de pH, onde as espécies oxidada e reduzida estão protonadas (eq. 8).

A linha horizontal na região de pH básico representa o processo redox independente do pH onde as espécies oxidada e reduzida estão desprotonadas (eq. 9).

A linha diagonal entre pK_a^{III} e pK_a^{II} corresponde ao processo redox dependente de pH, onde o processo redox está acoplado a reação de protonação/desprotonação do ligante (PCET), como descrito abaixo (eq. 10). O coeficiente angular da reta é igual a -59 mV, como previsto pela equação de Nernst (equação 6) para um processo redox envolvendo $1e^-$ e $1H^+$.

A linha vertical pontilhada na região de pH ácido corresponde ao equilíbrio ácido-base do complexo oxidado (eq. 11).

A constante deste equilíbrio é dada pela equação 12. A linha horizontal na região ácida corresponde ao potencial em que $[M^{III}LH]=[M^{II}LH]$, na linha diagonal temos $[M^{II}LH]=[M^{III}L]$. No ponto de intersecção dessas retas tem-se $[M^{III}LH]=[M^{II}LH]=[M^{III}L]$. Logo, a equação 12 pode ser simplificado para $Ka^{III}=[H^+]$ e $pKa^{III}=pH$.

$$Ka^{III} = [H^+] [M^{III}L]/[M^{III}LH] \quad (12)$$

Utilizando o mesmo argumento para a linha horizontal na região básica que representa o equilíbrio ácido-base para a espécie reduzida do complexo tem-se na intersecção com a linha diagonal $pKa^{II} = pH$. Como pode ser visto na figura 7 a região onde ocorre a PCET é determinada por 4 termos, $E_{1/2}^P$, $E_{1/2}^D$, pKa^{III} e pKa^{II} .

1.3 Polipiridinas de rutênio como catalisadores para reação de evolução de oxigênio.

Como a natureza utiliza o cluster Mn_4CaO_5 como catalisador, acreditava-se que era necessário mais de um centro metálico de modo a possibilitar o acúmulo de 4 equivalentes redox para catalisar a oxidação da água. Assim, os primeiros complexos foram projetados utilizando-se mais de um centro metálico. O primeiro catalisador sintético preparado visando aquela reação foi o complexo polipiridínico de rutênio $[(bpy)_2(OH_2)Ru^{III}-O-Ru^{III}(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$ (onde bpy é o ligante 2,2'-bipiridina), reportado por Meyer em 1982.⁶⁰⁻⁶⁵ O composto cuja estrutura é mostrada na figura 12 foi chamado de “*blue dimer*” devido a sua coloração. Analisando-se sua estrutura é possível observar algumas semelhanças com o OEC Mn_4CaO_5 do PSII pois foi concebido utilizando o PSII como modelo. O dímero possui dois núcleos metálicos conectados por uma ponte μ -oxo que promove um forte acoplamento eletrônico entre os centros metálicos, facilitando a estabilização de espécies em altos estados

de oxidação através da deslocalização eletrônica.⁶⁰ A presença de dois sítios Ru-OH₂ possibilita a transferência de quatro elétrons e quatro prótons, necessários para a oxidação da água a oxigênio molecular.⁶⁰⁻⁶⁵ O complexo apresentou atividade catalítica para a oxidação de água utilizando-se Ce^{IV} (CAN, nitrato de amônio e cério (NH₄)₂Ce(NO₃)₆) como agente oxidante em meio ácido, com um *turnover number* (TON, definido como número de mols de produto gerado por mol de catalisador) de 13,2 e um *turnover frequency* (TOF, definido como TON por unidade de tempo) de 0,0042 s⁻¹.^{60,65} O mecanismo proposto por Meyer para esta reação é mostrado na figura 12. O dímero é oxidado por quatro etapas PCET gerando a espécie [(bpy)₂(O)Ru^V-O-Ru^V(O)(bpy)₂]⁴⁺, onde uma das unidades Ru^V=O sofre o ataque de uma molécula de água, sendo reduzido a Ru^{IV}. Assim, a outra unidade metálica atua como receptor do segundo elétron da molécula de água, e seu grupo oxo atua como receptor do segundo próton resultando na formação do hidróperóxido complexo HO-Ru^{IV}-O-Ru^{IV}-OOH. Subsequentemente, há um rearranjo eletrônico no complexo causado pela oxidação do fragmento HOO-Ru^{IV} pelo HO-Ru^{IV}, onde novamente um centro metálico atua como receptor de elétron e de próton. A espécie gerada H₂O-Ru^{III}-O-Ru^{IV}-OO, sofre novo rearranjo eletrônico em presença de água liberando uma molécula de oxigênio e regenerando o catalisador.^{60,63,65}

Figura 12: Estrutura e mecanismo de oxidação de água pelo dímero azul de Meyer.⁶⁰

O mecanismo de oxidação de água pelo *blue dimer* proposto por Hurst,⁶⁰ apresenta algumas diferenças em relação ao proposto por Meyer e envolve a participação do ligante bpy. Há formação inicial do intermediário em alto estado de oxidação $[(bpy)_2(O)Ru^V-O-Ru^V(O)(bpy)_2]^{4+}$, entretanto na etapa de ataque por uma molécula de água, o próton oriundo da água é transferido para um centro de $Ru^V=O$, e o elétron transferido é originário de um dos ligantes bpy, sendo o grupo OH (da água) adicionado no carbono α do mesmo. O radical bpy formado é neutralizado pela adição de outra molécula de água no carbono β . Resultando na formação da ligação O-O após oxidação causado pelos centros metálicos. Finalmente, a molécula de oxigênio é liberada e a aromaticidade do anel do ligante bpy restaurada.^{60,63,65}

O *blue dimer* e seus derivados ficaram até o ano de 2000 como únicos complexos polipiridínicos de rutênio apresentando atividade catalítica para a oxidação de água.⁶⁰⁻⁶⁵ Neste ano Tanaka reportou as propriedades do composto $[Ru_2^{II}(OH)_2(3,6-tBu_2qui)_2(btpyan)](SbF_6)_2$, cuja estrutura é apresentada na figura 13. Este complexo possui o ligante bis-terpiridínico btpyan e o ligante eletroquimicamente ativo 3,6-di-*t*-butil-1,2-benzoquinona (3,6-*t*Bu₂qui). O ligante derivado de quinona é um componente essencial e altamente ativo, que atua como reservatório de elétrons durante a reação catalítica, podendo existir em três estados redox distintos: quinona (Q), semi-quinona (SQ) e catecol (Cat).⁶⁰⁻⁶⁵ Devido à baixa solubilidade do complexo, ele foi imobilizado sobre eletrodo de ITO (óxido de índio(III) dopado com óxido de estanho(IV)), e sua atividade eletrocatalítica testada em pH= 4,0. O eletrodo modificado apresentou um processo redox em +0,32 e +1,19 V (vs Ag/AgCl), respectivamente atribuídos ao par $[Ru^{II}-Sq]/[Ru^{III}-Sq]$ e $[Ru^{III}-Sq]/[Ru^{III}-Q]$. Após eletrólise em +1,70 V (Ag/AgCl) por 40 h foi medido um TON de 33500.⁶⁶

Figura 13: Estrutura do $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{OH})_2(3,6\text{-tBu}_2\text{qui})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ reportado por Tanaka.⁶⁰

O elevado TON do complexo de Tanaka pode ser explicado em termos da estrutura molecular. No caso do dímero azul, a ponte μ -oxo é instável, e o complexo pode sofrer dissociação e produzir o complexo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2]^{n+}$ como subproduto de reação. De fato, o dímero não é estável quando em estado de oxidação mais baixos como o (II).^{60,62-65} Assim em 2004, Lloret e colaboradores reportaram as propriedades do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{bpp})(\text{tpy})_2]^{2+}$, que ao contrário do dímero azul, possui um ligante rígido e robusto, $\text{bpp}^- = 3,5(\text{bispiridil})\text{pirazolato}$, como ponte (Figura 14). Além disso, neste complexo as moléculas de água são forçadas a ficarem dispostas frente a frente, possibilitando a interação das duas unidades de $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$. Utilizando-se CAN como agente de sacrifício, foi alcançado um TON de 512 para a reação de oxidação da água em condições otimizadas. O mecanismo de formação de oxigênio catalisada por este complexo envolve o acoplamento dos grupos oxo vizinhos.^{60,63,65}

Figura 14: Estrutura do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OH}_2)_2(\text{bpp})(\text{tpy})_2]^{3+}$ reportado por Lloret.⁶⁰

Em 2005 Thummel reportou o preparo do composto binuclear utilizando o ligante ponte binapypyr, cuja estrutura é mostrada na figura 15. O efeito dos ligantes axiais sobre as propriedades catalíticas do complexo foram avaliadas. Esta série de complexos foi testada como catalisador utilizando CAN como oxidante. O composto com 4-metilpiridina (pic) gerou um maior valor de TON de 3200, quando comparado ao resultado reportado por Llobet (TON = 512). Entretanto, a principal contribuição deste trabalho foi mostrar pela primeira vez que complexos mononucleares podem ser utilizados como catalisadores para oxidação da água, quebrando o paradigma da necessidade de dois núcleos metálicos para realizar a reação de oxidação tetra-eletrônica da água a oxigênio.^{60-63,65,67} O complexo mononuclear com 4-metilpiridina também apresentou um TON de 580, entretanto o mecanismo desta reação não foi esclarecido.^{60-63,65,67}

Figura 15: Estrutura dos compostos reportados por Thummel.⁶⁰

Dando continuidade a seu trabalho, em 2008 Thummel reportou uma série de complexos polipiridínicos de rutênio baseado no ligante 2,2';6',2"-terpyridina (tpy) com estrutura do tipo [RuCl(NN)(tpy)]⁺ (figura 16). Nesta série foram encontradas algumas correlações entre as propriedades dos ligantes e a atividade catalítica. Complexos com elevada densidade eletrônica, ou seja, com ligante contendo substituintes doadores, tendem a aumentar a velocidade inicial para a reação de evolução de oxigênio. Por outro lado, substituintes retiradores, tendem a

aumentar o TON dos complexos. Foi reportado também uma série de complexos onde a esfera de coordenação não apresentava o ligante cloro (Ru-N_6 , figura 16). Com exceção dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, apenas os compostos com o ligante tpy e fenantrolina (phen) foram capazes de produzir oxigênio. Uma tentativa de mecanismo envolvendo um intermediário heptacoordenado foi reportada mas foi posteriormente abandonada.^{60-63,65,67}

Figura 16: Complexos do tipo RuClN_5 e RuN_6 reportados por Thummel.⁶⁰

No mesmo ano, Meyer adicionou uma grande contribuição, para o campo de complexos mononucleares apresentando atividade catalítica para oxidação de H_2O a O_2 . Utilizando os complexos $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NN})(\text{tpy})]^{2+}$, onde $\text{NN} = 2,2'$ -bipirimidina (bpm) e $2,2'$ -bipirazina (bpz) e técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, foi proposto pela primeira vez um mecanismo plausível para a oxidação da água por um complexo mononuclear.^{60,61,63,65,67} Este mecanismo é mostrado na figura 17, e envolve o ataque de moléculas de água a espécie de elevada valência $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$, produzindo o peroxo complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OOH}]$ estável por um período de horas em solução. Este é em seguida oxidado produzindo a espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{OO}]$, que sofre um rearranjo eletrônico intermolecular e libera O_2 (seta com linha contínua na figura 17).⁶⁸ Continuando os estudos deste mecanismo, em 2010 Meyer reportou o estudo completo do mecanismo e adicionou uma outra etapa no ciclo (seta em linha pontilhada), sendo a diferença atribuída a variação do potencial redox do CAN em função da concentração de ácido.⁶⁹

Figura 17: Mecanismo de oxidação da água por complexos mononucleares de rutênio proposto por Meyer.⁶⁰

Em um estudo independente, Sakai reportou em 2009 a atividade catalítica dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{tpy})]^{1+}$ e $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{tpy})]^{2+}$ mostrando que a solubilização do cloro-complexo em água resulta na substituição do ligante Cl^- por uma molécula de água. Além disso, mostrou que o complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{tpy})]^{1+}$ em presença de NaCl não é capaz de promover a oxidação da água, uma vez que com excesso de Cl^- impede a reação de aquação do cloro complexo, demonstrando inequivocamente que o aqua complexo é a espécie cataliticamente ativa.^{60,61,63,65,67} e de uma forma geral, complementou os trabalhos de Thummel. Todas essas contribuições ajudaram a explicar a atividade catalítica de complexos mononucleares de rutênio para a oxidação da água, e desde então houve um enorme crescimento no número de complexos mononucleares apresentando atividade catalítica para oxidação da água reportado na literatura.^{60-65,67}

Utilizando complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{Cl ou H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{tpy})]$ Berlinguette estudou sistematicamente como a introdução de substituintes doadores ou receptores de densidade eletrônica nos ligantes tpy ou bpy influenciam a estrutura eletrônica do centro metálico e suas

propriedades catalíticas e estabilidade. Os aqua complexos preparados são mostrados na figura 18. Os resultados mostraram que a evolução de oxigênio é causada pelos complexos, não por espécies como RuO_2 resultado de uma possível degradação dos mesmos. Os cloro complexos são os pré-catalisadores que se convertem nas espécies cataliticamente ativas após um tempo de indução referente a troca do ligante Cl^- por água. A presença de agentes coordenantes como acetonitrila e íon cloreto diminuem a atividade catalítica dos aqua complexos, confirmando o estudo de Sakai. Existe uma forte correlação entre a atividade do catalisador, sua estabilidade, a identidade e a posição do substituinte sobre os ligantes piridínicos. Em geral, os grupos doadores aumentam a velocidade inicial de evolução de O_2 , entretanto diminuem a estabilidade do catalisador e, assim, o TON. Por outro lado, substituintes receptores de elétrons diminuem a atividade catalítica, mas aumentam a estabilidade do catalisador que mantém a atividade por tempos mais longos. Também foi reportado que substituintes no ligante bpy podem aumentar a atividade catalítica. Este fato foi atribuído principalmente ao efeito do substituinte no anel do ligante polipiridínico bpy em posição *trans* a ligação $\text{Ru}=\text{O}$. Desta forma os efeitos doador/receptor de densidade eletrônica podem ser sentidos diretamente pelo grupo oxo do complexo de alta valência.^{60,61,63-65,67} Complexos de rutênio do tipo $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bpy-R})(\text{tpy})]^{2+}$ onde $\text{R} = -\text{H}, -\text{OMe}, -\text{COOH}$ também foram utilizados para o estudo do mecanismo de oxidação de água utilizando CAN. De uma maneira geral, os complexos seguem o mecanismo proposto por Meyer. Entretanto, foi verificada uma interação entre a espécie $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$ e CAN. Nesta etapa há uma transferência de átomo de oxigênio (OAT) entre o $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]$ e um dos grupos NO_3^- do $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]^-$, de modo que certa quantidade de O_2 liberado no ciclo catalítico é proveniente do CAN. Também foi determinado que íons NO_3^- em solução não coordenados ao Ce^{IV} não participam da reação de OAT. Por fim, em outro trabalho foi determinado como o tipo e a concentração de ácido ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}, \text{HClO}_4$) influencia as propriedades catalíticas no emprego de CAN como agente oxidante.^{60,61,63-65,67}

Figura 18: Esquema mostrando a estrutura de uma classe de complexos de polipiridinas de rutênio reportado por Berlinguette.⁶⁰

Importantes contribuições foram reportadas por Sun, que vêm utilizando uma estratégia diferente daquelas apresentadas até o momento. Foi demonstrado que o complexo $[Ru(pic)_3(tpy)]^{2+}$ sofre reação de aquação levando a troca de um ligante pic por H_2O na primeira esfera de coordenação gerando o aqua complexo, a espécie ativa responsável pela evolução de oxigênio. O $[Ru(pic)_3(tpy)]^{2+}$ é um pré-catalisador que necessita de um período de indução de 3h para sofrer a reação de aquação, explicando porque complexos estáveis do tipo RuN_6 tais como $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ não são ativos, pois não há possibilidade de troca de ligante e coordenação de pelo menos uma molécula de água ao íon rutênio.^{60,61,63-65,67}. Além disso, Sun têm estudado sistematicamente como ligantes polipiridínicos substituídos com grupos com pronunciado carácter doador como carboxilato e fenolato influenciam nas propriedades catalíticas. A introdução de grupos doadores aumenta a densidades eletrônica no metal fazendo com que espécies em estados de oxidação mais elevados se tornem acessíveis em potenciais relativamente baixos. Sun foi o primeiro pesquisador a reportar a fotooxidação de água utilizando um sistema composto por fotossensibilizador $[Ru(bpy)(dcb)_2]^{2+}$ (dcb= ester 4,4'-dicarboxietil-2,2'-bipiridina $E_{1/2} = +1.54$ V vs. EPH $Ru^{III/II}$), um receptor de elétrons de sacrifício ($S_2O_8^{2-}$ como agente oxidante) e o pré-catalisador de oxidação de água

([Ru(pic)₃(dcp)] ou [Ru(pic)(bpy)(dcp)] dcb= 2,6-dicarboxilato-piridina).^{60,61,63-65,67} No caso do complexo [Ru(pic)₂(bda)] (bda= 6,6'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina), foi observado que após a oxidação do centro metálico ocorre a coordenação de uma molécula de água ao núcleo metálico, produzindo um complexo heptacoordenado caracterizado por difratometria de raio-X de cristal. Nota-se um elevado ângulo de ligações O-Ru-O de 122,99°, suficiente para acomodar uma molécula de água após a oxidação do Ru^{II} a Ru^{III}. Essa molécula apresentou reações PCET e foi observado a formação da espécie ativa [Ru^V(O)(pic)₂(bda)]⁺ capaz de promover a oxidação da água. Observou-se que a evolução de oxigênio não segue uma cinética de primeira ordem em relação ao catalisador, sendo proposto um mecanismo envolvendo um complexo ativado binuclear gerado pelo acoplamento de duas unidades [Ru^V=O]. Esta hipótese foi baseada no isolamento e caracterização da espécie dimérica conectada por uma ponte ([HOHOH]⁻), como mostrado na figura 19. Um derivado foi obtido substituindo-se os ligantes axiais pic por isoquinolina (iso) (fig. 19). Este composto apresentou propriedades catalíticas excepcionais utilizando CAN como agente oxidante (TON = 8360 e TOF = 300 s⁻¹), tendo sido o primeiro exemplo de complexo a apresentar uma atividade comparável com a do PSII (100 a 400 s⁻¹), estando no *estado da arte* para este tipo de reação.^{60,61,63-65,67} Recentemente Sun mostrou que a atividade catalítica deste tipo de complexo pode ser aumentada pela utilizando-se derivados halogenados da isoquinolina, ou 2,3-diazonaphtaleno (ftalazina), bem como ligante rígidos que forcem os dois fragmentos [Ru^V=O] a manterem conformação face a face.^{70,71}

Figura 19: Esquema mostrando a estrutura da espécie dimérica $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{pic})_2(\text{bda})]^+$ conectada pela ponte $([\text{HOHOH}]^-)$ (esquerda), estrutura do $[\text{Ru}(\text{iso})_2(\text{bda})]$ (centro) e interações π que auxiliam o acoplamento entre as unidades $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ (direita).

Com o crescimento da variedade e a evolução da atividade dos catalisadores mononucleares para oxidação da água, houve uma tendência de diminuição do número de trabalhos utilizando catalisadores baseados em complexos binucleares ou multinucleares, principalmente a partir de 2008. Contudo, ironicamente, os catalisadores mais eficientes envolvem mecanismos em que há formação de complexos ativados binucleares. Assim, Sun mostrou que são necessários pelos menos dois sítios metálicos para se ter uma elevada atividade catalítica.

2. Objetivos

Demonstrar o efeito sinérgico de sítios de rutênio adjacentes de complexos binucleares de rutênio polipiridinas em reações de oxidação, particularmente a reação de oxidação da água a oxigênio.

Assim, propomos a síntese e a investigação de novos catalisadores para oxidação de água utilizando dois sítios metálicos adjacentes independentes (figura 20), capazes de interagir simultaneamente com o substrato, ou seja moléculas de água, ativando-as. Espera-se assim

aumentar a atividade catalítica através da sinergia resultante daquela interação, que ainda não foi explorada, principalmente tendo-se em vista que são raros os exemplos deste tipo de composto na literatura.

Figura 20: Estrutura do composto $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$.

O complexo terá sua atividade catalítica comparada com a do respectivo complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$. Os compostos serão caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímica. Além disso, nossa investigação contempla o estudo e a caracterização dos cloro-complexos precursores para um melhor entendimento das propriedades dos complexos binucleares.

3. Parte Experimental:

Todos os reagentes e solventes utilizados eram de grau analítico, e foram utilizados sem purificação prévia.

Nesta tese sempre que mencionado solução aquosa, na realidade, refere-se a uma solução de 10% em volume de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ em água utilizada para aumentar a solubilidade dos complexos.

Os experimentos de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas e análise elementar foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os espectros de ^1H -RMN e COSY 2D ^1H - ^1H foram obtidos, em um espectrômetro Bruker DRX 500 MHz. As amostras foram dissolvidas em solvente deuterado para produzir soluções com concentração em torno de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O deslocamento químico foi referenciado em relação a TMS, ou o sinal do solvente.

Os espectros de massas foram obtidos em um espectrômetro de massas Esquire 3000 Plus Bruker Daltonics, utilizando os seguintes parâmetros: potencial de capilar 4000 V e fluxo de injeção de $180 \mu\text{L.h}^{-1}$.

A análise elementar foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series ii.

Os espectros eletrônicos nas regiões UV/Vis foram registrados em um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453A, em celas de quartzo com caminho ótico de 1,00 cm.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas num potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. Foi utilizado uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho de platina (para meio orgânico) ou de carbono vítreo (para meio aquoso), um eletrodo auxiliar de fio de Pt e um eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ ($0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) $E=+0,503 \text{ V vs EPH}$ (meio orgânico), ou Ag/AgCl ($1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$) $E=+0,222 \text{ V vs EPH}$ (meio aquoso).⁷² Perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO₄ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e KNO₃ ($0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram utilizados como eletrólito suporte respectivamente em solventes orgânicos e em água. Os experimentos de voltametria cíclica em função do pH foram realizados utilizando um volume de 5 mL de uma solução $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KNO₃ com $1,0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de complexo em

tampão Britton-Robinson⁷³ 0,010 mol·L⁻¹. O pH da solução foi ajustado por meio da adição de μ Ls de soluções 1 ou 4 mol L⁻¹ de KOH.

As medidas de espectroeletroquímica foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 173 em conjunto com um espectrofotômetro HP 8453A. As medidas foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo onde o caminho óptico foi restrito a 0,025 cm e montado um sistema eletroquímico constituído de uma rede de ouro com alta transmitância (minigrid) como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ (0,010 mol·L⁻¹) ou Ag/AgCl (1,00 mol·L⁻¹ KCl), utilizando TBAClO₄ (0,10 mol·L⁻¹) como eletrólito suporte, ou KNO₃ (0,10 mol·L⁻¹).

Cálculos teóricos foram realizados em colaboração com o Dr. Reginaldo C. Rocha pesquisador no Los Alamos National Laboratory. Os cálculos foram realizados empregando Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o programa Gaussian 09 (revisão D.01).⁷⁴ A geometria foi otimizada utilizando o funcional híbrido B3LYP^{75,76} e o potencial relativístico efetivo de núcleo SDD⁷⁷ associado as funções base para o rutênio,^{78,79} e o conjunto de bases 6-31G(d) para os demais elementos. Os espectros de absorção na região UV/Vis foram simulados por cálculos de DFT dependente do tempo (TD-DFT)^{80,81}, que inclui as primeiras 100 transições, utilizando geometrias otimizadas no mesmo nível de teoria anteriormente citado.

3.1. Síntese do ligante 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridine (phtpy).

Em 50 ml de etanol, foram solubilizados 1,10 g de benzaldeído (10 mmol) e em seguida adicionados 1,50 g de KOH, 2,42 g de 2-acetilpiridina (20 mmol) e 30 ml de NH₄OH 28%. O precipitado obtido após 4 h de reação foi filtrado e lavado com 30 mL (3 x 10 ml) de etanol, e 10 mL de água. O sólido foi purificado por recristalização em mistura etanol/água 7:3 v/v.

Rendimento: 2,0 g (62%). Análise para $C_{21}H_{15}N_3$ (MM = 309,36 g·mol⁻¹), CHN exp(calc)%: 80,27(81,53); 4,72(4,89); 13,21(13,58); ESI-MS (m/z) exp(calc) [phtpy-H]⁺: 310,1(310,3).

3.2. Síntese do ligante 1,3-bis(4'-2,2':6',2''-terpiridil)benzeno (tpy₂ph).

Em um béquer de 300 ml foram adicionados 1,67 g (29,84 mmol) de KOH em 35 mL de polietilenoglicol 300 (PEG-300), e a solução resultante esfriada a 0 °C em um banho de gelo e água. Então, 3,61 g (29,84 mmol) de 2-acetilpiridina foi adicionado seguido de 1,0 g (7,46 mmol) de *meso*-ftalaldeído após 10 minutos de agitação. A mistura reacional foi mantida em banho de gelo por 2 horas, e 25 ml de solução de NH₄OH 28% foram adicionados e a mistura mantida a 100 °C por 2 horas em banho-maria. A adição de 50 mL de água à mistura reacional resultou em um sólido, que foi filtrada à vácuo num funil de placa sinterizada. O precipitado foi lavado com 50 mL de água deionizada e 10 mL de etanol gelado. O sólido foi dissolvido no volume mínimo de CHCl₃ e adicionado a uma mistura etanol/água 7:3 v:v em ebulição e purificado por recristalização. Rendimento: 1,6 g (40%). Análise para $C_{36}H_{24}N_6 \cdot H_2O$ (MM = 558,63 g mol⁻¹) CHN exp(calc)%: 77,40(76,93), 4,69(4,67), 15,04(15,02); ESI-MS (m/z) [tpy₂ph-H]⁺: 541,1(541,6).

3.3. Síntese do complexo [RuCl₃(phtpy)].

Em 50 ml de etanol foram adicionados 0,100 g (0,32 mmol) de phtpy e 0,080 g (0,35 mmol) de RuCl₃·H₂O, e a mistura mantida sob refluxo por 4 horas. A mistura foi filtrada após atingir a temperatura ambiente gerando um sólido marrom que foi lavado com etanol e seco sob vácuo. Rendimento: 0,150 g (90%). O composto foi utilizado na próxima etapa sem purificação.

3.4. Síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{tpy}_2\text{ph})]$

Em 50 ml de etanol anidro, 0,150 g (0,66 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados e aquecidos a temperatura de refluxo. Foram adicionados a mistura 0,180 g (0,33 mmol) de tpy_2ph dissolvidos em 10 ml de CHCl_3 , e a mistura refluxada por 12 horas. Após atingir a temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada e o sólido lavado com etanol (3 x 10 ml), e seco sob vácuo. O composto foi utilizado na próxima etapa sem purificação. Rendimento: 0,255 g (80%).

3.5. Síntese do complexo mononuclear $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$

Em 30 mL de uma mistura etanol:água 3:1 v/v, foram dissolvidos 0,10 g de $[\text{RuCl}_3(\text{phtpy})]$, 0,030 g de bpy, 0,30 g de LiCl e 1,0 ml de 4-etilmorfolina. Essa mistura foi refluxada por 4 horas, filtrada, e concentrada no evaporador rotatório. Em seguida, o complexo foi precipitado com solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$, o sólido foi filtrado, seco e purificado por cromatografia em coluna de Al_2O_3 neutra utilizando gradiente de polaridade (mistura de CHCl_3 e CH_3CN como eluente). Rendimento: 0,115 g (80%). Análise para $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{ClF}_6\text{N}_5\text{PRu}$ (MM = 747,03 g mol⁻¹) CHN exp(calc)%: 49,55 (49,84), 3,52(3,10), 9,06(9,37). ESI-MS (m/z) exp(calc) $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$: 602,1 (602,07)

3.6. Síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$

Em 50 ml de uma mistura 3:1 v/v de etanol:água, 0,100 g (0,1 mmol) de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{tpy}_2\text{ph})]$, 0,032 g (0,2 mmol) de 2,2'-bipiridina (bpy), 0,042g (10 mmol) g de LiCl e 0,021 g (0,2 mmol) de trietilamina foram solubilizados, e a mistura reacional mantida em refluxo em atmosfera de $\text{N}_2(\text{g})$ por 8 horas. A seguir, o volume de solução foi reduzido para aproximadamente 10 ml em um evaporador rotatório, e o complexo precipitado pela adição de

uma solução aquosa de NH_4PF_6 . O sólido foi filtrado e lavado com água gelada, seco e purificado por cromatografia em coluna de Al_2O_3 neutra utilizando gradiente de polaridade (misturas de CHCl_3 e CH_3CN como eluentes). Rendimento: 0,060 g (40%). Análise para $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MM = 1470,00 g mol⁻¹) CHN exp(calc)%: 45,49(45,75), 3,66(3,15), 8,54(9,53). ESI-MS (m/z) exp(calc) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{2+}$: 563,04(563,01)

3.7. Síntese do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$

Em 30 ml de uma mistura de acetona:água (3:1), foi adicionado 0,10 g de $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ e refluxada por 10 minutos, seguido da adição de 0,023 g de AgNO_3 em pequenas porções por um período de 1h. Após atingir a temperatura ambiente, a mistura foi filtrada através de camada de celite para remoção de $\text{AgCl}(\text{s})$, e em seguida a solução resultante concentrada no evaporador rotatório. Então, o produto foi precipitado pela adição de solução aquosa de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$, filtrado, lavado com água e seco num dessecador sob vácuo. Rendimento 0,105 g (90%). Análise para $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{OP}_2\text{Ru} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MM = 910,59 g mol⁻¹) CHN exp(calc)%: 49,55(49,84), 3,52(3,10), 9,06(9,37). ESI-MS (m/z) exp(calc) $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$: 602,07 (602,07)

3.8. Síntese do complexo dinuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$

Em 10 ml de *o*-diclorobenzeno foi adicionado 0,100 g de $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ e 5 mL de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ sob atmosfera de N_2 , e a mistura refluxada por 2 horas. Após atingir a temperatura ambiente, foi mantida em banho de gelo por 10 minutos, e em seguida foram adicionados 50 ml de éter etílico gelado. O sólido formado foi filtrado e seco em dessecador por 8 horas. O sólido foi redissolvido em 10 ml de uma mistura de metanol:água 3:1 e mantido sob agitação por 10 minutos. A essa solução foi adicionado solução de $\text{NH}_4\text{PF}_6(\text{aq})$, o sólido

formado centrifugado, redissolvido na mistura metanol:água 3:1 e reprecipitado com $\text{NH}_4\text{PF}_6(\text{aq})$. Esse procedimento foi repetido 2 vezes. Por fim, o sólido foi filtrado em placa porosa, lavado com água gelada e seco em dessecador sob vácuo. Rendimento: 0,085 g (70%). Análise para $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_2\text{P}_4\text{Ru}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MM = 1725,05 g mol⁻¹) CHN exp(teor)%: 38,96(38,99), 2,77(2,92), 7,82(8,12).

4. Resultados e discussão

4.1. Aspectos sintéticos.

A primeira síntese da 2,2':6',2''terpiridina (tpy) foi reportada por Morgan e Burstall em 1939 pela reação de condensação oxidativa de piridina com FeCl_3 , quando a tpy foi isolada com baixo rendimento. Há praticamente duas rotas para a síntese de terpiridinas. Uma delas se baseia na construção do anel central e a outra consiste na utilização da metodologia de acoplamento-cruzado utilizando Pd(0) ou Pd(II) como catalisador (figura 21).⁸²

Figura 21: Esquema mostrando as duas rotas principais para síntese da tpy: (a) via de formação do anel central e (b) via de acoplamento-cruzado de piridinas. As linhas onduladas indicam os locais onde há formação de ligações C-C.

A utilização da química do Pd(0) em processos de acoplamento cruzado vem se mostrando uma alternativa muito versátil em relação aos tradicionais processos de montagem

de anel. As reações de acoplamento cruzado segundo as metodologias de Suzuki, Negishi ou Stille, se tornaram bastante populares para obtenção de terpiridinas, pois proporcionam a obtenção de uma grande variedade estrutural, além da funcionalização dirigida para praticamente todas as posições desejadas.⁸² Como pode ser visto na Figura 22, a tpy funcionalizada pode ser obtida pelo acoplamento de Stille que se dá pela reação da 2,6-dihalopiridina (anel central) com 2-trialquilestanilpiridina em tolueno utilizando Pd(0) como catalisador (rota a). Alternativamente, o mesmo produto pode ser produzido através da reação de acoplamento da 2,6-bis(dialquilestanil)piridina com duas moléculas de 2-bromopiridina.⁸²

Figura 22: Esquema mostrando a rota de síntese de tpy funcionalizadas via acoplamento cruzado de Stille.⁸²

Um dos métodos de ciclização mais utilizado para a síntese de 4-aryl-terpiridinas é o método de Köhnke mostrado na figura 23. Este método em etapas envolve a condensação aldólica tipo Michael entre uma cetona e aldeído aromático resultando no composto **1**. Em seguida, a cetona α - β -insaturada resultante é reagida com o sal de N-piridinium **2** em presença de um doador de nitrogênio (rota a, vide Figura 23). Alternativamente a 1,5-dicetona **3** pode ser

preparada por reação aldólica, seguido da ciclização do anel central e posterior oxidação (rota b).⁸²

Também há a metodologia introduzida por Potts, em que a α -oxocetona ditioacetal **5** é condensada com o enolato derivado da 2-acetilpiridina (rota c, vide Figura 23) gerando derivados de terpiridina. A metodologia empregada por Jamesson é semelhante à de Potts e utiliza a N,N-dimetilaminanona **6** no lugar de **5**.⁸²

O método de Kröhnke apresenta algumas vantagens sobre as demais pois os reagentes utilizados, ou seja, a cetona e o aldeído são facilmente adquiridos comercialmente. De fato, a grande maioria possui um valor bem acessível quando comparado as terpiridinas comerciais, de modo que uma gama enorme de derivados pode ser obtida variando-se apenas o aldeído. Além disso, a preparação do derivado 1,5-dicetona é fácil e os derivados de terpiridina podem ser obtidos em uma única etapa, o que explica sua popularidade.^{82,83} Considerando as características mencionadas anteriormente, optamos pelo método de Kröhnke para a síntese de derivados da terpiridina.

Figura 23: Esquema mostrando as rotas sintéticas utilizadas para a preparação de derivados de terpiridina pela estratégia da construção do anel central pelos métodos de Kröhnke (rotas a,b), Potts (rota c) e Jamesson (rota d).

Para a preparação da phtpy pode-se empregar a metodologia *one-pot*, uma vez que todos os reagentes são solúveis em etanol. Assim, após a solubilização do benzaldeído e do KOH pulverizado, foi adicionado a mistura reacional 2-acetilpiridina e hidróxido de amônio. A solução resultante foi mantida sob agitação a temperatura ambiente. Houve mudança na coloração da solução de incolor para verde, e após cerca de 15 minutos foi possível observar a formação de um sólido branco, que após 4 horas de reação foi isolado por filtração e purificado. Esta metodologia mostrou ser muito eficiente e simples, pois envolve apenas uma etapa sintética.⁸⁴

O mecanismo de formação da phtpy é mostrado na figura 24. Primeiramente ocorre o ataque do íon hidroxila a um dos hidrogênios do C α da carbonila formando o enolato. Este nucleófilo ataca a carbonila do benzaldeído gerando o composto β -hidroxicarbonil que, em meio básico, gera o composto α,β -insaturado. Como há o dobro de 2-acetilpiridina no meio reacional, outro enolato reage com o intermediário α,β -insaturado via adição de Michaels, produzindo o intermediário 1,5-pentadiona. A reação de ciclização ocorre em presença de NH₃ (proveniente de NH₄OH), gerando o anel de seis membros com concomitante inserção do átomo de nitrogênio, seguido da oxidação, produzindo a phtpy.⁸⁵ Como pode ser visto, a síntese é realizada em duas etapas. A primeira consiste na formação do composto 1,5-pentadiona, seguido pela ciclização e oxidação do anel de seis membros, resultando na terpiridina, que precipita e pode ser purificada por recristalização.

Figura 24: Esquema mostrando a rota sintética para obtenção da phtpy pelo método de Kröhnke.

Para preparar o ligante tpy_2ph foi testado uma metodologia semelhante,^{86,87} uma vez que o *meso*-ftalaldeído é solúvel em etanol e metanol. A reação ocorreu de maneira semelhante ao descrito para a síntese da phtpy, com a formação de um sólido branco, que foi isolado por filtração. Entretanto, esse sólido não foi solúvel na maioria dos solventes usuais, dificultando sua purificação e caracterização. Assim foi adotada a metodologia de Potvina^{88,89} que reportou a síntese deste ligante utilizando refluxo por 48 h. Contudo, não foi possível reproduzir o resultado descrito e novamente houve a formação de um sólido insolúvel em solventes orgânicos. Recentemente foi introduzido o uso de polietilenoglicol como solvente para a síntese de terpiridina.^{90,91} Desta forma, o composto tpy_2ph foi preparado utilizando a metodologia de duas etapas. A primeira consiste no preparo da 1,5-pentadiona. Para isso, KOH foi pulverizado e adicionado ao PEG-300 a 0 °C, a cetona foi adicionada e a mistura reacional mantida sob agitação por 10 minutos. O aldeído foi então adicionado e a mistura reacional mantida àquela temperatura por 2 h, com agitação a cada 15 minutos. A temperatura foi elevada para 100 °C, hidróxido de amônia foi adicionado e a mistura mantida por 2h a esta temperatura, finalizando assim a segunda etapa da reação onde ocorre a ciclização do intermediário 1,5-pentadiona e

posterior oxidação produzindo a tpy_2ph . O composto foi purificado por recristalização. A figura 25 apresenta o esquema da rota sintética para a obtenção do composto tpy_2ph .

Figura 25: Esquema mostrando a rota de preparação do ligante tpy_2ph pelo método de Kröhnke.

Uma vantagem de se trabalhar com ligantes tridentados neutros, é que eles podem ser reagidos com RuCl_3 em etanol na proporção de 1:1. Neste meio não há a redução do íon metálico e o complexo formado, por exemplo $[\text{RuCl}_3(\text{phtpy})]$, precipita devido a ausência de cargas.^{92,93} Para solubilizar o ligante tpy_2ph em etanol a quente, é necessário um grande volume de solvente. Assim, o derivado de terpiridina foi solubilizado no volume mínimo de CHCl_3 e adicionado lentamente a uma solução etanólica em ebulição de RuCl_3 , levando a formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{tpy}_2\text{ph})]$ que foi isolado por filtração. Os cloros complexos foram suspensos em uma mistura de etanol: H_2O 3:1, o ligante bpy e o agente redutor 4-etilmorfolina adicionado,

na presença de excesso de LiCl para manter um ligante cloro na esfera de coordenação. Finalmente, o contra-íon dos complexos foram trocados por PF_6^- de maneira a tornar os complexos solúveis em solventes como etanol, metanol, acetona, CH_3CN , DMF, DMSO e parcialmente solúveis em CHCl_3 , CH_2Cl_2 , e *o*-diclorobenzeno. Assim eles puderam ser purificados por cromatografia em coluna.

Tendo-se em mãos o clorocomplexo, a próxima etapa é a troca do ligante cloro por água. Íons prata são muito utilizados pois formam AgCl , um sal insolúvel, favorecendo a reação de aquação. Este método foi usado com sucesso para a preparação do complexo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$.⁹³ Todavia, não apresentou resultado satisfatório no caso do composto binuclear, pois o material sempre ficava impregnado com $\text{AgCl}_{(s)}$. Muitos pesquisadores^{94,95} utilizam o ácido trifílico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) para retirar o ligante cloro pois este é protonado formando HCl que pode ser facilmente removido refluxando-se a solução. Após o resfriamento da solução o complexo foi precipitado com a adição de éter etílico. Assim apenas o complexo tendo triflato na esfera de coordenação e como contra-íon foi precipitado e pode ser facilmente separado por filtração, sendo o aqua complexo formado quando o sólido foi dissolvido em presença de água. A caracterização dos complexos por métodos espectroscópicos e eletroquímicos é descrito abaixo.

4.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

A técnica de $\text{RMN-}^1\text{H}$ é uma ferramenta muito poderosa para a caracterização estrutural. Assim foi realizado o estudo de ressonância dos ligantes e dos complexos utilizando solventes adequados. A figura 26 apresenta o espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ do ligante phtpy. É possível observar um singleto em 8,69 ppm referente ao H_3' do anel central da piridina. A molécula apresenta um plano de reflexão especular que passa entre o H_c e N do anel central da terpiridina, de modo

que os prótons de ambos os lados são magneticamente equivalentes. Em 8,67 ppm há um duplo dubleto (dd) referente ao H₆ do anel periférico da terpiridina, enquanto o sinal de H₃ surge em 8,62 ppm como um dubleto (d). O próximo sinal é um dubleto em 7,85 ppm atribuído ao H_a do anel fenílico. Ao lado deste sinal encontra-se um tripleto (t) em 7,83 ppm atribuído ao H₄, enquanto os dois tripletos em 7,54 e 7,39 ppm foram atribuídos ao H_b e H_c, respectivamente. O tripleto em 7,54 ppm foi atribuído ao H₅. Assim, foram observados apenas 8 conjuntos de sinais referentes ao padrão espectral característico do ligante 4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridina confirmando o alto grau de pureza deste ligante. A atribuição foi confirmada pelo espectro de correlação 2D ¹H-¹H (COSY) (figura A1 em anexo), onde é possível observar os acoplamentos entre os spins nucleares corroborando a atribuição mostrada na figura 26. Os deslocamentos químicos são apresentados na tabela 1.

Figura 26: Espectro de RMN-¹H do ligante phtpy dissolvido em CDCl₃.

Tabela 1: Deslocamentos químicos, multiplicidade e constante de acoplamento dos compostos derivados de phtpy.

Prótons	Phtpy	[RuCl(bpy)(phtpy)](PF ₆)	[Ru(H ₂ O)(bpy)(phtpy)](PF ₆)
3	8,62 (d, J= 7,9 Hz, 2H)	8,94 (d, J= 7,9 Hz, 2H)	8,72 (d, J= 8,55 Hz, 2H)
4	7,83 (t, J= 7,8 Hz, 2H)	8,03 (t, J= 7,8 Hz, 2H)	8,05 (t, J= 9,50 Hz, 2H)
5	7,54 (dd, J= 7,4 Hz, 2H)	7,40 (dd, J= 7,4 Hz, 2H)	7,45 (t, J= 7,40 Hz, 2H)
6	8,67 (dd, J= 4,8 Hz, 2H)	7,64 (d, J= 4,8 Hz, 2H)	7,90 (d, J= 5,76 Hz, 2H)
3'	8,69 (s, 2H)	9,19 (s, 2H)	8,97 (s, 2H)
a	7,85 (d, J= 7,0 Hz, 2H)	8,32 (s, 1H)	8,17 (d, J= 7,63 Hz, 2H)
b	7,54 (t, J= 7,7 Hz, 2H)	7,72 (d, J= 7,6 Hz, 2H)	7,75 (t, J= 8,2 Hz, 2H)
c	7,39 (t, J= 7,3 Hz, 1H)	7,62 (t, J= 7,6 Hz, 1H)	7,67 (t, J= 8,7 Hz, 1H)
		bpy	Bpy
3''	-	8,92 (d, J= 8,9 Hz, 1H)	8,80 (d, J= 8,5 Hz, 1H)
4''	-	8,37 (t, J= 8,4 Hz, 1H)	8,42 (t, J= 9,4 Hz, 1H)
5''	-	8,08 (t, J= 8,0 Hz, 1H)	8,13 (t, J= 8,1 Hz, 1H)
6''	-	10,11 (d, J= 5,7 Hz, 1H)	9,65 (d, J= 5,8 Hz, 1H)
3'''	-	8,64 (d, J= 8,2 Hz, 1H)	8,47 (d, J= 8,8 Hz, 1H)
4'''	-	7,78 (t, J= 7,9 Hz, 1H)	7,78 (t, J= 8,4 Hz, 1H)
5'''	-	7,08 (t, J= 7,8 Hz, 1H)	7,05 (t, J= 8,7 Hz, 1H)
6'''	-	7,42 (d, J= 5,8 Hz, 1H)	7,49 (d, J= 6,1 Hz, 1H)

O espectro de RMN-¹H do complexo [RuCl(bpy)(phtpy)](PF₆) apresentou além dos sinais do ligante phtpy, 8 novos sinais referentes ao ligante bpy, como observado na figura 27. Em 10,11 ppm há um dubleto atribuído ao H_{6''}, em 9,19 ppm um singlete atribuído ao H_{3'},

enquanto o duplete em 8,94 foi atribuído ao H₃ do phtpy. Em 8,92 ppm há um duplete relativo ao H₃^{''}, enquanto o H₃^{'''} aparece como um duplete em 8,64 ppm seguido pelo tripleto do H₄^{''} em 8,37 ppm. O duplete seguinte em 8,32 ppm foi atribuído ao H_a do phtpy. O próximo conjunto de tripletos em 8,08 e 8,03 ppm foram atribuídos aos H₅^{''} e H₄, respectivamente. Os tripletos em 7,78 e 7,72 ppm foram atribuídos aos H₄^{'''} e H_b, respectivamente. O próximo conjunto de sinais pode ser dividido em um duplete em 7,64 ppm assinalado como H₆ e um tripleto referente ao H_c em 7,62 ppm. O duplete referente ao H₆^{'''} é visualizado em 7,42 ppm, o tripleto seguinte em 7,40 ppm foi atribuído ao H₅ do phtpy. Por fim o tripleto em 7,08 é referente ao H₅^{'''}. A atribuição foi confirmada pelo espectro de correlação COSY (mostrado na figura A2), e os valores de deslocamentos químicos encontram-se na tabela 1. De uma maneira geral, os prótons do ligante phtpy foram deslocados para campo mais baixo quando coordenados ao íon Ru^{II}, entretanto o H₆ foi deslocado em aproximadamente 1 ppm para regiões de campo mais alto. Ainda, o elevado número de sinais do ligante bpy, mostram que se encontra num ambiente assimétrico, como mostrado na figura 28. Quando ocorre a coordenação do ligante bpy ao centro metálico os anéis piridínicos dos ligantes phtpy e bpy ficam ortogonais entre si. Desta maneira, os prótons H₆ das piridinas laterais do phtpy estão localizados “acima” do anel aromático do ligante bpy (anel com prótons H^{''}), e sofrem influência da corrente do anel. Esta blindagem aquele próton deslocando o sinal para regiões de campo mais alto quando comparado com o ligante livre.⁹⁶ Ainda no espectro do composto, o duplete em 10,11 ppm atribuído ao H₆^{''} chama a atenção por estar muito desblindado. Olhando para a figura 28, é de fácil notar a proximidade deste próton ao ligante cloro, que induz um campo magnético que se soma ao campo externo justificando seu deslocamento químico.^{96,97} Desta forma, fica excluído a possibilidade da troca do ligante Cl⁻ pelo solvente DMSO-*d*₆. De fato o complexo [RuCl(bpy)(tpy)]⁺ é estável por mais de uma semana numa solução do mesmo solvente.⁹⁷

Figura 27: Espectro de RMN- ^1H do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ dissolvido em $\text{DMSO-}d_6$.

Figura 28: Fragmento do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})]^+$, vista de topo (esquerda) e vista lateral (direita). O grupo fenil foi omitido para uma melhor visualização.

Após a troca do ligante Cl^- pela molécula de H_2O , a mudança mais acentuada no espectro de RMN- ^1H ocorreu justamente no sinal atribuído ao $\text{H}_{6''}$, que foi deslocado de 10,11 para 9,65 ppm. O espectro do $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ é mostrado na figura 29. A atribuição de todos os sinais foi confirmado pelo espectro COSY em anexo (figura A3), e os deslocamentos químicos dos sinais do complexo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$, encontram-se na tabela 1.

Figura 29: Espectro de RMN- ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ dissolvido em mistura 7:3 v:v de D_2O :acetona- d_6 .

O espectro de RMN- ^1H do ligante tpy_2ph é mostrado na figura 30 onde é possível observar novamente 8 conjuntos de sinais referentes ao padrão espectral característico do fragmento fenil-(2,2':6',2''-terpiridina), esta molécula possui um plano de reflexão especular passando por H_a e H_c . No fragmento terpiridínico, o próton H_3' aparece como um singlete em 8,83 ppm, enquanto que os prótons dos anéis periféricos aparecem como um dupletos em 8,75 (H_6) e 7,89 ppm (H_3), e tripletos em 7,91 (H_4) e 7,37 ppm (H_5). Os prótons do grupo fenila em ponte foram atribuídos ao singlete em 8,37 ppm (H_a), ao duplete em 7,99 ppm (H_b) e ao triplete em 7,68 ppm (H_c). A presença deste padrão espectral relativamente simples mostra que os prótons dos dois grupos terpiridina do ligante são magneticamente equivalentes. Os deslocamentos químicos encontram-se listados na tabela 2. O espectro de correlação COSY (figura A4), onde é possível observar os acoplamentos entre os spins nucleares, é consistente com a atribuição mostrada na figura 30.

Tabela 2: Deslocamentos químicos, multiplicidade e constante de acoplamento dos sinais de RMN-¹H dos complexos derivados de tpy₂ph.

Prótons	tpy ₂ ph	[Ru ₂ Cl ₂ (tpy ₂ ph)](PF ₆) ₂	[Ru ₂ (H ₂ O) ₂ (bpy) ₂ (tpy ₂ ph)](PF ₆) ₄
3	8,71 (d, J= 7,9 Hz, 4H)	9,01 (d, J= 8,1, 4H)	8,66 (d, J= 8,7, 4H)
4	7,91 (t, J= 7,8 Hz, 4H)	8,06 (t, J= 7,3, 4H)	7,96 (t, J=8,1, 4H)
5	7,37 (d, J= 7,4 Hz, 4H)	7,43 (t, J=6,7, 4H)	7,34 (t, J= 7,1, 4H)
6	8,75 (d, J= 4,8 Hz, 4H)	7,67 (d, J= 5,5 2H)	7,80 (d, J= 5,9, 4H)
3'	8,83 (s, 4H)	9,38 (s, 4H)	9,03 (s, 4H)
a	8,37 (s, 1H)	9,07 (s, 1H)	8,77 (s, 1H)
b	7,99 (d, J= 7,6 Hz, 2H)	8,52 (d, J= 8,1, 2H)	8,29 (d, J= *, 2H)
c	7,68 (t, J= 7,6 Hz, 1H)	8,07 (t, J=*, 1H)	7,94 (t, J= * 1H)
	-	bpy	bpy
3''	-	8,95 (d, J= 8,1, 2H)	8,69 (d, J= 8,8, 2H)
4''	-	8,39 (t, J= 8,0, 2H)	8,31 (t, J= 8,1, 2H)
5''	-	8,10 (t, J= 6,5, 2H)	8,03 (t, J= 7,2, 2H)
6''	-	10,13 (d, J=5,4, 2H)	9,54 (d, J=6,0, 2H)
3'''	-	8,68 (d, J=8,2, 2H)	8,37 (d, J=8,8, 2H)
4'''	-	7,82 (t, J= 7,7, 2H)	7,67 (t, J= 8,2, 2H)
5'''	-	7,13 (t, J= 6,7, 2H)	6,87 (t, J= 7,2, 2H)
6'''	-	7,47 (d, J= 5,8, 2H)	7,28 (d, J=6,3, 2H)

*= não foi possível determinar.

Figura 30: Espectro de RMN- ^1H do ligante tpy_2ph dissolvido em CDCl_3 .

O espectro do composto $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ apresentou perfil semelhante ao do composto $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$, como pode ser observado na figura 31, e os respectivos deslocamentos químicos estão listados na tabela 2. O complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ também apresentou perfil espectral similar ao do seu análogo, sendo seu espectro de RMN mostrado na figura 32, e seus deslocamentos químicos listados na tabela 2. As atribuições dos sinais de RMN- ^1H dos dois complexos foram confirmadas pela técnica de COSY, sendo os espectros mostrados em anexo nas figuras A5 e A6.

Figura 31: Espectro de RMN- ^1H do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ em solução de $\text{DMSO}-d_6$.

Figura 32: Espectro de RMN- ^1H do complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ em solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{acetona}-d_6$ 7:3.

4.3. Caracterização espectro-eletróquímica.

Três bandas de absorção foram observadas na região do ultravioleta do espectro eletrônico do ligante phtpy (figura 33A) em 253, 277, 311 nm que foram atribuídas às transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.^{98,99}

Figura 33: Espectro eletrônico (A) do ligante phtpy $4,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em CHCl_3 e (B) do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ dissolvido em DMF.

No espectro eletrônico do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ é possível visualizar uma mudança do perfil espectral na região do UV, onde pode-se notar o aumento da absorbância relativa da banda mais energética. Este aumento é explicado pela sobreposição das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bpy e do ligante phtpy que apresenta uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 321 nm. Além

disso, nota-se uma banda larga em 515 nm atribuída a transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{p}\pi^*$ dos ligante bpy e phtpy.¹⁰⁰

A estrutura otimizada do complexo é apresentada na figura 34, e as distâncias e os ângulos entre os átomos são mostrados na tabela 3, onde é fácil notar a excelente concordância entre o resultado experimental e o obtido por modelagem molecular. O complexo possui geometria pseudo-octaédrica como pode-se observar pelas distâncias inter-atômicas bem como pelos ângulos entre as ligações. O diagrama de orbitais moleculares (MO) foi calculado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})]^+$ e o resultado é apresentado na tabela 4.

Figura 34: Estrutura molecular do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})]^+$ otimizada por cálculo DFT.

Tabela 3: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do complexo [RuCl(bpy)(phtpy)]⁺ calculado por DFT e comparação com resultado difração de raios-X de composto análogo.

ligação/ângulo	calculado ^a	experimental ^b
Ru-N1	2.10	2.06
Ru-N2	1.98	1.95
Ru-N3	2.10	2.07
Ru-N4	2.09	2.03
Ru-N5	2.12	2.07
Ru-Cl	2.42	2.40
N1-Ru-N2	79.1	79.5
N1-Ru-N3	158.0	159.4
N1-Ru-N4	93.0	93.1
N1-Ru-N5	101.0	100.5
N1-Ru-Cl	88.5	89.4
N2-Ru-N3	79.1	79.9
N2-Ru-N4	100.3	99.4
N2-Ru-N5	177.9	178.0
N2-Ru-Cl	88.1	87.7
N3-Ru-N4	93.2	89.1
N3-Ru-N5	101.0	100.0
N3-Ru-Cl	88.5	91.0
N4-Ru-N5	77.5	78.6
N4-Ru-Cl	171.6	172.8
N5-Ru-Cl	94.1	94.3

^a DFT (B3LYP-SDD/6-31G*); ^b Raio-X cristal para o complexo [Ru(Cl)(bpy)(tpy)](PF₆) [ref: Taketoshi, A.; Koizumi, T.; Kanbara, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6457].

Tabela 4: Energia e composição dos orbitais moleculares do complexo [RuCl(bpy)(phtpy)]⁺.

OM#	Energia (eV)	Composição			
124	-11.208	0.66 (bpy)	0.29 (phtpy)	0.04 (Ru)	0.01 (Cl)
125	-11.066	0.95 (bpy)	0.03 (phtpy)	0.02 (Ru)	0.00 (Cl)
126	-10.933	0.95 (phtpy)	0.02 (Cl)	0.02 (Ru)	0.00 (bpy)
127	-10.908	0.56 (bpy)	0.43 (phtpy)	0.00 (Ru)	0.00 (Cl)
128	-10.219	0.96 (phtpy)	0.03 (Ru)	0.01 (Cl)	0.00 (bpy)
129	-9.874	0.69 (Cl)	0.16 (Ru)	0.10 (bpy)	0.05 (phtpy)
130	-9.642	0.98 (bpy)	0.01 (phtpy)	0.01 (Ru)	0.00 (Cl)
131	-9.401	0.88 (phtpy)	0.06 (Cl)	0.04 (Ru)	0.02 (bpy)
132	-9.336	0.39 (phtpy)	0.39 (Cl)	0.19 (Ru)	0.02 (bpy)
133	-9.108	1.00 (phtpy)	0.00 (Cl)	0.00 (Ru)	0.00 (bpy)
134	-9.041	0.59 (Cl)	0.23 (phtpy)	0.17 (Ru)	0.01 (bpy)
135	-8.859	0.70 (phtpy)	0.27 (Cl)	0.02 (Ru)	0.01 (bpy)
136	-8.126	0.78 (Ru)	0.14 (bpy)	0.08 (phtpy)	0.00 (Cl)
137	-7.706	0.56 (Ru)	0.25 (Cl)	0.17 (phtpy)	0.02 (bpy)
138	-7.633	0.60 (Ru)	0.25 (Cl)	0.09 (phtpy)	0.06 (bpy)
- - - - -					
139	-4.759	0.88 (bpy)	0.07 (phtpy)	0.05 (Ru)	0.00 (Cl)
140	-4.711	0.89 (phtpy)	0.09 (Ru)	0.01 (Cl)	0.01 (bpy)
141	-4.542	0.92 (phtpy)	0.05 (bpy)	0.03 (Ru)	0.00 (Cl)
142	-3.915	0.86 (bpy)	0.13 (phtpy)	0.02 (Ru)	0.00 (Cl)
143	-3.656	0.98 (phtpy)	0.02 (Ru)	0.00 (bpy)	0.00 (Cl)
144	-3.624	0.97 (bpy)	0.03 (Ru)	0.00 (phtpy)	0.00 (Cl)
145	-3.497	0.83 (phtpy)	0.11 (bpy)	0.06 (Ru)	0.00 (Cl)
146	-3.210	0.98 (phtpy)	0.02 (Ru)	0.00 (bpy)	0.00 (Cl)
147	-2.507	0.64 (Ru)	0.15 (phtpy)	0.11 (Cl)	0.09 (bpy)
148	-2.431	0.73 (Ru)	0.25 (phtpy)	0.02 (bpy)	0.01 (Cl)
149	-2.357	0.95 (bpy)	0.03 (Ru)	0.02 (phtpy)	0.00 (Cl)
150	-2.327	0.76 (phtpy)	0.22 (Ru)	0.02 (bpy)	0.00 (Cl)
151	-1.895	0.64 (Ru)	0.25 (phtpy)	0.09 (bpy)	0.02 (Cl)
152	-1.881	0.95 (phtpy)	0.03 (Ru)	0.01 (bpy)	0.00 (Cl)
153	-1.772	0.82 (phtpy)	0.17 (Ru)	0.00 (bpy)	0.00 (Cl)

O orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) é o OM 138, tendo uma composição de 60% do íon Ru(II) e 25% do ligante Cl⁻. O orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) é o OM 139 cuja composição possui 88% do ligante bpy e 7% do ligante phtpy. O OM 140, também chamado de LUMO +1, é 89% composto pelo ligante phtpy. O espectro eletrônico do complexo foi simulado e comparado com o espectro eletrônico obtido

em acetonitrila mostrado na figura 35. As linhas em vermelho no espectro simulado correspondem as transições eletrônicas entre os OMs, sua contribuição na transição está apresentada na tabela 5. A banda na região de 500 nm é a mais intensa na região do visível e possui uma grande contribuição da transição em 500,3 nm com 42,6% de contribuição da transição entre os orbitais 138 (60% Ru) $\rightarrow$ 141 (92% phtpy), 37,6% entre 137 (56% Ru) $\rightarrow$ 140 (89% phtpy) e 11,5% entre 136 (70% Ru) $\rightarrow$ 139 (80% bpy), como esperado para uma transição MLCT $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{p}\pi^*$. De uma maneira geral as transições na região do visível até aproximadamente 320 nm são originárias de OM majoritariamente de Ru para OM dos ligantes bpy ou phtpy. A banda na região de 300 nm, possui maior contribuição de transições internas do ligante phtpy. As bandas na região mais energética são devido à transições internas dos ligantes bpy e phtpy.

Figura 35: Espectro eletrônico simulado por cálculo mecânico quântico do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})]^+$ dissolvido em acetona.

Tabela 5: Transições eletrônicas do complexo [RuCl(bpy)(phtpy)]⁺ obtido por cálculo mecânicos quânticos.

#	nm	1000 cm ⁻¹	eV	f	atribuição (contribuição > 10.0%)		
2	596.5	16.76	2.079	0.0121	138→139(92.3%)		
4	550.5	18.17	2.252	0.0155	137→140(50.9%)	138→141(46.1%)	
5	514.4	19.44	2.410	0.0202	137→141(86.8%)		
7	500.3	19.99	2.478	0.1216	138→141(42.6%)	137→140(37.6%)	
136→139(11.5%)							
8	457.9	21.84	2.708	0.0326	136→139(72.4%)	136→141(11.9%)	
10	407.5	24.54	3.043	0.0273	138→142(92.6%)		
13	376.7	26.55	3.292	0.0350	138→143(76.9%)	138→147(16.7%)	
14	374.8	26.68	3.308	0.0457	138→144(78.6%)		
16	371.5	26.92	3.337	0.0179	137→143(93.3%)		
20	353.6	28.28	3.507	0.0605	136→142(44.5%)	135→140(16.0%)	138→145(15.5%)
23	342.9	29.17	3.616	0.0765	135→140(60.8%)	138→145(10.3%)	
27	333.2	30.01	3.721	0.0252	136→144(45.9%)	136→145(44.1%)	
29	325.1	30.76	3.814	0.0237	134→141(73.8%)		
31	321.0	31.16	3.863	0.0576	137→146(43.3%)	136→145(20.4%)	136→144(17.8%)
33	313.8	31.86	3.950	0.1187	137→146(34.6%)	132→140(30.0%)	135→140(10.3%)
37	304.0	32.90	4.079	0.0248	132→141(32.8%)	136→147(20.8%)	138→151(13.1%)
40	300.0	33.33	4.133	0.1358	131→140(51.8%)	132→141(25.6%)	
42	297.5	33.61	4.167	0.1329	132→141(32.0%)	131→140(28.4%)	
47	280.1	35.70	4.427	0.0118	129→140(94.4%)		
49	275.4	36.32	4.503	0.2087	134→142(45.0%)	130→139(41.0%)	
50	274.2	36.48	4.522	0.1355	131→141(64.4%)	130→139(12.4%)	
51	271.3	36.85	4.569	0.1399	138→149(48.0%)	134→142(17.8%)	131→141(12.8%)
130→139(12.7%)							
53	268.2	37.28	4.622	0.1310	130→141(34.8%)	138→149(20.4%)	134→142(17.5%)
130→139(12.0%)							
56	265.5	37.67	4.670	0.1008	135→143(91.2%)		
58	262.1	38.15	4.731	0.0840	134→143(83.5%)		
63	254.4	39.31	4.873	0.0135	133→142(38.3%)	134→145(34.2%)	
64	254.3	39.32	4.875	0.0139	133→142(60.1%)	134→145(21.4%)	
69	250.2	39.97	4.956	0.0293	131→142(85.4%)		

No voltamograma cíclico do complexo mononuclear [RuCl(bpy)(phtpy)](PF₆) mostrado na figura 36 é possível observar 3 processos mono-eletrônicos. O processo reversível em E_{1/2} = +0,92 V foi atribuído ao par redox Ru(III/II), enquanto que o primeiro processo de redução em E_{1/2} = -1,25 V foi atribuído a redução do ligante bpy, e a segunda onda de redução em E_{1/2} = -1,43 V ao ligante phtpy. Um estudo de espectroeletroquímica foi realizado para confirmar essas atribuições. Essa técnica combina as técnicas de espectroscopia eletrônica com a eletroquímica, sendo possível obter informações espectroscópicas do composto em vários

estados de oxidação, como mostrado na figura 37. Na figura 37A é mostrado o processo de oxidação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$. Conforme o potencial aplicado se torna mais positivo na faixa de +0,62 a +1,22 V, observa-se a diminuição das bandas em 288, 364 e da banda MLCT em 515 nm. É possível observar também o surgimento de bandas em 316, 380 e 408 nm, devido a oxidação do íon Ru^{II} a Ru^{III} . Na figura 37B são mostradas as mudanças espectrais ocasionadas pela primeira redução do complexo.

Figura 36: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em uma solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em, $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

É possível notar a diminuição das bandas em 288, 321, 515 nm, além de ser possível notar que há um aumento de absorção na região entre 345 a 490 e 550 a 900 nm. A diminuição da banda em 288 nm é ocasionada pela formação da espécie bpy^- , enquanto a banda do ligante phtpy em 321 nm continua presente no complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy}^-)(\text{phtpy})]^0$, evidenciando que o ligante phtpy não sofreu redução. Finalmente, na figura 37C é apresentado o segundo processo de redução do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})]^+$, onde a banda em 288 nm é deslocada para 297 nm, concomitantemente com o surgimento de bandas em 363 e 417 nm, a diminuição da banda em 579 nm e o surgimento de uma nova banda em 579 nm. A banda do ligante phtpy em 321 nm desaparece como esperado no processo de redução envolvendo esse ligante.

Figura 37: Mudanças espectrais durante a primeira oxidação (A), primeira redução (B) e segunda redução (C) do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ em solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em DMF.

O ligante tpy_2ph por ser relativamente diferente dos ligantes terpiridínicos tradicionais teve suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas investigadas. No espectro eletrônico do ligante tpy_2ph (figura 38) nota-se bandas de absorção em 311, 276 e 253 nm, atribuídas à transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.^{98,99} O comportamento eletroquímico do ligante tpy_2ph foi estudado pela técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. O voltamograma cíclico do ligante tpy_2ph (figura 39) exibe duas ondas reversíveis monoelétrônicas referentes à primeira

e segunda redução em $E_{1/2} = -1,77$ e $-1,96$ V.¹⁰¹ O comportamento espectroscópico e eletroquímico desses processos foram estudados por espectroeletroquímica.

Figura 38: Espectro eletrônico do tpy_2ph $1,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em solução de CHCl_3 .

Figura 39: Voltamograma cíclico e de onda quadrada do tpy_2ph $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em uma solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em DMF, $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na figura 40 são mostradas as variações espectrais observadas em função da primeira redução do ligante em DMF. Devido à forte absorção do solvente DMF, os espectros foram registrados a partir de 250 nm. Quando um potencial de $-1,90$ V foi aplicado, observou-se o deslocamento da banda de absorção em 276 para 280 nm. Concomitantemente observou-se o surgimento de novas bandas de absorção em 370, 510, 686 e 922 nm, características da absorção

do ânion radical terpiridínico $\text{tpy}_2\text{ph}^{\cdot-}$. Aplicando-se um potencial de -2,12 V, suficiente para ocasionar a segunda redução monoeletrônica, verificou-se a diminuição da banda de absorção em 280 nm e o surgimento de duas novas bandas em 567 e 690 nm atribuídas a transições do diânion radical $\text{tpy}_2\text{ph}^{2-}$.

Figura 40: Mudanças espectrais durante a primeira (A) e segunda (B) redução do ligante tpy_2ph em solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em DMF.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ em DMF (figura 41) apresenta grande similaridade com o do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$, apresentando a banda MLCT em 522 nm além das bandas na região do UV referentes as transições dos ligantes bpy e tpy_2ph . Observa-se que a absorvidade molar do complexo binuclear é aumentada em relação a espécie mononuclear, evidencia do baixo acoplamento eletrônico entre os dois sítios de rutênio.

Figura 41: Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ em solução de DMF.

O voltamograma cíclico do complexo dinuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ apresentou um único processo reversível na região anódica em $E_{1/2} = +0,94 \text{ V}$ apesar de possuir dois sítios redox.^{101,102} Em experimentos utilizando baixa velocidade de varredura, como por exemplo a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, foi observado apenas uma onda redox. Esse resultado claramente indica que os sítios de rutênio não apresentam interação eletrônica suficiente para desdobrar o potencial redox. Ainda é possível observar mais dois processos monoeletrônicos com mesmo potencial, referentes à primeira ($E_{1/2} = -1,24 \text{ V}$) e a segunda redução ($E_{1/2} = -1,64 \text{ V}$) dos ligantes bpy. Em $E_{1/2} = -1,41 \text{ V}$, aparece um processo redox que foi atribuído à redução monoeletrônica do ligante tpy₂ph, em analogia com o complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$.

Figura 42: Voltamograma cíclico e de onda quadrada do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em uma solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em DMF, $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Na figura 43A são mostradas as mudanças espectrais observadas quando o complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ é oxidado aplicando-se $+1,03 \text{ V}$. Nota-se o desaparecimento da banda MLCT em 522 nm , evidenciando de maneira clara que os dois centros metálicos possuem mesmo potencial redox. Na figura 43B é mostrado o perfil espectroeletroquímico referente a primeira redução do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$. Nota-se a diminuição das bandas em 293 , 321 e 522 nm , concomitantemente com o surgimento de uma nova banda ao redor de 410 nm . É importante ressaltar que o espectro na região mais energética apresenta grande semelhança com o espectro do ligante tpy_2ph não coordenado. Além disso, não há aumento da absorção na região entre 600 e 1000 nm característico da primeira redução do ligante tpy_2ph , confirmando o envolvimento do ligante bpy na primeira redução do complexo. No segundo processo de redução mostrado na figura 43C, as bandas em 293 nm tem suas intensidades diminuídas acompanhado pelo aumento de absorção na região de 400 nm . A banda em 321 nm atribuído ao ligante tpy_2ph foi

praticamente extinta, confirmando assim o envolvimento deste ligante neste processo analogamente ao comportamento eletroquímico do ligante phtpy. Na última redução do complexo apresentada na figura 43D ocorre o desaparecimento da banda em 296 nm e o aumento da absorção na região entre 300 e 600 nm. As mudanças espectrais durante os processos redox confirmam de uma maneira geral as atribuições dos espectros eletrônicos bem como as atribuições dos processos voltamétricos.

Figura 43: Mudanças espectrais durante a oxidação (A), e a primeira (B), segunda (C) e terceira (D) redução do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ em solução de TBAClO_4 0,10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em DMF

4.4. Caracterização espectro-eletroquímica dos aqua-complexos.

Compostos polipiridínicos de Ru(II) apresentam bandas intensas na região do visível, resultado das transições de transferências de carga metal-ligante $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}\pi) \rightarrow \text{p}\pi^*$ (polipiridinas). Há também bandas intensas de absorção na região de maior energia referentes às transições internas dos ligantes bpy e phtpy. Na troca do ligante Cl^- por H_2O é observado o deslocamento da banda MLCT para o azul. Isto é causado devido a uma estabilização do orbital $\text{d}\pi$ do íon Ru(II). O ligante π -doador cloreto causa um aumento de energia do HOMO resultando na diminuição da energia entre os orbitais $(\text{d}\pi) \rightarrow \text{p}\pi^*$, explicando assim porque a banda MLCT dos cloro complexos encontram-se mais deslocadas para o vermelho.¹⁰⁰ Na troca do ligante cloro do complexo mononuclear $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ por H_2O , observa-se um deslocamento na banda MLCT de 515 para 485 nm. No caso do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ a troca do ligante Cl^- por H_2O resultou no deslocamento da banda MLCT de 522 para 491 nm, como mostrado na figura 44.

Figura 44: Espectro eletrônico do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ e do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ em solução aquosa, pH = 3.

No voltamograma cíclico do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ obtido em $\text{pH} = 1,0$ mostrado na figura 45, é possível observar dois processos redox na região anódica. O processo em $E_{1/2} = +0,96 \text{ V}$ foi atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2/\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$, enquanto o processo em $E_{1/2} = +1,07 \text{ V}$ foi atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2/\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$.¹⁰³ O aumento do potencial de oxidação do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ no aqua complexo é reflexo direto da substituição do ligante Cl^- pela água, ou seja um ligante π -doador por um σ -doador, além do efeito eletrostático provocado pelo aumento da carga positiva do complexo.¹⁰⁴

Como o composto possui o ligante H_2O com prótons ionizáveis, o potencial redox dependerá da concentração de íons H^+ em solução. Assim foi realizado o estudo voltamétrico do complexo em função do pH , como mostrado na figura 46. Nota-se de maneira geral que o aumento do pH , ou seja, diminuição da concentração de íons H^+ , provoca uma diminuição do potencial redox. Assim os valores de $E_{1/2}$ obtidos em função do pH foram utilizados para a construção do gráfico de Pourbaix, exibido na figura 47.

É possível visualizar no diagrama de Pourbaix uma reta independente do pH entre pH 0 e 1,4 referente a reação redox com $E_{1/2} = +0,96 \text{ V}$, mostrado na equação 12.

Entre o pH 1,4 e 10 há uma reta dependente de pH referente ao processo PCET da equação 13.

Figura 45: Voltamograma cíclico do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ em solução aquosa $\text{pH} = 1,0$; $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 46: Voltamograma cíclico do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ em solução aquosa em função do pH , $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 47: Diagrama de Pourbaix para o complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$.

Em $\text{pH} > 10$ e $E_{1/2} = +0,47$ V, há uma reta independente de pH referente ao processo

Extrapolando a linha vermelha em $\text{pH} > 10$ até o encontro com a reta preta em $E_{1/2} = +0,47$ V, e aproximadamente $\text{pH} = 11,6$, possivelmente encontrar-se-ia um novo processo dependente do pH como descrito na equação 15. Este processo foi observado para compostos similares.¹⁰³

Entre o pH 0 e 1,4, com $E_{1/2}$ entre +1,26 e +1,05 V é possível visualizar uma reta dependente do pH referente ao processo PCET descrito na equação 16.

Há ainda entre o pH 1,4 e 10 uma reta dependente de pH com $E_{1/2}$ variando entre +1,05 e +0,56 V, devido ao processo PCET

Por fim há uma reta independente de pH, entre o pH 0 e 7, referente ao processo redox com $E_{1/2} = +1,71\text{V}$ mostrado na equação 18. Os valores do potencial foram obtidos utilizando a técnica de voltametria de pulso quadrado, o voltamograma encontra-se em anexo na figura A7.

As retas referentes ao processo PCET (13) e (17) possuem coeficientes angulares próximo a -59 mV estando de acordo com a equação 6, para processos PCET envolvendo $1\text{e}^-/1\text{H}^+$. A reta PCET (16) possui inclinação de aproximadamente -118 mV coerente com um processo envolvendo $1\text{e}^-/2\text{H}^+$.

A molécula de água coordenada ao complexo mononuclear $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ possui $\text{pK}_\text{a}^{\text{II}} = 10,0$. O mesmo valor de $\text{pK}_\text{a}^{\text{II}}$ foi encontrado por titulação espectrofotométrica¹⁰⁵, mostrando uma concordância com o valor determinado eletroquimicamente (figura A8). O complexo mononuclear oxidado $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{3+}$ exibe $\text{pK}_\text{a}^{\text{III}} = 1,4$. O aumento da carga positiva no íon Ru^{III} resulta em uma maior estabilização da base conjugada da molécula de água, o íon hidróxido. Além disso, o metal exerce maior efeito retirador de densidade eletrônica, explicando assim o aumento da acidez da molécula de água coordenada ao íon rutênio.

As espécies Ru^{III} e Ru^{IV} derivados do aqua complexo foram caracterizados pela técnica de espectroeletroquímica, onde as espécies oxidadas foram geradas eletroquimicamente (figura 48). Quando aplicado um potencial de $+0,70\text{ V}$ numa solução do complexo em $\text{pH} = 7,0$, é possível visualizar o desaparecimento da banda MLCT em 485 nm característica de complexos polipiridínicos de $\text{Ru}(\text{II})$. Além disso, nota-se uma diminuição da banda de absorção em 285 nm resultado da perturbação nos orbitais dos ligante phtpy e bpy ocasionado pela oxidação do complexo gerando a espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$. Concomitantemente, nota-se o aparecimento de uma banda de absorção em 387 nm atribuída a uma transferência de carga

ligante-metal (LMCT), mais precisamente $(\text{OH}^-)\pi \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$,¹⁰⁶ enquanto que as transições internas do ligantes bpy e phtpy aparecem em 287 e 310 nm. Aplicando um potencial de +0,84 V, suficiente para promover o segundo processo de oxidação e produzir a espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$, observa-se o desaparecimento da banda LMCT em 387 nm. Também é possível observar a diminuição das bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes sendo deslocadas de 287 e 310 na espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$, para 288 e 306 nm, além do surgimento de duas novas bandas em 334 e 354 nm. A banda em 334 nm possivelmente pode ser atribuída a transição LMCT $(\text{O}^{2-}) \pi \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{IV}})$.¹⁰⁶

Figura 48: Mudanças espectrais durante a formação espectroeletroquímica das espécies $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ (A), $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ (B) em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$, pH 7,0 e espectros eletrônicos do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ nos estados de oxidação II, III e IV (C).

O voltamograma cíclico do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ em $\text{pH}=1,0$ é mostrado na figura 49, onde é possível visualizar apenas 2 processos redox. Assim como no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$, os centros metálicos apresentam o mesmo potencial redox indicando que os sítios de rutênio se comportam como sítios independentes. O processo redox referente ao par redox $(\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2)_2/(\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2)_2$ foi observado em $E_{1/2} = +0,98$ V, e do par $(\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2)_2/(\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O})_2$ em $E_{1/2} = +1,09$ V. Estes dois processos foram deslocados 20 mV para regiões de maior potencial no complexo binuclear em relação ao mononuclear, provavelmente devido a efeitos coulômbicos causados pelo aumento da carga positiva.¹⁰⁴

Figura 49: Voltamograma cíclico do complexo mononuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ em meio aquoso $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$, $\text{pH} = 1,0$; $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

O diagrama de Pourbaix para o complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$, é apresentado na figura 50. O diagrama apresenta grande semelhança com o obtido para o

composto mononuclear (figura 47), onde é possível observar processos independentes e dependentes do pH, como esperado para um complexo binuclear com sítios de rutênio apresentando interação eletrônica pouco significativa. As reações redox e PCET observadas para o complexo binuclear são mostradas nas equações abaixo.

Como pode ser observado nas equações 19 a 25, os mesmos processos observados para o complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ foram observados no complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$. Entretanto, por apresentar dois centros metálicos independentes, a espécie binuclear é capaz de realizar reações do tipo PCET envolvendo o dobro de e^- e H^+ . Ainda é importante mencionar que os potenciais redox são maiores, desta forma gera-se espécies com conteúdos energéticos maiores e mais interessantes como catalisadores, pois devem ser mais ativos em reações multi-eletrônicas envolvendo um ou mais íons H^+ .

Figura 50: Diagrama de Pourbaix do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$.

O ligante aqua no $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ apresentou $\text{pK}_a^{\text{II}} = 9,3$, estando de acordo com o valor determinado espectrofotometricamente (figura A9), enquanto o $\text{pK}_a^{\text{III}} = 1,2$ para a espécie $[\text{Ru}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{6+}$. Estes valores são menores que os determinados para o complexo mononuclear, respectivamente $\text{pK}_a^{\text{II}} = 10,0$ e $\text{pK}_a^{\text{III}} = 1,4$, refletindo a maior acidez do íon Ru^{II} no complexo binuclear.

Figura 51: Mudanças espectroeletróquímicas observadas durante a formação das espécies (A) $[\text{Ru}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ e (B) $[\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$, pH 7,0 e espectros eletrônicos do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ nos estados de oxidação II, III e IV.

As mudanças espectrais causadas pela oxidação do complexo binuclear em pH= 7,0 são apresentadas na figura 51. É possível visualizar o desaparecimento da banda MLCT em 491 nm característica de complexos polipiridínicos de Ru^{II} , além da diminuição das bandas referentes às transições interna dos ligantes tpy_2ph e bpy em 287 nm. Observa-se um aumento de absorção

na região entre 342 e 423 nm atribuída a LMCT (OH^-) $\pi \rightarrow d\pi$ (Ru^{III}) na espécie $[\text{Ru}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$, em analogia ao respectivo complexo mononuclear. O segundo processo de oxidação causa a diminuição de absorção das bandas em 289 nm e entre 382 e 550 nm característicos do $[\text{Ru}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$. Ainda houve aumento da absorção das bandas em 335 e 357 nm coerentes com a formação da espécie binuclear $[\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ e de acordo com o observado para a espécie mononuclear $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$.

4.5. Oxidação de água a oxigênio molecular.

Além da espécie em alto estado de oxidação $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ foi possível observar a formação da espécie no estado $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$, como mostrado nos diagramas de Pourbaix. Os voltamogramas cíclicos das espécies $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ em HNO_3 pH =1,0 são mostrados na figura 52. Além dos processos ao redor de +1,0 V referentes a formação das espécies $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2$ e $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, nota-se que há um início do aumento de corrente referente a oxidação de água catalisada pelos complexos em torno de +1,65 V.^{68,69,107,108} O complexo binuclear, apesar de estar com a metade da concentração do complexo mononuclear, apresenta a mesma resposta eletroquímica (corrente) que o complexo mononuclear até +1,76 V. Todavia, acima deste potencial a corrente anódica torna-se muito maior para a espécie binuclear devido a maior eficiência catalítica da espécie $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ para a reação de oxidação da água a oxigênio molecular.

Figura 52: Voltamogramas cíclicos de solução (A) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ e (B) $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$, em solução aquosa $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HNO_3 , $\text{pH} = 1,0$, usando eletrodo de carbono vítreo. As linhas tracejadas se referem aos voltamograma na ausência dos complexos de rutênio, $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

A atividade catalítica é definida principalmente por dois parâmetros: a) *turnover number* (TON, definido como número de mols de produto por mol de catalisador) e b) *turnover frequency* (TOF, definido como TON por unidade de tempo). O valor de TOF de um catalisador é a melhor maneira de avaliar a atividade catalítica pois esse valor expressa a quantidade de produto que é formado por unidade de tempo. Assim o TOF foi determinado em duplicata para os dois composto utilizando a metodologia descrita por Llobet.¹⁰⁹ Ou seja, a intensidade de corrente em $+1,8 \text{ V}$ foi transformada em mols de oxigênio por segundo e dividido pela

quantidade de substância na superfície do eletrodo (eq. 25). A quantidade de catalisador foi determinada considerando-se a área sob a onda anódica referente aos processos $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ e $\text{Ru}^{\text{III/IV}}$ segundo a equação 26.¹¹⁰

$$\text{TOF} = (I_{\text{cat}} - I_{\text{bl}}) / (n_{\text{oxa}} F N_c) \quad (25)$$

$$N_c = Q / (n_e F) \quad (26)$$

Onde: I_{cat} é a corrente em +1,80 V em presença do catalisador, I_{bl} é a corrente em +1,80 V na ausência do catalisador, n_{oxa} é o número de elétrons envolvidos na oxidação da água (4), F é a constante de Faraday (96485 C), N_c é o número de mols do catalisador, Q é a carga e n_e o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação da espécie eletroquimicamente ativa.

Por outro lado, os valores de TON refletem a atividade e estabilidade do catalisador numa dada condição e foram determinados através da eletrólise de soluções estacionárias dos dois complexos aplicando-se um potencial fixo de +1,80 V durante 600 s. Os cronoamperogramas são mostrados na figura 53. A quantidade de oxigênio produzida foi determinada utilizando-se a equação 26 onde $n_e = 4$, sendo o valor encontrado dividido pela quantidade de catalisador presente na superfície do eletrodo.^{109,110} Os valores de TOF e TON encontram-se na figura 54. Todavia, é importante ressaltar que o catalisador binuclear mantém parte significativa de sua atividade em 600 s, de modo que os valores de TON são maiores que os apresentados. Por outro lado, é evidente a maior atividade catalítica dos complexos mono e binuclear estudados nesta tese em comparação a maioria dos complexos análogos descritos na literatura.

Figura 53: Eletrolise estática em +1,8 V (EPH) de uma solução de $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A) e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,0$. A linha preta representa a eletrolise de água na ausência dos complexos.

Figura 54: Esquema mostrando a estrutura e os parâmetros de atividade para catalisadores de oxidação de água. [#] Este trabalho, ^{a60}, ^{b111} e ^{c112}.

O composto binuclear apresentou atividade catalítica muito superior ao do complexo mononuclear. A relação entre os valores de TOF do $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ e $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ foi igual a 3 nos dois experimentos. Além disso, nota-se que a atividade catalítica do composto binuclear foi superior ao de compostos semelhantes reportados na literatura, mostrando que a estratégia adotada foi satisfatória. Uma possível explicação para a maior atividade do complexo binuclear pode ser atribuída a presença de dois centros de rutênio vizinhos em altos estados de oxidação. Esta proximidade possibilita uma liberação mais rápida da molécula de oxigênio, uma vez que esta é a etapa limitante do ciclo catalítico.

Há dois tipos de mecanismos para a oxidação de água usando complexos metálicos como catalisadores: o ataque nucleofílico da água (WNA) e a interação sinérgica entre duas unidades M-O (I2M).¹¹³⁻¹¹⁵ Estes dois mecanismos são apresentados de forma simplificada na figura 55. No mecanismo WNA é necessário a formação da espécie metálica em auto estado de oxidação $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$, onde o átomo de oxigênio é suficientemente eletrofílico devido a ligação ao íon $\text{Ru}(\text{V})$, para sofrer o ataque nucleofílico de moléculas de água. Nesta etapa ocorre a formação da ligação O-O concomitantemente com a redução do íon metálico. A ligação O-O é resultado da interação entre o HOMO da H_2O e o LUMO do oxo complexo.¹¹⁵ No mecanismo I2M, como o próprio nome sugere, a etapa determinante envolve a interação de dois centros metálicos do tipo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ ou $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$, que pode ser tanto intramolecular como intermolecular. O primeiro é comumente observado em complexos binucleares com sítios $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ próximos, enquanto o mecanismo intermolecular é possível devido ao caráter radicalar do grupo oxo no $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ ($\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O} \leftrightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}-\text{O}^\cdot$) favorecendo a dimerização desta espécie, resultando na formação da ligação O-O.¹¹³⁻¹¹⁵ O complexo mononuclear deve promover a oxidação da água pelo mecanismo WNA. No caso do complexo binuclear, apesar dele possuir dois centros metálicos, a distância entre eles dificulta o mecanismo do tipo I2M intramolecular e portanto, a oxidação da água deve ocorrer pelo mecanismo WNA como demonstrado em compostos semelhantes.¹⁰²

Figura 55: Esquema mostrando os mecanismos catalítico de oxidação da água a dióxigênio por complexos metálicos, enfatizando a formação da ligação O-O.^{115 115104}

O mecanismo para a oxidação de água catalisado pelo complexo mononuclear é mostrado na figura 56. Este mesmo esquema também pode ser aplicado para o composto binuclear entretanto envolvendo o dobro do número de elétrons, prótons, moléculas de água e de oxigênio. O mecanismo proposto é baseado nos trabalhos de Meyer^{68,69,107} e Berlinguette¹⁰⁸ utilizando compostos análogos. A primeira etapa é a oxidação do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2]^{2+}$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2]^{3+}$ em (i). Em (ii) ocorre a formação da espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}]^{2+}$ pela oxidação do $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2]^{3+}$ além da liberação de dois prótons do ligante aqua formando o oxo complexo. Na etapa (iii) a espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}]^{2+}$ é oxidada a espécie ativa $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{=O}]^{3+}$, responsável pela reação de oxidação da água a O_2 . O íon Ru^{V} , devido ao seu elevado estado de oxidação, é um poderoso retirador de densidade eletrônica do ligante O^{2-} , pois possui a configuração $d^3(\pi)$ tendo orbitais não ocupados que podem receber elétrons. Desta forma, o grupo oxo na espécie $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{=O}]^{3+}$ é um eletrófilo forte que pode ser atacado por uma molécula de água segundo o mecanismo de WNA (figura 55). Como pode ser notado em (iv), é nesta etapa que ocorre a formação da ligação O-O requerida para a formação da molécula de oxigênio após o ataque nucleofílico e a formação

do peroxo complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+}$. Processo semelhante ocorre no PSII, onde também há a formação de um intermediário peróxido no OEC após ataque nucleofílico de uma molécula de água ao grupo $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$.⁶⁹ Em (v), ocorre a oxidação e a liberação de um próton da espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OOH}]^{2+}$ produzindo $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$. Neste ponto do ciclo é importante mencionar que o catalisador possibilitou o consumo de $4e^-$, a liberação de 4H^+ e a formação da ligação O-O, sendo assim satisfeitos os requisitos necessários para a oxidação tetraeletrônica da água. A liberação de oxigênio molecular pela espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$ em solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 ou seja $\text{pH} = 1,0$, é a etapa determinante no ciclo de oxidação da água. É necessário um rearranjo eletrônico envolvendo o íon metálico e o grupo O-O, para que possa haver a liberação de O_2 e a formação da espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2]^{2+}$. É importante mencionar que para determinar as espécies envolvida no mecanismo de oxidação da água proposto,^{68,69,107,108} as espécies em altos estados de oxidação foram gerados por um oxidante químico o (CAN) em solução $0,1$ ou $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 . Em $\text{pH} = 0,0$ observou-se uma maior eficiência na reação de oxidação da água pois o agente oxidante CAN apresenta maior potencial e é capaz de oxidar a espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$ a $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{-OO}]^{3+}$ capaz de liberar rapidamente uma molécula de oxigênio e regenerando o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2]^{3+}$. Neste pH a etapa lenta de oxidação de $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$ a $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{-OO}]^{3+}$ é acelerada pelo aumento do potencial redox do CAN, Assim, foi proposto que o processo catalítico envolve as espécies $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2]^{2+}$ e $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e as espécies $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2]^{3+}$ e $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{-OO}]^{3+}$ em HNO_3 $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. No nosso caso, a oxidação é promovida eletroquimicamente de modo que a espécie $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}]^{2+}$ é oxidada a $[\text{Ru}^{\text{V}}\text{-OO}]^{3+}$, como mostrado em (vi), facilitando a formação de O_2 e a regeneração da espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2]^{3+}$ que reinicia o ciclo catalítico.

Figura 56: Esquema mostrando o ciclo catalítico para oxidação tetraeletrônica da água a oxigênio.

5. Eletrodos Quimicamente Modificados

5.1. Introdução

Como mostrado anteriormente complexos polipiridínicos de rutênio contendo ligantes protonáveis podem alcançar altos estados redox por reações do tipo PCET. Tais espécies podem atuar como catalisadores em diversas reações multieletrônicas. Além da água, estes compostos são utilizados para acelerar reações de oxidação de substratos orgânicos. Geralmente a espécie $Ru^{IV}=O$ é suficiente para ativar moléculas tais como álcoois, aldeídos, tióis, alcenos, e alcanos. Grande parte de sua reatividade é explicada em termo da estrutura eletrônicas do grupo $Ru^{IV}=O$, mostrada na figura 57.¹⁰⁴

Figura 57: Esquema mostrando o diagrama de orbitais moleculares do grupo $[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$.¹⁰⁴

O LUMO desta espécie é um orbital molecular antiligante com grande caráter $4d\pi_{\text{Ru}}$ muito misturado com $2p_{\pi,\text{O}}$, um local propício para a interação orbital inicial com o doador de elétrons. Os pares de elétrons sp e $p\pi_{\text{O}}$ são livres para interagir com espécies doadoras de elétrons (agentes redutores). Ainda, o orbital desocupado $d\pi^*$ proporciona um local para acomodar os elétrons recebidos do substrato.¹⁰⁴ Por isso este tipo de complexo é empregado em diversos processos catalíticos. A reatividade do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ frente a vários substratos é mostrada na Tabela 5. De uma forma geral, os complexos $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ são oxidantes fortes e versáteis, capazes de promover reações complexas envolvendo transferência de elétrons, transferência de átomos, inserção em ligação C-H e reações redox multieletrônicas acopladas a transferência de prótons.¹⁰⁴

Tabela 5: Tabela mostrando os mecanismo de oxidação de diversos substratos pelo complexo *cis*-[Ru(O)(py)(bpy)₂]²⁺.

Reduced Form	Oxidized Form	Pathway	<i>k</i> (25°C) M ⁻¹ s ⁻¹	Comment
[Os ^{II} (bpy) ₃] ²⁺	[Os ^{III} (bpy) ₃] ³⁺	Outer-sphere e ⁻ transfer	< 1 × 10 ³	Slowed by initial formation of <i>cis</i> - Ru ^{III} (bpy) ₂ (py)(O) ²⁺
<i>cis</i> -[Ru ^{II} (bpy) ₂ - (py)(OH ₂)] ²⁺	<i>cis</i> -[Ru ^{II} (bpy) ₂ - (py)(OH)] ²⁺	Proton-coupled e ⁻ transfer	2.1 × 10 ⁵	<i>k</i> _{H₂O} / <i>k</i> _{D₂O} = 16.1
 Hydroquinone	 Benzoquinone	Proton-coupled e ⁻ transfer	9.6 × 10 ⁵	<i>k</i> _{H₂O} / <i>k</i> _{D₂O} = 30
H ₂ O ₂	O ₂	Proton-coupled e ⁻ transfer	1.7	<i>k</i> _{H₂O} / <i>k</i> _{D₂O} = 22
 Phenol	 Hydroquinone	Electrophilic ring attack	1.9 × 10 ²	<i>k</i> _H / <i>k</i> _D = 5.5 (C ₅ D ₅ OH)
(CH ₃) ₂ S	(CH ₃) ₂ S ₂ O	O transfer	17	Bound sulfoxide observed
(CH ₃) ₂ SO	(CH ₃) ₂ SO ₂	O transfer	0.14	
PPh ₃	O=PPh ₃	O transfer	1.8 × 10 ⁵	Bound Ru(II) and O=PPh ₃ observed
<i>Cis</i> -, <i>trans</i> -stilbene PhHC=CHPh	<i>cis</i> -, <i>trans</i> - PhHC-CHPh 	O transfer	0.28, <i>trans</i> 2.5 × 10 ⁻³ , <i>cis</i>	Bound Ru(III) epoxide observed
PhCH ₂ OH	PhCHO	H ⁺ transfer	2.4	<i>k</i> _H / <i>k</i> _D = 50
HCO ₂ ⁻	CO ₂	H ⁺ transfer	4.2	<i>k</i> _H / <i>k</i> _D = 19
		C-H insertion	0.6	<i>k</i> _H / <i>k</i> _D = 18 Bound Ru(II) ketone observed
		C-H insertion	6.6 × 10 ⁻²	Bound Ru ^{III} ketone observed

As propriedades desses compostos podem ser transferidas para a superfície de eletrodos produzindo eletrodos modificados. O termo eletrodo quimicamente modificado foi inicialmente utilizado na eletroquímica para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície dos mesmos. O principal objetivo desse processo é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e seletividade, favorecendo assim o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações. Dentre eles podemos mencionar a utilização como agentes para transferências rápidas de elétrons, eletrocatalise, agentes que promovam a pré-concentração de quantidades traço de moléculas ou íons em solução para aumentar a sensibilidade de métodos de análise quantitativa.¹¹⁶ Assim, eletrodos modificados são muito atraentes para o

desenvolvimento de sensores amperométricos de substratos de interesse biológico e ambiental como sulfito, nitrito, ácido ascórbico, NADH, dopamina, glicose e fenol.^{40,72,117-120}

Eletrodos modificados podem ser facilmente obtidos utilizando compostos contendo grupos eletropolimerizáveis tais como alcenos,^{121,122} pirrol,¹²³ tiofeno,¹²⁴ anilina,¹²⁵ e halogênios.¹¹⁷ Ligantes polipiridínicos contendo tais grupos funcionais eletropolimerizáveis podem ser utilizados na preparação de complexos usando métodos convencionais de síntese.^{117,121-123,125} De fato, há uma grande quantidade de ligantes comerciais com tais características. A funcionalização de eletrodos por eletropolimerização é muito atraente, possibilitando um grande controle desde do início da formação do filme polimérico, visto que a espessura pode ser controlada pelo número de varreduras realizadas para o crescimento do mesmo. Assim, pode-se obter filmes de uma camada, bem como multicamadas¹²⁵ apresentando grande estabilidade frente a lixiviação quando comparado a filmes obtidos por interação eletrostática.¹¹⁷

Assim, as propriedades eletrocatalíticas dos complexos polipiridínicos de rutênio em altos estados redox foram transferidas para a superfície de eletrodos de carbono vítreo por eletropolimerização do complexo mostrado na figura 58. Este complexo possui em sua esfera de coordenação o ligante 5-clorofenantrolina que pode ser eletropolimerizado pela via redutiva.¹¹⁷ Assim, esse polímero será estudado frente a oxidação da água e de substratos orgânicos.

Figura 58: Estrutura do complexo binuclear eletropolimerizável $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Clphen})(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Síntese dos complexos binucleares eletropolimerizáveis.

O cloro complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{Cl})(\text{Clphen})(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ foi preparado utilizando-se o procedimento descrito no item 3.6 empregando 0.043 g (0,2 mmol) de 5-cloro-1,10-fenantrolina em substituição ao ligante 2,2'-bipiridina, e o sólido obtido pela adição de uma solução aquosa de LiTfO ($\text{TfO} = \text{íon triflato } \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Rendimento: 0,072 g, 45%. Análise para $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Ru}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM} = 1631,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) CHN exp(teor)%: 45,87(45,65), 2,93(2,97), 8,85(8,59). ESI-MS (m/z) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{2+}$: 621,4.

O aqua complexo correspondente foi sintetizado utilizando-se o procedimento descrito no item 3.7, a partir de 0,1 g (0,2 mmol) do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ por meio da substituição do ligante cloro por água induzida por Ag^+ , sendo o composto precipitado na forma de sal de LiTfO por meio da adição de uma solução aquosa de LiTfO . Rendimento: 85%. Análise para $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{S}_4\text{Ru}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM} = 1894,43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) CHN exp(teor)%: 40,70(40,58), 2,61(2,77), 7,81(7,39).

5.2.2. Modificação de eletrodos por eletropolimerização.

Eletrodos de carbono vítreo foram modificados transferindo-se 10 μL de uma solução $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ em acetona para a superfície do eletrodo e evaporando-se ao ar. Essa etapa foi repetida mais 2 vezes. Finalmente, foi realizada uma varredura catódica até -1,3 V em solução aquosa $\text{pH} = 7,0$ de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Li}(\text{TfO})$. O eletrodo foi lavado com acetona para retirar as espécies não polimerizadas. Os estudos espectroeletroquímicos foram realizados utilizando-se eletrodos de FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$, resistência de $\sim 15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) de $1 \times 4 \text{ cm}$ modificados como descrito acima, após transferência de 30 μL de

solução do complexo, formação prévia de filme por evaporação ao ar, seguida de eletropolimerização.

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Caracterização espectro-eletróquímica do complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$, $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ e do filme de poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ obtido por eletropolimerização

O espectro eletrônico dos complexos binucleares derivados de 5-Clphen $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ em solução de DMF e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ em água pH= 3,0 são mostrados na figura 59. Como esperado, nota-se grande semelhança com o espectro dos respectivos complexos de 2,2'-bpy $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{2+}$ e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$. As transições características do tipo MLCT foram encontrados na região do visível enquanto na região do UV foram localizados as transições centradas nos ligantes. No espectro do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$, a banda em 273 nm foi atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante Clphen, enquanto as bandas em 289 e 321 nm foram atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ características do ligante tpy₂ph. A banda em 524 nm foi atribuída a transição MLCT $\text{Ru}^{\text{II}}(d\pi) \rightarrow p(\pi^*)$ dos ligantes tpy₂ph e Clphen, e o ombro em 454 nm foi atribuído a uma transição MLCT $\text{Ru}^{\text{II}}(d\pi) \rightarrow p(\pi^*)$ Clphen.^{126,127} A troca do ligante Cl⁻ por H₂O diminuiu a energia do orbital $d\pi$ do Ru^{II} aumentando a energia da transição MLCT e provocando um deslocamento batocrômico.¹⁰⁰

Figura 59: Espectros eletrônicos dos complexos binucleares $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ (linha preta) em solução de DMF e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ (linha vermelha) em água pH= 3,0.

O voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ em DMF é mostrado na figura 60. O potencial dos pares $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$, em analogia com o VC do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$, apresentou apenas uma onda anódica em $E_{1/2} = + 0,96 \text{ V}$, um potencial 20 mV mais positivo que para o complexo derivado de bpy. Este deslocamento é atribuído à presença do substituinte cloro que exerce efeito retirador de elétrons no ligante 1,10-fenantrolina. Nenhum outro processo redox foi observado até +2,0 V, como mostrado na figura A10. A redução dos ligantes Clphen foi associada com o processo em $E_{1/2} = -1,16 \text{ V}$. É importante salientar que a redução do ligante Clphen provoca a eliminação de cloreto e formação da espécie radicalar $\text{phen}^{\cdot-}$, que pode reagir entre si formando dímeros. Assim, se o complexo possuir mais de um grupo Clphen na sua estrutura, os radicais podem se acoplar gerando espécies poliméricas lineares.¹¹⁷ O potencial de redução do ligante tpy_2ph ($E_{\text{pc}} = -1,52 \text{ V}$) foi determinado utilizando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial (figura A11). No

voltamograma é possível observar que todos os processos redox mantiveram as mesmas proporções de corrente encontradas no complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$.

Figura 60: Voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ em uma solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em DMF, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

As mudanças espectroeletroquímicas observadas durante a oxidação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$, em DMF, são mostradas na figura 61. É possível observar o desaparecimento da banda MLCT em 524 nm indicando que ambos os complexos de Ru^{II} são oxidados no mesmo potencial. Há ainda o surgimento de uma banda em 386 nm que foi atribuída a uma transição LMCT (Cl^-) $\pi \rightarrow d\pi$ (Ru^{III}). Ocorre também o deslocamento da banda em 273 para 282 nm, com o aumento da absorbância em 305 nm. Na redução do complexo observa-se a diminuição das bandas na região do UV, sendo a banda em 273 nm, atribuída ao ligante Clphen, a que sofre o maior efeito. Comportamento similar foi observado para o respectivo complexo binuclear derivado do ligante bpy.

Figura 61: Mudanças espectroeletrônicas durante a oxidação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ em solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em DMF.

No voltamograma cíclico do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ mostrado na figura 62, é possível observar dois processos redox na região anódica, um em $E_{1/2} = +0,96 \text{ V}$ e outro em $E_{1/2} = +1,21 \text{ V}$, atribuídos aos processos $(\text{Ru}^{\text{II}}-\text{OH}_2)_2/(\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2)_2$ e $(\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2)_2/(\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O})_2$, respectivamente. Esta atribuição é suportada principalmente pelo segundo processo redox ter um potencial redox elevado semelhante ao observado para o complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$. Além disso, é possível notar dois processos em $+0,32 \text{ V}$ e $-0,23 \text{ V}$ que foram atribuídos às espécies geradas pela oxidação do solvente pela espécie binuclear de alta valência $(\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O})_2$.¹²⁸ Quando a varredura é realizada primeiro no sentido catódico essas ondas não aparecem, comprovando que se tratam de espécies gerados na varredura anódica. O processo na região catódica em $E_{1/2} = -1,16 \text{ V}$ foi atribuído a primeira redução do ligante Clphen.

Figura 62: Voltamograma cíclico de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ em uma solução de TBAClO_4 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em DMF, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A eletropolimerização a partir de solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ em DMF, foi realizado varrendo-se os potenciais na faixa de 0,0 a -1,3 V a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Os voltamogramas obtidos após 50 varreduras, durante o processo de eletropolimerização, são mostrados na figura 63. No primeiro voltamograma mostrado em vermelho, é possível visualizar o processo redox atribuído a redução monoeletrônica dos ligantes Clphen. Na segunda varredura (linha preta) nota-se a presença de um novo processo catódico em -0,61 V atribuído a espécie polimérica adsorvida no eletrodo. Nas varreduras subsequentes observa-se o aumento da corrente catódica em -0,61 V e -0,79 V, e o aumento das correspondentes ondas anódicas em -0,36 V e -0,70 V respectivamente. O aumento de corrente na região catódica e anódica é coerente com o crescimento de filmes eletroquimicamente ativos na superfície do eletrodo.

Figura 63: Voltamogramas cíclicos sucessivos mostrando o crescimento de filme eletroquimicamente ativo sobre eletrodo de Pt a partir de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ em uma solução de DMF com TBAClO_4 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A formação de filme ocorre por via redutiva. Após a redução do ligante Clphen há a eliminação de íons cloreto e consequente formação da espécie phen radicalar, que ao reagir com outra espécie radicalar forma o dímero conectado por uma ligação C-C.^{117,129} Como o complexo binuclear possui dois ligantes Clphen, ele pode se acoplar com moléculas vizinhas gerando cadeias poliméricas que se depositam na superfície do eletrodo. O mecanismo de crescimento do filme é apresentado na figura 64, e o esquema mostrando o crescimento da cadeia polimérica é mostrada na figura 65

Figura 64: Mecanismo de eletropolimerização por meio do ligante 5-cloro-1,10-fenantrolina presente na esfera de coordenação do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$.

Figura 65: Esquema mostrando estrutura de uma cadeia polimérica que pode ser obtida na eletropolimerização do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{Clphen})(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$.

A obtenção de filmes por eletropolimerização em solução é um processo relativamente demorado e pouco eficiente, pois necessita de muitas varreduras para a deposição de uma quantidade significativa de material na superfície do eletrodo. Além disso, os fragmentos recém depositados podem ser solubilizados e lixiviados do filme. Araki e colaboradores¹¹⁷ demonstraram uma maneira muito simples e elegante de contornar essas dificuldades. A estratégia consiste na preparação de um pré-filme molecular na superfície do eletrodo pela evaporação do solvente após transferência de um dado volume da solução do monômero. Em seguida, é realizada a eletropolimerização do filme molecular em um solvente em que o

monômero não seja solúvel. Desta forma, pode-se assegurar uma elevada concentração do monômero na superfície do eletrodo com moléculas adequadamente orientadas para gerar uma estrutura compacta e altamente reticulada. Assim, estas condições aumentam a eficiência do processo de eletropolimerização, que ocorre em uma ou duas varreduras formando filmes compacto, aderentes e estáveis na superfície do eletrodo.

Assim, 30 μL de uma solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ em acetona foram transferidos para a superfície do eletrodo em três alíquotas de 10 μL . As alíquotas subsequentes foram transferidas para a superfície do eletrodo somente depois da evaporação do solvente levando a formação de um filme mais espesso. O eletrodo foi então transferido para a cela eletroquímica contendo uma solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Li}(\text{TfO})$ em $\text{pH}=7,0$ ($0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de tampão Britton-Robinson) e duas varreduras catódica foram realizadas, como pode ser visto na figura 66. Na primeira varredura nota-se um aumento da corrente na região de $-1,10 \text{ V}$ que é atribuída a redução do ligante Clphen . Na segunda varredura não há corrente nesta região, indicando que todo ligante Clphen foi eletropolimerizado. Então, o eletrodo foi lavado com água e também com acetona. É importante mencionar que não houve solubilização do filme pelo contato com a acetona, o que mais uma vez confirma o sucesso da reação de eletropolimerização do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$.

Figura 66: Voltamogramas cíclicos mostrando a eletropolimerização do pré-filme do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ sobre eletrodo de carbono vítreo em solução aquosa $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Li}(\text{TfO})$, $\text{pH}=7,0$; $\nu=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A morfologia do filme de poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]$ preparado sobre FTO (óxido de estanho dopado com flúor) antes e após a etapa de eletropolimerização foi caracterizada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). O filme formado pela evaporação de uma solução $1,0\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do monômero em acetona recobriu homogeneamente toda a área analisada (figura 67 A e C). Um outro eletrodo com filme eletropolimerizado após duas varreduras catódicas, lavado com água e acetona e seco em dessecador com agente secante, também foi analisado por AFM e o resultado é mostrado nas figuras 67 B e D onde é possível observar uma melhor delimitação dos grãos gerando ilhas com limites bem definidos, resultando em um aumento da rugosidade quando comparado ao filme formado por *drop-casting*.

Figura 67: Microscopia de força atômica de filme do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ obtido por drop-casting (A e C) e após subsequentemente eletropolimerização em meio aquoso (B e D).

O voltamograma cíclico dos eletrodos modificados em água em $\text{pH} = 7,0$ é mostrado na figura 68, onde é possível observar apenas um único processo em $E_{1/2} = + 0.97 \text{ V}$. As corrente de pico catódico e anódico são funções lineares da velocidade de varredura na faixa de 30 a 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (figura 68) como esperado para espécies eletroquimicamente ativas imobilizadas na superfície do eletrodo. Nenhum outro processo redox foi observado mesmo estendendo-se a varredura até 1,9 V. Isso pode ser decorrente do fato dos potenciais redox referentes aos pares $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ serem próximos, sendo a separação insuficiente para resolver os dois processos redox. Outra possibilidade é que a espécie Ru^{III} é termodinamicamente instável sofrendo desproporcionamento para Ru^{II} e Ru^{IV} .²²

Figura 68: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de CV modificado com filme de poli-[Ru₂(H₂O)₂(phen)₂(tpy₂ph)] em função da velocidade de varredura (30 (a), 50 (b), 80 (c), 100 (d), 120 (e), 150 (f), 180 (g) e 200 (f) mV·s⁻¹, em pH= 7,0 (acima); e gráfico de *i*_{pa} e *i*_{pc} em função da velocidade de varredura (abaixo).

Os espectros dos filmes de [Ru₂(H₂O)₂(Clphen)₂(tpy₂ph)](TfO)₄ obtidos por drop-casting e após eletropolimerização são mostrados na figura 69. Ambos exibem uma banda na região do visível atribuída a transições MLCT. Como o filme foi gerado sobre FTO, este absorve fortemente na região do UV impedindo a observação das transições eletrônicas internas dos ligante. Os resultados dos experimentos de espectroeletroquímica do filme

eletropolimerizado, são mostrados na figura 70. Aplicando-se um potencial de +1,37 V, suficiente para a oxidação dos complexos de rutênio(II), nota-se o desaparecimento da banda MLCT. Todavia, é importante ressaltar que essa banda desapareceu apenas quando foi aplicado um potencial suficientemente alto para gerar a espécie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ em solução. Este resultado contrasta com o obtido para o composto análogo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$ (fig.51) onde nota-se o desaparecimento da banda MLCT a partir do potencial de formação da espécie Ru^{III} .

Figura 69: Espectros eletrônicos dos filmes de $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ obtidos por drop-casting e após sua eletropolimerização em solução aquosa, KNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 7,0.

Figura 70: Mudanças espectrais observadas durante a oxidação do filme de poli-[$\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ na faixa de +0,77 a +1,37 V, em solução $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ pH 2,2.

Em outras palavras, os espectros UV-vis claramente indicaram a presença da espécie $(\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2)_2$, mas este somente é oxidado após a aplicação de um potencial de +1,37 V, bem acima do potencial do processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{OH}_2)$. A falta de um segundo processo no voltamograma do filme referente ao processo $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ e a presença da espécie $(\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2)_2$ pode ser explicada em função de uma possível reação de desproporcionamento da espécie $(\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH})_2$. Assim, o único processo redox observado no filme de *poli*-[$\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ foi atribuído a reação PCET $(\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2)_2/(\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O})_2$ envolvendo $2e^-$ e 2H^+ , sem passagem pelo estado de oxidação Ru^{III} . Um outro fator que corrobora essa hipótese é o aparecimento de uma onda de oxidação eletrocatalítica de álcool benzílico (fig. 73) indicando a formação da espécie $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ uma vez que a espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}$ não apresenta atividade eletrocatalítica para oxidação do referido álcool.¹³⁰⁻¹³⁴

Em polipiridinas de rutênio os ligantes exercem um papel fundamental, influenciam as propriedades espectroscópicas bem como as eletroquímicas do complexo. Por exemplo, ligantes que possuem grupos doadores eletrônicos como metil, amino, metoxi, etc diminuem o

potencial do processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}$, enquanto grupos receptores de elétrons como halogênios, nitro, ácido carboxílico estabilizam a espécie no estado de oxidação II aumentando o potencial redox.^{135,136} No estado de oxidação II o fator preponderante é a retrodoação do íon Ru $d(\pi)$ para os orbitais $\pi^*(L)$ dos ligantes. Por outro lado, o comportamento dos complexos nos estados de oxidação III e IV é dominado pelas interações de transferência de carga dos orbitais π do ligante hidroxilo ou oxo (O) para os orbitais $d(\pi)\text{Ru}$ do íon metálico. Assim, a substituição ou mudanças na estrutura dos ligantes acaba influenciando fortemente as propriedades dos complexos no estado de oxidação II.¹³⁶ Desta forma, é possível que as espécies nos estados de oxidação II e IV sejam fortemente estabilizados tornando a espécie no estado de oxidação III termodinamicamente instável e susceptível a reação de desproporcionamento.^{136,137} Este fato é observado no compostos $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpz ou bpm})(\text{tpy})]^{2+}$, de modo que os voltamogramas cíclicos desses complexos apresentam um processo redox bi-eletrônico dependente de pH na região anódica atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2 \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.^{22,68,138} Desta maneira, a proximidade dos centros metálicos conectados por pontes phen-phen pode levar ao aumento das repulsões eletrostática e do potencial de oxidação desestabilizando a espécie no estado de oxidação III, que passa a sofrer reações de desproporcionamento como proposto na figura 71.

Figura 71: Esquema mostrando o mecanismo de desproporcionamento proposto para explicar a ausência da onda referente ao processo redox $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{OH}_2)]_2$ nos filmes de poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$.

5.4. Propriedades Eletrocatalíticas do filme de poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]$

No voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]$ pode-se notar a onda voltamétrica referente a reação PCET $[\text{Ru}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+} \rightarrow [\text{Ru}_2^{\text{IV}}(\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$. Como mencionado anteriormente não há presença de outro processo redox na faixa de potencial entre +1,1 e +1,6 V, mas há aumento de corrente a partir de 1,4 V atribuído a oxidação tetraeletrônica da água a oxigênio. Assim como mencionado anteriormente, a oxidação de água é regida pelo ataque nucleofílico da água (WNA) a espécie $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ presente no filme.

Figura 72: Voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 1,0, $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (esquerda) e curva de corrente vs tempo mostrando a atividade catalítica do eletrodo modificado para eletrólise de água em +1,8 V, pH 1,0 (direita).

Os valores de TON e TOF foram determinados utilizando o mesmo procedimento empregado para os complexos $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$ e $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$, e encontram-se na tabela 6. É possível observar que a eletropolimerização e imobilização do complexo na superfície do eletrodo resultou em um aumento no TON. Também é possível observar que houve uma pequena diminuição no valor de TOF quando comparado com o complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$.

Tabela 6: Parâmetros das reações eletrocatalíticas de oxidação da água a oxigênio utilizando os complexos de rutênio polipiridinas mono e binucleares desta tese.

<i>Composto</i>	<i>TOF (s^{-1})</i>	<i>TON</i>
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})]^{2+}$	0,32	72
$[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]^{4+}$	0,97	227
<i>poli-$[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]$</i>	0,80	246

O filme de poli-[Ru₂(H₂O)₂(phen)₂(tpy₂ph)] também foi testado frente a oxidação de substratos orgânicos que podem ser oxidados utilizando-se a espécie Ru^{IV}=O ao invés da espécie mais energética Ru^V=O. As moléculas orgânicas podem ser utilizadas como fontes de elétrons e de prótons da mesma maneira que a água para a produção de H₂ via fotossíntese artificial.¹³⁹⁻¹⁴²

A substância utilizada como modelo foi o álcool benzílico (BnOH). O voltamograma do eletrodo modificado com filme de poli-[Ru₂(H₂O)₂(phen)₂(tpy₂ph)] na ausência e na presença de BnOH obtido em pH= 9,0 é mostrado na figura 73, esta reação de oxidação tem-se mostrado mais eficiente em pH básico.¹³¹ Nota-se que a corrente de pico anódico em torno de +0.98 V aumenta em função da concentração de BnOH confirmando a atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado. Os voltamogramas do eletrodo modificado na presença de 10 mmols de BnOH em várias velocidades de varredura, e a dependência da corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura, são mostrados na figura 74. Pode-se observar que o processo de oxidação de BnOH é um processo controlado por difusão pois a corrente de pico é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura.¹¹⁰ Este comportamento é esperado pois a corrente eletrocatalítica depende da difusão do substrato a superfície do eletrodo.

Figura 73: Voltamogramas cíclicos do filme de poli-[Ru₂(H₂O)₂(phen)₂(tpy₂ph)] em eletrodo de carbono vítreo na ausência (a) e na presença de (b) 3,0 , (c) 5,0, (d) 7,0 e (e) 10,0x10⁻³ mol·L⁻¹ de uma solução aquosa de BnOH em 0,10 mol·L⁻¹ KNO₃ pH= 9,0 e ν = 50 mV s⁻¹.

Figura 74: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de poli-[Ru₂(H₂O)₂(phen)₂(tpy₂ph)] em solução aquosa pH 9,0 em função da velocidade de varredura: (a) 50, (b) 80, (c) 100, (d) 120 e (e) 150 mV·s⁻¹ (esquerda); e gráfico de i_{pa} em função de $\nu^{1/2}$.

A k_{cat} para o filme de poli-[Ru₂(H₂O)₂(phen)₂(tpy₂ph)] pode ser calculada de uma maneira muito elegante através da metodologia desenvolvida por Meyer,¹³¹ utilizando as leis de velocidades da reação (eq 27) combinada com a equação de Randles-Sevcik e a equação que descreve a corrente catalítica (equação 28). Essas duas equações podem ser combinada gerando a equação 29.

$$\text{Velocidade da reação} = k_{\text{cat}} [\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}] = k_{\text{RuIV}} [\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}][\text{BnOH}] \quad (27)$$

$$i_{\text{cat}}/i_p = [(RT)^{1/2}]/[0,446 (nFv)^{1/2}] (k_{\text{cat}})^{1/2} \quad (28)$$

$$i_{\text{cat}}/i_p = [(RT)^{1/2}]/[0,446 (nFv)^{1/2}] k_{\text{RuIV}}^{1/2} [\text{BnOH}]^{1/2} \quad (29)$$

Onde: i_{cat} é a corrente eletrocatalítica na presença de BnOH, i_p é a corrente do eletrodo modificado na ausência de BnOH, R é a constante dos gases, T é a temperatura em K, n é o número de elétrons envolvidos na oxidação do substrato (no caso $n=2$ devido a produção de benzaldeído),¹³¹ v é a velocidade de varredura, k_{RuIV} é a constante de velocidade de oxidação do álcool benzílico pela espécie ativa Ru^{IV} e $[\text{BnOH}]$ é a concentração de álcool benzílico. Assim k_{RuIV} pode ser obtido pelo coeficiente angular do gráfico de i_{cat}/i_p versus a concentração de $[\text{BnOH}]^{1/2}$ mostrado na figura 75.

Figura 75: Gráfico de i_{cat}/i_f em +0,98 V em função de $[\text{BnOH}]^{1/2}$.

O eletrodo de carbono vítreo modificado com poli- $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})]$ apresentou $k_{\text{RuIV}} = 14,70 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, um valor muito bom quanto aos determinados para catalisadores de rutênio similares ($2,43 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{O})(\text{py})(\text{bpy})]^{2+}$, $16 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para $[\text{Ru}(\text{O})(\text{bpy})(\text{Mebimpy})]^{2+}$), em condições semelhante.¹³¹

Uma solução $10,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de BnOH em solução aquosa pH 9,0 foi eletrolisada por 600 s utilizando-se um eletrodo modificado com poli-[$\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})$]. Os produtos de reação foram monitorados por cromatografia gasosa mostrando apenas benzaldeído como produto da eletrólise, além do substrato BnOH. O mecanismo de oxidação de BnOH pelo filme polimérico possivelmente segue um mecanismo similar à da maioria dos complexos polipiridínicos de rutênio, ou seja a transferência acoplada de hidreto-próton do substrato orgânico para o grupo oxorutênio de alta valência e uma base.^{131,143} Mais precisamente, o hidreto é transferido do grupo metino em posição α -hidroxi para o grupo $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, e o próton do grupo hidroxila é subsequentemente transferido para a base (HPO_4^{2-}). Este mecanismo é suportado pelo elevado efeito isotópico cinético (KIE, que é a relação entre as constantes de velocidade da reação da espécie contendo hidrogênio e deutério, $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) entre as espécies $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{OH}$ utilizando compostos similares como o $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ como catalisador¹⁴⁴

Figura 76: Mecanismo de formação de benzaldeído catalisada pelos sítios de $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ eletroquimicamente geradas no filme de poli-[$\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})$]⁴⁺ em pH 9,0.

6. Conclusões

Os ligantes polipiridínicos tridentados phtpy, tpy₂ph, bem como os complexos [RuCl(bpy)(phtpy)](PF₆), [Ru(H₂O)(bpy)(phtpy)](PF₆), [Ru₂Cl₂(bpy)₂(phtpy)₂](PF₆)₂, [Ru₂(H₂O)₂(bpy)₂(phtpy)₂](PF₆)₂ foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas espectroscópicas e eletroquímica.

Os ligantes apresentaram estruturas condizentes com as propostas e bandas de absorção características na região do UV, referentes as transições $n \rightarrow \pi$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Os complexos apresentaram além das bandas referentes as transições internas dos ligantes, uma banda MLCT típica do complexo de rutênio(II) na região do visível, que sofre deslocamento hipsocrômico na troca do ligante Cl⁻ por H₂O. Os aqua complexos apresentaram equilíbrio ácido-base característico que foram atribuídos a desprotonação da molécula de água coordenada, tanto no estado de oxidação II como III.

Os aqua complexos podem ser oxidados as respectivas espécies de alto estado de oxidação (IV, V) através de reações PCET. As espécies nos estados III e IV são estáveis em solução aquosa, e foram caracterizados espectroeletroquimicamente. A espécie contendo o íon rutênio no estado de oxidação V não é estável em solução aquosa, e promove a reação de oxidação da água.

Os dois aqua complexos são precursores das espécies ativas de alta valência capazes de oxidar a água a oxigênio molecular. O mecanismo de oxidação da água ocorre pelo mecanismo de ataque nucleofílico da molécula de água a espécie [Ru^V=O]³⁺. O complexo [Ru₂(H₂O)₂(bpy)₂(tpy₂ph)](PF₆)₄ apresentou atividade catalítica 3 vezes maior que o análogo mononuclear. Assim, foi demonstrado as vantagens de se ter catalisadores com mais de um sítio metálico, chamando a atenção sobre a importância dos efeitos sinérgicos em complexos bi e multinucleares para o desenvolvimento de novos catalisadores para oxidação da água.

As espécies $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})(\text{TfO})_2]$, $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_4$ foram sintetizadas e caracterizadas por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Estes compostos apresentaram bandas de absorção na região do UV, referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes, além de uma banda de absorção no visível atribuído a transições MLCT, que sofre deslocamento hipsocrômico quando o ligante Cl^- é substituído por H_2O .

Os complexos binucleares contendo o ligante Clphen são eletropolimerizáveis redutivamente. Assim, foram preparados eletrodos de carbono vítreo modificados pela reação de eletropolimerização do complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{TfO})_2$ a partir da solução em DMF. Um método mais efetivo foi a eletropolimerização de filme molecular previamente preparado por drop-casting em solução aquosa. Espécies de alta valência (IV, V) foram gerados nos filmes através de reações PCET. Evidências mostram que a espécie no estado redox III não é estável no filme sofrendo desproporcionamento para as espécies II e IV mais estáveis, que foram caracterizados espectroeletroquimicamente. Os resultados de reações eletrocatalíticas indicam que a espécie no estado de oxidação V é a espécie eletrocataliticamente ativa responsável pela reação de oxidação da água a oxigênio molecular. Além disso, esses eletrodos modificados apresentaram atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, com $k_{\text{RuIV}} = 14,70 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os resultados discutidos acima confirmam os efeitos sinérgicos entre os dois centros de rutênio aumentando a atividade catalítica/eletrocatalítica para reações de oxidação multieletrônica, particularmente a oxidação tetraeletrônica da água a oxigênio e a oxidação de álcoois a aldeídos.

7. Referências

- (1) James, S. R.; Dennell, R. W.; Gilbert, A. S.; Lewis, H. T.; Gowlett, J. A. J.; Lynch, T. F.; McGrew, W. C.; Peters, C. R.; Pope, G. G.; Stahl, A. B. *Current Anthropology* **1989**, *30*, 1-26.
- (2) Roebroeks, W.; Villa, P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 5209-5214.
- (3) Wrangham, R.; Conklin-Brittain, N. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology* **2003**, *136*, 35-46.
- (4) Carmody, R. N.; Wrangham, R. W. *Journal of Human Evolution* **2009**, *57*, 379-391.
- (5) Wobber, V.; Hare, B.; Wrangham, R. *Journal of Human Evolution* **2008**, *55*, 340-348.
- (6) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 15729-15735.
- (7) Esswein, A. J.; Nocera, D. G. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4022-4047.
- (8) Dempsey, J. L.; Esswein, A. J.; Manke, D. R.; Rosenthal, J.; Soper, J. D.; Nocera, D. G. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6879-6892.
- (9) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6474-6502.
- (10) Nozik, A. J.; Miller, J. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6443-6445.
- (11) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58.
- (12) Hambourger, M.; Moore, G. F.; Kramer, D. M.; Gust, D.; Moore, A. L.; Moore, T. A. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 25-35.
- (13) Swierk, J. R.; Mallouk, T. E. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2357-2387.
- (14) Kanan, M. W.; Surendranath, Y.; Nocera, D. G. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 109-114.
- (15) Nocera, D. G. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 387-390.
- (16) Nocera, D. G. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10001-10017.
- (17) Nocera, D. G. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*, 767-776.
- (18) Armaroli, N.; Balzani, V. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 21-36.
- (19) Armaroli, N.; Balzani, V. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3193-3222.
- (20) Barber, J. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 185-196.
- (21) Alstrum-Acevedo, J. H.; Brennaman, M. K.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6802-6827.
- (22) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Patrocinio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1954-1965.
- (23) Grätzel, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6841-6851.

- (24) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6595-6663.
- (25) Anderson, P. A.; Strouse, G. F.; Treadway, J. A.; Keene, F. R.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 3863-3864.
- (26) Anderson, P. A.; Richard Keene, F.; Meyer, T. J.; Moss, J. A.; Strouse, G. F.; Treadway, J. A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 3820-3831.
- (27) Ashford, D. L.; Glasson, C. R. K.; Norris, M. R.; Concepcion, J. J.; Keinan, S.; Brennaman, M. K.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 5637-5646.
- (28) Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 993-1019.
- (29) Vos, J. G.; Kelly, J. M. *Dalton Transactions* **2006**, 4869.
- (30) Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2456-2469.
- (31) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (32) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269-277.
- (33) Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1455-1468.
- (34) Kutal, C. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 882.
- (35) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5284-5304.
- (36) Magnuson, A.; Anderlund, M.; Johansson, O.; Lindblad, P.; Lomoth, R.; Polivka, T.; Ott, S.; Stensjö, K.; Styring, S.; Sundström, V.; Hammarström, L. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1899-1909.
- (37) Siegbahn, P. E. M. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1871-1880.
- (38) Liu, F.; Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Cardolaccia, T.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1727-1752.
- (39) Araki, K.; Toma, H. In *N4-Macrocyclic Metal Complexes*; Zagal, J., Bedioui, F., Dodelet, J.-P., Eds.; Springer New York, 2006; pp 255-314.
- (40) Toma, H. E.; Araki, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *196*, 307-329.
- (41) Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 396-398.
- (42) Nogueira, A. F.; Toma, S. H.; Vidotti, M.; Formiga, A. L. B.; Cordoba de Torresi, S. I.; Toma, H. E. *New Journal of Chemistry* **2005**, *29*, 320-324.
- (43) Winnischofer, H.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; Nogueira, A. F. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, *4*, 359-366.

- (44) Furtado, L. F. O.; Alexiou, A. D. P.; Gonçalves, L.; Toma, H. E.; Araki, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3143-3146.
- (45) Formiga, A. L. B.; Nogueira, A. F.; Araki, K.; Toma, H. E. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 1167-1174.
- (46) Parussulo, A. L. A.; Bonacin, J. A.; Toma, S. H.; Araki, K.; Toma, H. E. *Langmuir* **2009**, *25*, 11269-11271.
- (47) Parussulo, A. L. A.; Huila, M. F. G.; Araki, K.; Toma, H. E. *Langmuir* **2011**, *27*, 9094-9099.
- (48) de Paula, L. R.; Parussulo, A. L. A.; Araki, K.; Toma, H. E. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *156*, 325-331.
- (49) Parussulo, A. L. A.; Iglesias, B. A.; Toma, H. E.; Araki, K. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6939-6941.
- (50) Guimaraes, R. R.; Parussulo, A. L. A.; Toma, H. E.; Araki, K. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *404*, 23-28.
- (51) Rocha, M. A.; Anaissi, F. J.; Toma, H. E.; Araki, K.; Winnischofer, H. *Materials Research Bulletin* **2009**, *44*, 970-976.
- (52) Rocha, M. A.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Anaissi, F. J.; Toma, H. E. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *11*, 3985-3996.
- (53) Martins, P. R.; Araújo Parussulo, A. L.; Toma, S. H.; Rocha, M. A.; Toma, H. E.; Araki, K. *Journal of Power Sources* **2012**, *218*, 1-4.
- (54) Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 5004-5064.
- (55) Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 4016-4093.
- (56) Gagliardi, C. J.; Vannucci, A. K.; Concepcion, J. J.; Chen, Z.; Meyer, T. J. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7704-7717.
- (57) Warren, J. J.; Tronic, T. A.; Mayer, J. M. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6961-7001.
- (58) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, PR1-PR40.
- (59) Slattery, S. J.; Blaho, J. K.; Lehn, J.; Goldsby, K. A. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *174*, 391-416.
- (60) Kärkäs, M. D.; Verho, O.; Johnston, E. V.; Åkermark, B. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 11863-12001.
- (61) Wasylenko, D. J.; Palmer, R. D.; Berlinguette, C. P. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 218-227.
- (62) Kikuchi, T.; Tanaka, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 607-618.
- (63) Limburg, B.; Bouwman, E.; Bonnet, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 1451-1467.

- (64) Romero, I.; Rodríguez, M.; Sens, C.; Mola, J.; Rao Kollipara, M.; Francàs, L.; Mas-Marza, E.; Escriche, L.; Llobet, A. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1824-1834.
- (65) Liu, X.; Wang, F. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 1115-1136.
- (66) Wada, T.; Tsuge, K.; Tanaka, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 1479-1482.
- (67) Cao, R.; Lai, W.; Du, P. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8134-8157.
- (68) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16462-16463.
- (69) Concepcion, J. J.; Tsai, M.-K.; Muckerman, J. T.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1545-1557.
- (70) Duan, L.; Araujo, C. M.; Ahlquist, M. S. G.; Sun, L. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 15584-15588.
- (71) Wang, L.; Duan, L.; Wang, Y.; Ahlquist, M. S. G.; Sun, L. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 12947-12950.
- (72) Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *590*, 111-119.
- (73) Britton, H. T. S.; Robinson, R. A. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1931**, 1456-1462.
- (74) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- (75) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (76) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623-11627.
- (77) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*, 866-872.

- (78) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 650-654.
- (79) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *Journal of Computational Chemistry* **1983**, 4, 294-301.
- (80) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 4439-4449.
- (81) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 109, 8218-8224.
- (82) Schubert, U. S.; Winter, A.; Newkome, G. R., 2011.
- (83) Hanan, G. S.; Wang, J. *Synlett* **2005**, 1251-1254.
- (84) Wang, J.; Hanan, G. S. *Synlett* **2005**, 2005, 1251-1254.
- (85) Bonacin, J. A. In *Sistemas supramoleculares e nanodispositivos baseados em complexos terpiridínicos. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.*, 2007.
- (86) Eryazici, I.; Newkome, G. R. *New Journal of Chemistry* **2009**, 33, 345-357.
- (87) Newkome, G. R.; Cho, T. J.; Moorefield, C. N.; Cush, R.; Russo, P. S.; Godínez, L. A.; Saunders, M. J.; Mohapatra, P. *Chemistry – A European Journal* **2002**, 8, 2946-2954.
- (88) Vaduvescu, S.; Potvin, P. G. *Acta Crystallographica Section E* **2003**, 59, o483-o484.
- (89) Vaduvescu, S.; Potvin, Pierre G. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2004, 1763-1769.
- (90) Smith, C. B.; Raston, C. L.; Sobolev, A. N. *Green Chemistry* **2005**, 7, 650-654.
- (91) Winter, A.; van den Berg, A. M. J.; Hoogenboom, R.; Kickelbick, G.; Schubert, U. S. *Synthesis* **2007**, 2007, 0642-0642.
- (92) Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 1404-1407.
- (93) Concepcion, J. J.; Jurss, J. W.; Norris, M. R.; Chen, Z.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 1277-1279.
- (94) Ware, D. C.; Lay, P. A.; Taube, H.; Chou, M. H.; Creutz, C. In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; pp 299-306.
- (95) Rasmussen, S. C.; Ronco, S. E.; Mlsna, D. A.; Billadeau, M. A.; Pennington, W. T.; Kolis, J. W.; Petersen, J. D. *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 821-829.
- (96) Nikolaou, S.; Uemi, M.; Toma, H. E. *Spectroscopy Letters* **2001**, 34, 267-277.
- (97) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Koivisto, B. D.; Henderson, M. A.; Berlinguette, C. P. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 2202-2209.
- (98) Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, 1409-1418.

- (99) Metcalfe, C.; Spey, S.; Adams, H.; Thomas, J. A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 4732-4739.
- (100) Jakubikova, E.; Chen, W.; Dattelbaum, D. M.; Rein, F. N.; Rocha, R. C.; Martin, R. L.; Batista, E. R. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 10720-10725.
- (101) Carlson, C. N.; Scott, B. L.; Martin, R. L.; Thompson, J. D.; Morris, D. E.; John, K. D. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5013-5022.
- (102) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Koivisto, B. D.; Berlinguette, C. P. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 3135-3142.
- (103) Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 1845-1851.
- (104) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 8140-8160.
- (105) Previdello, B. A. F.; Carvalho, F. R. d.; Tessaro, A. L.; Souza, V. R. d.; Hioka, N. *Química Nova* **2006**, *29*, 600-606.
- (106) Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 3601-3603.
- (107) Lin, X.; Hu, X.; Concepcion, J. J.; Chen, Z.; Liu, S.; Meyer, T. J.; Yang, W. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 15669-15672.
- (108) Wasylenko, D. J.; Ganesamoorthy, C.; Henderson, M. A.; Koivisto, B. D.; Osthoff, H. D.; Berlinguette, C. P. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 16094-16106.
- (109) López, I.; Ertem, M. Z.; Maji, S.; Benet-Buchholz, J.; Keidel, A.; Kuhlmann, U.; Hildebrandt, P.; Cramer, C. J.; Batista, V. S.; Llobet, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 205-209.
- (110) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2000.
- (111) Neudeck, S.; Maji, S.; López, I.; Meyer, S.; Meyer, F.; Llobet, A. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 24-27.
- (112) Xu, Y.; Fischer, A.; Duan, L.; Tong, L.; Gabrielsson, E.; Åkermark, B.; Sun, L. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8934-8937.
- (113) Romain, S.; Vigar, L.; Llobet, A. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1944-1953.
- (114) Sala, X.; Maji, S.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Escriche, L.; Llobet, A. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 504-516.
- (115) Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 7501-7519.
- (116) Pereira, A. C.; Santos, A. d. S.; Kubota, L. T. *Química Nova* **2002**, *25*, 1012-1021.

- (117) Winnischofer, H.; de Souza Lima, S.; Araki, K.; Toma, H. E. *Analytica Chimica Acta* **2003**, 480, 97-107.
- (118) Mayer, I.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K. *Electrochimica Acta* **2006**, 52, 263-271.
- (119) Mayer, I.; Nunes, G. S.; Toma, H. E.; Araki, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 850-856.
- (120) Mayer, I.; Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; Toma, H. E.; Araki, K. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, 418-425.
- (121) Harrison, D. P.; Lapides, A. M.; Binstead, R. A.; Concepcion, J. J.; Méndez, M. A.; Torelli, D. A.; Templeton, J. L.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 4747-4749.
- (122) Potts, K. T.; Usifer, D. A.; Guadalupe, A.; Abruna, H. D. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 3961-3967.
- (123) Cheung, K.-C.; Guo, P.; So, M.-H.; Zhou, Z.-Y.; Lee, L. Y. S.; Wong, K.-Y. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, 6468-6475.
- (124) Hjelm, J.; Handel, R. W.; Hagfeldt, A.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Forster, R. J. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 1073-1081.
- (125) Abruña, H. D. *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, 86, 135-189.
- (126) Bonnet, S.; Collin, J.-P.; Gruber, N.; Sauvage, J.-P.; Schofield, E. R. *Dalton Transactions* **2003**, 4654-4662.
- (127) Bossert, J.; Daniel, C. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 2493-2503.
- (128) Kuwabara, I. H.; Comninos, F. C. M.; Pardini, V. L.; Viertler, H.; Toma, H. E. *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 2401-2406.
- (129) Fussa-Rydel, O.; Zhang, H. T.; Hupp, J. T.; Leidner, C. R. *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, 1533-1537.
- (130) Vannucci, A. K.; Hull, J. F.; Chen, Z.; Binstead, R. A.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 3972-3975.
- (131) Paul, A.; Hull, J. F.; Norris, M. R.; Chen, Z.; Ess, D. H.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 1167-1169.
- (132) Thompson, M. S.; De Giovani, W. F.; Moyer, B. A.; Meyer, T. J. *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, 49, 4972-4977.
- (133) Navarro, M.; De Giovani, W. F.; Romero, J. R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, 135, 249-256.
- (134) Geneste, F.; Moinet, C. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 594, 105-110.
- (135) Llobet, A. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 221, 125-131.
- (136) Dovletoglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 4120-4127.

- (137) Masllorens, E.; Rodríguez, M.; Romero, I.; Roglans, A.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J.; Poyatos, M.; Llobet, A. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5306-5307.
- (138) Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 1836-1843.
- (139) Gallagher, L. A.; Serron, S. A.; Wen, X.; Hornstein, B. J.; Dattelbaum, D. M.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2089-2097.
- (140) Song, W.; Glasson, C. R. K.; Luo, H.; Hanson, K.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 1808-1813.
- (141) Song, W.; Ito, A.; Binstead, R. A.; Hanson, K.; Luo, H.; Brennaman, M. K.; Concepcion, J. J.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11587-11594.
- (142) Song, W.; Vannucci, A. K.; Farnum, B. H.; Lapidés, A. M.; Brennaman, M. K.; Kalanyan, B.; Alibabaei, L.; Concepcion, J. J.; Losego, M. D.; Parsons, G. N.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9773-9779.
- (143) Ess, D. H.; Schauer, C. K.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 16318-16320.
- (144) Roecker, L.; Meyer, T. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 746-754.

8. Anexos

Figura A1: Espectro COSY do ligante phtpy em solução de CDCl_3 .

Figura A2: Espectro COSY do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)$ em solução de $\text{DMSO-}d_6$.

Figura A3: Espectro de COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$ em solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{acetona-}d_6$ 7:3 v/v.

Figura A4: Espectro COSY do ligante tpy₂ph em solução de CDCl₃.

Figura A5: Espectro COSY do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_2$ em solução de $\text{DMSO-}d_6$.

Figura A6: Espectro de COSY do complexo $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$ em solução de D_2O :acetona- d_6 7:3 v/v.

Figura A7: Voltamograma de onda quadrada de solução aquosa pH= 1,0 do aqua complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$.

Figura A8: Mudanças espectrais registrados durante a determinação espectrofotométrica do pKa do aqua complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{phtpy})](\text{PF}_6)_2$; e correspondente gráfico de Henderson-Hasselbalch.

Figura A9: Mudanças espectrais registrados durante a determinação espectrofotométrica do pKa do aqua complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2(\text{tpy}_2\text{ph})](\text{PF}_6)_4$; e correspondente gráfico de Henderson-Hasselbalch.

Figura A10: Voltamograma cíclico de solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{clphen})_2(\text{tpy}_2\text{ph})(\text{TfO})_2]$ em DMF.

Figura A11: Voltamograma de pulso diferencial de solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo binuclear $[Ru_2Cl_2(clphen)_2(tpy_2ph)(TfO)_2]$ em DMF.

Súmula Curricular

Tiago Araújo Matias

Data de Nascimento: 12/11/1987.

Naturalidade: Borrazópolis-PR.

EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo, São Paulo - Brasil

Doutorando em Química

2011- Atual

Universidade Estadual de Maringá, Paraná - Brasil

Mestrado em Química

2009 - 2011

Universidade Estadual de Maringá, Paraná - Brasil

Bacharelado em Química

2005 - 2008

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E INTELECTUAL.

- Esther E. Aranda, **Tiago A. Matias**, Koiti Araki, Carolina P. Luz, Fábio L. N. Marques, Ana M. C. Ferreira. “Compostos Antimurais, Processo de Produção de Compostos Antimurais e Uso.” **(2015)** Patente. Número do registro: BR10201500104, data de depósito: 16/01/2015, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- Eduardo Alves, Bernardo A. Iglesias, Daiana K. Deda, Alexandre Budu, **Tiago A. Matias**, Vânia B. Bueno, Fernando V. Maluf, Rafael V.C. Guido, Glaucius Oliva, Luiz H. Catalani, Koiti Araki, Celia R.S. Garcia. “Encapsulation of metalloporphyrins improves their capacity to block the viability of the human malaria parasite *Plasmodium falciparum*.” Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine **(2015)** 11(2): 351-358.
- Kalil C.F. Toledo, **Tiago A. Matias**, Herculy B. Jorge, Henrique E. Toma, Juliano A. Bonacin, Vagner R. de Souza. “Non-innocent behavior of 1-(2'- pyridylazo)-2-naphtholate coordinated to polypyridine ruthenium(II) complexes.” Journal of Coordination Chemistry **(2014)** 67(20): 3311-3323.

- Alan P. da Silva, Gisele F. Gauze, **Tiago A. Matias**, Vagner R. de Souza, Thiago C. Rozada, Ernani A. Basso. "Complete investigation on the synthesis of [Ru(bpydip)Cl₂]: the nonformation of *cis* isomer." Tetrahedron Letters (2011) 52(39): 5043-5046.

CAPÍTULO DE LIVRO.

Koiti Araki, **Tiago Araújo Matias**, Gianluca Camillo Azzellini, Lúcio Angnes. *Supramolecular hybrid organic/inorganic nanomaterials based on metalloporphyrins and phtalocyanines*. Electrochemistry of MN4 Macrocyclic Complexes (em edição).

CONGRESSOS E EVENTOS

Foram apresentados 17 trabalhos na forma de pôster em congressos nacionais e internacionais.

EXPERIÊNCIA RELACIONADA À ENSINO

Monitor da disciplina de Química dos Elementos (QFL-2143)	2013
Monitor da disciplina de Química Geral (QFL-0137)	2013
Monitor da disciplina de Química Geral (QFL-4020)	2012
Monitor da disciplina de Química Coordenação (QFL-2145)	2011

PRÊMIOS

Melhor Painel de Química Inorgânica., 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2011).