

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**RODRIGO GARCIA VELHO**

**Desenvolvimento de Metaloclusters Terpiridínicos**

**Automontados para Aplicação em Dispositivos**

**Moleculares**

Versão Corrigida da Tese Defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

**28/02/2014**

RODRIGO GARCIA VELHO

Desenvolvimento de Metaloclusters Terpiridínicos  
Automontados para Aplicação em Dispositivos  
Moleculares

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em ciências Química*

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2014

**Ficha Catalográfica**

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

Velho, Rodrigo Garcia  
V436d Desenvolvimento de metaloclusters terpiridínicos automontados  
para aplicação em dispositivos moleculares / Rodrigo Garcia  
Velho. -- São Paulo, 2014.  
111p.

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

1. Química inorgânica 2. Química supramolecular 3. Rutênio  
I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

546 CDD



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

---

“Desenvolvimento de metaloclusters terpiridínicos automontados  
para aplicação em dispositivos moleculares”

**RODRIGO GARCIA VELHO**

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

Aprovado (a) por:

---

**Prof. Dr. Henrique Eisi Toma**  
(Orientador e Presidente)

---

**Profa. Dra. Denise de Oliveira Silva**  
IQ - USP

---

**Prof. Dr. Breno Pannia Esposito**  
IQ - USP

---

**Profa. Dra. Anamaria Dias Pereira Alexiou**  
MACKENZIE

---

**Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin**  
IQ - UNICAMP

**SÃO PAULO**  
**25 de março de 2014**

Dedico esta tese aos meus pais, Luiz e Laura. Eu agradeço a Deus por ter nascido desta união que é verdadeira lição de amor.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, meu agradecimento especial pela orientação com que conduziu o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki pela amizade e incentivos que me acompanharam durante o doutorado.

Ao Prof. Luiz Carlos *Schmitz* da FURG por ter me iniciado na Química Inorgânica.

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pela orientação da dissertação de mestrado na UFSCar e também pelo seu apoio e amizade.

Ao amigo Dr. Sérgio Hiroshi Toma por ter me acompanhado durante todos os trabalhos do doutorado.

Às professoras Dra. Ana Maria da Costa Ferreira e Dra. Anamaria Dias Pereira Alexiou pelas discussões e incentivos no exame de qualificação.

Aos colegas Alceu, Marcelo e Ulisses pela amizade e apoio técnico no laboratório.

Aos especialistas da central analítica: Giovana, Adriana, Márcio e Luzia, pela atenção oferecida.

Aos colegas de laboratório: André Parussulo, Marcos, Akira, Fernando, Izilda, Makoto, Vitor Hugo, Vitor Zamarion, Tiago (borra), Jonathan, André Zuin, Daiana, Delmarcio, Ana Paula, Sabrina, Roberta, Mayara, Paulo Martins, Maria Rosana, Maria Luiza, Daniel, Júlio, Caterina, Robson, Bernardo, Manuel, Márcio e Genebaldo pela convivência agradável.

Aos amigos e funcionários da SPG, Cibele, Milton, Emiliano, Marcelo e Paulo pela atenção e inúmeros serviços prestados durante esses anos.

Aos amigos Charles Boulhosa Rodamilans e Queite de Paula Harding pelas longas conversas, apoio e inesquecíveis tempos de “República”.

À minha família: Lisiane, William, Lauren, Claudio, Marcinha, Leandro, Afonso e Ana Luiza que sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus primos Clair, Leo, Fabrício e Daniela pelo incentivo e acolhimento em São Paulo.

In memoriam ao amigo Gilson Poletto Pimental por ter me despertado o interesse pela Química.

Em especial aos meus queridos e amados pais, Luiz e Laura, que nunca mediram esforços para a realização deste sonho.

À CAPES pela Bolsa e auxílio financeiro.

## RESUMO

Velho, G. R., **Desenvolvimento de Metaloclusters Terpiridínicos Automontados para Aplicação em Dispositivos Moleculares** 2014. 111 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os Clusters de acetato de rutênio de fórmula geral  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6\text{L}_3]^n$  proporcionam blocos de montagem interessantes para sistemas supramoleculares, exibindo características eletrocromáticas e redox reversível, cobrindo uma ampla faixa de potenciais em solventes aquosos e orgânicos. Nesta Tese, estas espécies foram combinadas com o ligante tridentado, 4'-piridil-2,2':6',2''-terpiridina (**pytpy**), produzindo complexos do tipo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^n$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]^n$ , que foram totalmente caracterizados em estado sólido e solução. Nestes complexos a terpiridina permanece disponível para ligar-se a íons metálicos como o Fe(II), gerando um complexo binuclear de baixo spin muito estável, do tipo  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}^n$ . Este processo pode ser monitorado eletroquimicamente, partindo de íons Fe(III), que exibem uma baixa afinidade pela terpiridina central, e ciclando o potencial para gerar íons de Fe(II). Desta forma, pode-se executar um procedimento típico de *click chemistry*, que leva a uma estrutura estendida, Fe-cluster-pytpy na superfície do eletrodo. Este filme conserva a funcionalidade dos blocos de montagem, permitindo aplicações interessantes em dispositivos moleculares, tais como sensores e smart Windows.

**Palavras-chave:** Supramolecular; *Click Chemistry*; Clusters; Terpiridina; dispositivos moleculares.



## ABSTRACT

Velho, G. R., **Developing Self-Assembled Terpyridine Metaloclusters for Application in Molecular Devices**. 2014. 111 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Ruthenium acetate clusters of general formula  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6\text{L}_3]^n$  provide interesting building blocks for assembling supramolecular systems, displaying reversible redox and electrochromic characteristics, over a wide range of potentials in aqueous and organic solvents. In this thesis, such species has been combined with the tritopic, 4'-pyridil-2,2':6',2''-terpyridine (**pytpy**) ligand, yielding complexes of the type  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^n$  and  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]^n$ , which have been fully characterized in solid state and solution. In these complexes, the terpyridine moiety remains available for binding metals ions, such as Fe(II), generating very stable, low spin binuclear complexes, of the type  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}^n$ . This process can be monitored electrochemically, starting from Fe(III) ions, which exhibits a much lower affinity for the terpyridine center, and cycling the potentials in order to generate Fe(II) ions. In this way, one can start a click chemistry, ending up with an extended structure of Fe-cluster-pytpy film at the electrode surface. This film preserves the functionality of the building block complexes, allowing many possible applications in molecular devices, such as sensors and smart windows.

**Keywords:** Supramolecular; Click Chemistry; Clusters; Terpyridine; Molecular Devices.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema mostrando uma rota química para a nanotecnologia molecular.....	21
Figura 2	Representação estrutural do cluster $[Ru_3O(AcO)_6(L)_3]^n$ onde L= ligantes, sob três diferentes ângulos.....	22
Figura 3	Esquema da reação de formação do cluster $[Ru_3O(AcO)_6(L)_3]^+$ .....	23
Figura 4	Representação estrutural do cluster simétrico com o ligante piridina $[Ru_3O(AcO)_6(Py)_3]^+$ .....	25
Figura 5	Voltamograma cíclico do cluster $[Ru_3O(AcO)_6(pz)_3]$ obtido em diferentes velocidades de varredura, em acetonitrila e 0,1 mol dm <sup>-3</sup> de (TEAClO <sub>4</sub> ) na faixa de potencial de 2,0 a -2,0 V vs (EPH).....	26
Figura 6	Gráficos de E <sub>1/2</sub> dos clusters $[Ru_3O(AcO)_6(L)_3]^+$ vs pK <sub>a</sub> de ligantes (L) N-heterocíclicos.....	28
Figura 7	Comportamento espectroeletroquímico do cluster $[Ru_3O(AcO)_6(pz)_3]$ em acetonitrila(---) e em solução aquosa(–) em diversos potenciais aplicados (V vs EPH). [KCl] = 0,1 mol dm <sup>-3</sup> (H <sub>2</sub> O) ou TEAClO <sub>4</sub> = 0,1 mol dm <sup>-3</sup> (ACN).....	29
Figura 8	Oligômeros supramoleculares formados por clusters trinucleares de acetato de rutênio. (A) tetrâmero, (B) hexâmero e (C) decâmero.....	31
Figura 9	Estrutura das porfirino-clusters (TCP), que podem ser base livre ou metaladas....	32
Figura 10	Alguns blocos de montagem relevantes em nanotecnologia molecular usando o ligante BPEB.....	35
Figura 11	Síntese do heptâmero $\{Ru_3O(AcO)_6(TPEB)_3[Ru_3O(AcO)_6(py)_2]_6\}(PF_6)_7$ .....	36
Figura 12	Histograma do número de publicações contendo o termo “terpiridina” usando a base de dados Scifinder. (pesquisa foi realizada em 01/03/2011).....	38
Figura 13	Esquema de formação do intermediário 1,5-diona (1) e terpiridina (2) usando etanol como solvente.....	41
Figura 14	Esquema da síntese da 4'-aril-2,2':6',2"-terpiridina usando o método de Wang....	42
Figura 15	Exemplo de reação de cicloadição azida-alcino catalisada por cobre(I) com formação do anel triazol.....	44
Figura 16	Exemplos representativas de reações <i>Click Chemistry</i> CuAAC resultando em diferentes arquiteturas. As regiões azuis e vermelhas representam diferentes blocos de montagem unidos por reações do tipo de cicloadição azida-alcino. Adaptado da referência [77].....	46
Figura 17	Montagem de filmes camada por camada a partir de espécies dendriméricas funcionalizadas com grupamento azidas. Adaptado da referência [77].....	46
Figura 18	Exemplos de sistemas que apresentam estruturas obtidas a partir de clusters com diferentes ligantes axiais.....	48
Figura 19	Representação esquemática do novo conceito para a geração de estruturas estendidas obtidas a partir de clusters com ligantes terpiridínicos e íons metálicos, como por exemplo Fe(II).....	49
Figura 20	Expansão do espectro ESI/MS do ligante <b>pytpy</b> na região do íon molecular $[C_{20}H_{14}N_4]^+$ centrado em m/z 311,0, em metanol.....	54
Figura 21	Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular $[Ru_3O(AcO)_6(Py)_2CH_3OH]^+$ centrado em m/z 833,0, em metanol e água.....	56
Figura 22	Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular $[Ru_3O(AcO)_6(Py)_2(pytpy)]^+$ centrado em m/z 1143,0, em metanol.....	57
Figura 23	Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular $[Ru_3(AcO)_6(pytpy)_3]^+$ centrado em m/z 1603,9, em metanol.....	59
Figura 24	Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular $\{Fe[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]_2\}^{4+}$ centrado em m/z 584,97.....	60
Figura 25	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do Ligante 4'-piridil-terpiridina ( <b>pytpy</b> ) em clorofórmio deuterado.....	63
Figura 26	Espectro de <sup>13</sup> C-RMN do Ligante 4'-piridil-terpiridina ( <b>pytpy</b> ) em clorofórmio deuterado.....	63
Figura 27	Espectro COSY <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H do Ligante 4'-piridil-terpiridina ( <b>pytpy</b> ) em clorofórmio deuterado.....	64

Figura 28	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (pytpy) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> em DMSO deuterado.....	69
Figura 29	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (Py) <sub>2</sub> (pytpy)]PF <sub>6</sub> em acetonitrila deuterada.....	69
Figura 30	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do dímero de ferro {Fe[Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (pytpy)] <sub>2</sub> } (PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> em acetonitrila deuterada.....	70
Figura 31	Espectro Cosy <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H RMN do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (Py) <sub>2</sub> (pytpy)]PF <sub>6</sub> em acetonitrila deuterada.....	71
Figura 32	Espectro COSY <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H do dímero {Fe[Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (pytpy)] <sub>2</sub> } (PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> em acetonitrila deuterada.....	72
Figura 33	Voltametria cíclica e de pulso diferencial do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (pytpy) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> em DMF.....	76
Figura 34	Voltametria cíclica e de pulso diferencial do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (pytpy)]PF <sub>6</sub> em DMF.....	77
Figura 35	Voltametria cíclica e de pulso diferencial do cluster {Fe[Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (pytpy)] <sub>2</sub> } (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em DMF.....	79
Figura 36	Espectroeletróquímica do complexo [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (pytpy) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> em DMF, 0,100 mol dm <sup>-3</sup> TEAClO <sub>4</sub> , cujos processos estão representados de (a) – (d).....	81
Figura 37	Espectroeletróquímica do complexo [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (pytpy)]PF <sub>6</sub> em DMF, 0,100 mol dm <sup>-3</sup> TEAClO <sub>4</sub> , cujos processos estão representados em (a) - (d).....	81
Figura 38	Espectroeletróquímica do dímero de ferro(II) {Fe[Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (pytpy)] <sub>2</sub> } (PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> em DMF, 0,100 mol dm <sup>-3</sup> TEAClO <sub>4</sub> , cujos processos estão representados em (a) - (f).....	85
Figura 39	Esquema ilustrando a reação do íon ferro(II) com o ligante pytpy formando o complexo [Fe(pytpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> .....	87
Figura 40	Esquema ilustrando a reação de metalopolimerização dos íons Fe(II) com o cluster [Ru <sub>3</sub> (AcO) <sub>6</sub> (pytpy) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> formando o {[Fe(pytpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [Ru <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(AcO) <sub>6</sub> ] <sub>m</sub> } <sup>(2n+m)+</sup> no eletrodo de GC.....	90
Figura 41	Voltamogramas cíclicos sucessivos do 2º ao 25º ciclo mostrando a construção do {[Fe(pytpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [Ru <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(AcO) <sub>6</sub> ] <sub>m</sub> } <sup>(2n+m)+</sup> no eletrodo de GC.....	91
Figura 42	Espectro de UV-vis da metalopolimerização do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (pytpy) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup> com o Fe(II) a partir do 2º scan até o 25º scan, registrados no potencial de -0,5 V.....	93
Figura 43	Crescimento do filme por metalopolimerização do cluster trinuclear de rutênio em função do número sucessivos de ciclos usando eletrodo FTO nu (A) ou FTO funcionalizado com HOOC-tpa (B) e TES-tpa (C).....	94
Figura 44	Imagens do filme {[Fe(pytpy) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> [Ru <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -O)(AcO) <sub>6</sub> ] <sub>m</sub> } <sup>(2n+m)+</sup> depositado em eletrodo FTO modificado com TES-tpy. MEV (A e B) e AFM (C e D).....	96
Figura 45	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (Py) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> OH)]PF <sub>6</sub> em DMSO deuterado.....	109
Figura 46	Voltametria cíclica do cluster [Ru <sub>3</sub> O(AcO) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (MeOH)]PF <sub>6</sub> em acetonitrila.....	109
Figura 47	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN do complexo [Fe(pytpy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> em acetonitrila deuterada.....	110
Figura 48	Voltametria cíclica do complexo [Fe(pytpy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> em acetonitrila.....	110

## LISTA DE TABELAS

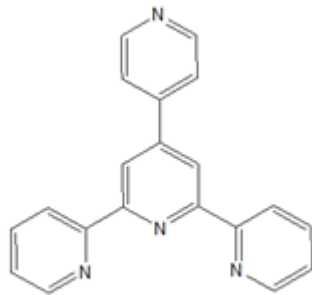
Tabela 1	Condições reacionais e rendimento para a obtenção de 4'-aril-2,2':6',2"-terpiridina.....	43
Tabela 2	Valores dos deslocamentos químicos do Ligante 4'-piridil-terpiridina ( <b>pytpy</b> ) e do Cluster $[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_3]PF_6$ .....	73
Tabela 3	Valores dos deslocamentos químicos do complexo $[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]PF_6$ e do dímero $\{Fe[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]_2\}(PF_6)_4$ .....	73
Tabela 4	Potenciais de meia onda para os clusters $[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_3]PF_6$ , $[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]PF_6$ e $\{Fe[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]_2\}(PF_6)_2$ .....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

LQSN	Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia
<b>pytpy</b>	4'-piridil-2,2':6',2''-terpiridina
py	piridina
pz	pirazina
AcO	Íon acetato
Cluster Mãe	$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{AcO})$
MeOH	Metanol
DMF	Dimetilformamida
BPEB	1,4-[bis-(4-piridil)etenil]benzeno
BPE	1,2-bis(4-piridil)etileno
4,4'-bpy	4,4'-bipiridina
<b>L</b>	Denominação genérica para um ligante terminal lábil
MOF	Metal Organic Framework
$\delta$	Deslocamento químico (RMN)
$\epsilon$	Coeficiente de absorvidade molar
$e^-$	Elétron
$E^0$	Potencial padrão de redução
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda, calculado através da relação $(E_{\text{pc}}+E_{\text{pa}})/2$
$E_{\text{pa}}$	Potencial de pico anódico
$E_{\text{pc}}$	Potencial de pico catódico
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
TEACIO <sub>4</sub>	Perclorato de tetraetilamônio
$i_{\text{pa}}$	Corrente de pico anódico
$i_{\text{pc}}$	Corrente de pico catódico
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> - Voltametria Cíclica
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> - Voltametria de pulso diferencial
OM	Orbital Molecular
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital - Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital - Orbital molecular ocupado de mais alta energia

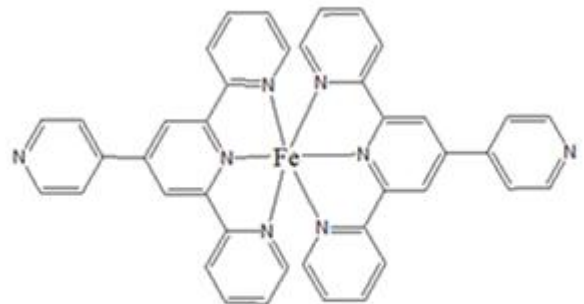
IC	Transição interna da unidade [Ru <sub>3</sub> O]
IL	Transição $\pi$ - $\pi^*$ de ligantes piridínicos, também chamada de transição interna do ligante.
MLCT	Transição de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante
TC	Transição de transferência de carga
TCCL	Transição de transferência de carga cluster $\rightarrow$ ligante
MM	Massa Molecular
<b>COSY</b>	<b>CO</b> rrelation Spectroscop <b>Y</b> - espectroscopia de correlação
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Atomic Force Microscopy - Microscopia de força atômica
ESI-MS	Electrospray Ionization Mass Spectrometry- espectrometria de massa por eletrospray
GC	Glassy Carbon – Carbono vítreo
<b>FTO</b>	<b>F</b> luorine doped <b>Tin O</b> xide glass - Vidro condutor SnO <sub>2</sub> dopado com flúor.
HOOC-tpy	4'-(4-carboxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina
TES-tpy	4'-(4-(2-(trietoxisilano)vinil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina

## LISTA DE ESTRUTURAS



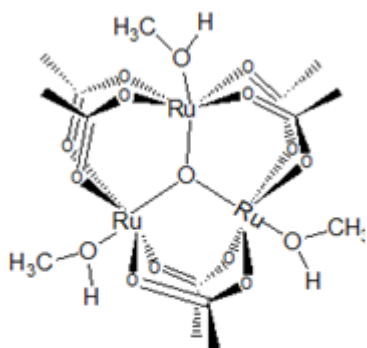
$C_{20}H_{14}N_4$   
MM= 310,1 g/mol

**pytpy**



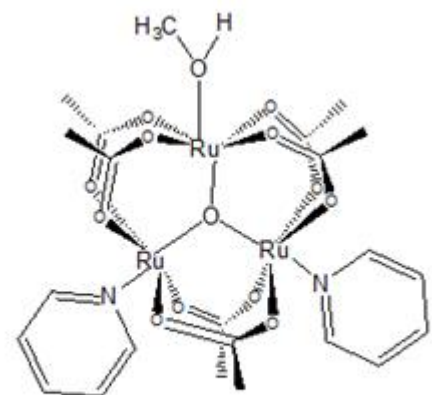
$[C_{40}H_{28}FeN_8]^{2+}$   
MM= 676,2 g/mol

**$[Fe(pytpy)_2]^{2+}$**



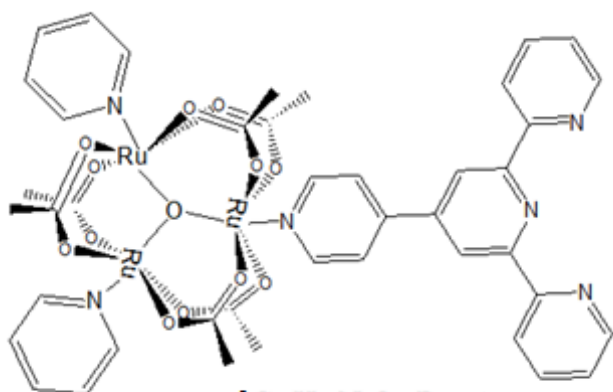
$[C_{15}H_{30}O_{16}Ru_3]^+$   
MM= 769,6 g/mol

**Cluster Mãe**



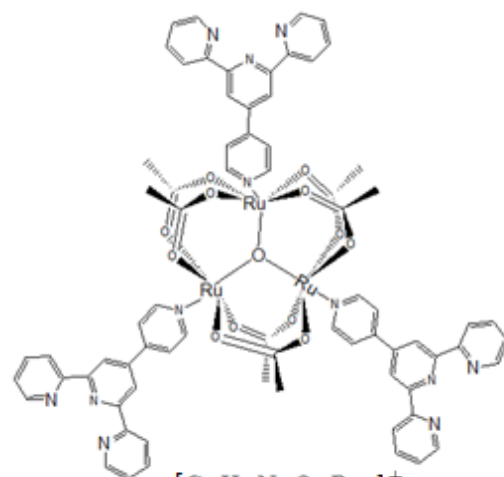
$[C_{23}H_{32}N_2O_{14}Ru_3]^+$   
MM= 863,72 g/mol

**$[Ru_3O(AcO)_6(Py)_2CH_3OH]PF_6$**



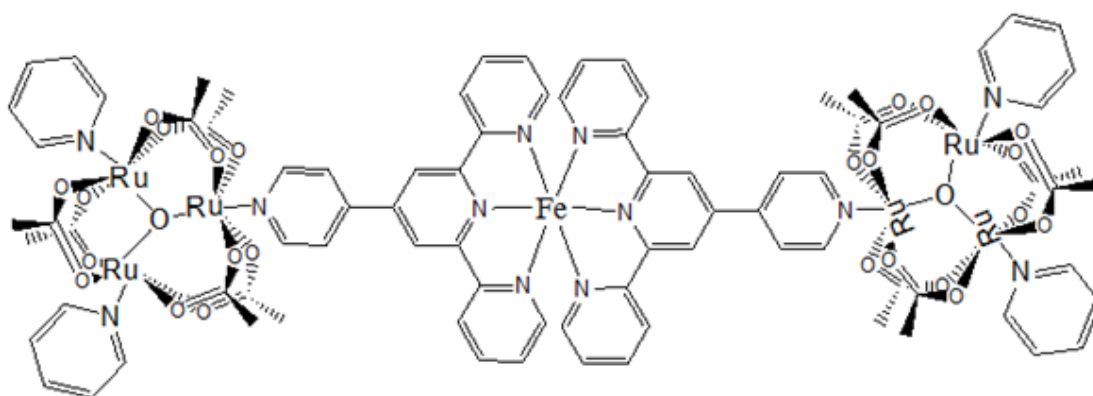
$[C_{42}H_{42}N_6O_{13}Ru_3]^+$   
MM= 1143 g/mol

$[Ru_3O(AcO)_6(Py)_2(\mathbf{pytpy})]PF_6$



$[C_{72}H_{60}N_{12}O_{13}Ru_3]^+$   
MM= 1604,5 g/mol

$[Ru_3O(AcO)_6(\mathbf{pytpy})_3]PF_6$



$[C_{84}H_{84}FeN_{12}O_{26}Ru_6]^{4+}$   
MM= 2339,9 g/mol

$\{Fe[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(\mathbf{pytpy})]_2\}(PF_6)_4$



# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>18</b>
1.1. APRESENTAÇÃO.....	18
1.2. NANOTECNOLOGIA E QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	19
1.3. OS CLUSTERS TRINUCLEARES DE ACETATO DE RUTÊNIO.....	22
1.4. LIGANTES TERPIRIDÍNICOS.....	37
1.5. CLICK CHEMISTRY.....	44
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>50</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>51</b>
3.1. REAGENTES.....	51
3.2. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS.....	51
3.3. SÍNTESES.....	53
3.3.1. SÍNTESE DO LIGANTE 4'-PIRIDIL-TERPIRIDINA (PYTPY).....	53
3.3.2. SÍNTESE DOS CLUSTERS MÃE $[Ru_3O(ACO)_6(CH_3OH)_3](ACO)$ .....	55
3.3.3. SÍNTESE DO CLUSTER ASSIMÉTRICO $[Ru_3O(ACO)_6(PY)_2CH_3OH]PF_6$ .....	55
3.3.4. SÍNTESE DO CLUSTER $[Ru_3O(ACO)_6(PY)_2(PYTPY)]PF_6$ .....	56
3.3.5. SÍNTESE DO CLUSTER $[Ru_3O(ACO)_6(PYTPY)_3]PF_6$ .....	58
3.3.6. SÍNTESE DO DÍMERO $\{Fe[Ru_3O(ACO)_6(PY)_2(PYTPY)]_2\}(PF_6)_4$ .....	59
3.3.7. SÍNTESE DO COMPLEXO $[Fe(PYTPY)_2](PF_6)_2$ .....	60
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>62</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	62
4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE 4'-PIRIDIL-TERPIRIDINA (PYTPY) POR RMN.....	62
4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CLUSTERS POR RMN.....	65
4.2. ELETROQUÍMICA DOS CLUSTERS.....	74
4.3. ESPECTROELETROQUÍMICA DOS CLUSTERS.....	80

<b>5. ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FILMES EM ELETRODOS</b>	<b>86</b>
5.1. INTRODUÇÃO.....	86
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	88
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	89
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>97</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>100</b>
<b>8. APÊNDICES</b>	<b>109</b>
8.1. <sup>1</sup> H-RMN E VOLTAMOGRAMA CÍCLICO CLUSTER ASSIMÉTRICO [RU <sub>3</sub> O(ACO) <sub>6</sub> (PY) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH]PF <sub>6</sub> .....	109
8.2. <sup>1</sup> H-RMN E VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO COMPLEXO [FE(PYTPY) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	110
<b>ANEXOS</b>	<b>111</b>

# Capítulo 1

## Introdução geral

### 1.1 Apresentação

A nanotecnologia significa de uma maneira muito geral a habilidade de manipulação em escala molecular, átomo por átomo, para criar estruturas maiores fundamentalmente com nova organização molecular e normalmente para fins comerciais. A nanotecnologia engloba a pesquisa com estruturas que tenham pelo menos uma dimensão menor que 100 nm que são chamadas de nanomateriais. Estes são projetados utilizando processos que possibilitem o controle sobre os seus atributos químicos e físicos e possam ser combinadas para formar estruturas maiores.

A Química tem como seus objetivos o estudo dos átomos e suas ligações para formar moléculas, que geralmente são menores que cerca de 1 nanômetro ( $10^{-9}$  m), enquanto nas demais áreas a preocupação foi no sentido de diminuir a dimensionalidade para atingir a escala nanométrica. No caso da Química ocorre o oposto, ou seja, como aumentar a dimensionalidade e a complexidade estrutural, controlando as interações entre os diferentes constituintes de modo a gerar novas propriedades e funcionalidades. A complexidade desses sistemas pode ser comparável à dos sistemas biológicos. A presente tese foi desenvolvida no laboratório de nanotecnologia supramolecular do IQ-USP sob coordenação do Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, tem como foco o desenvolvimento de novos sistemas

moleculares funcionais e busca a montagem de filmes e nanomateriais correspondentes, visando aplicações em sensores, conversão de energia e dispositivos eletrônicos.

Um dos pontos-chaves do estudo está no desenvolvimento de um novo conceito baseado em *click chemistry* para a elaboração de nanoestruturas estendidas, auto-organizadas e funcionais a partir de blocos de montagem baseados em clusters trinucleares de acetato de rutênio com ligantes terpiridínicos. Este conceito se baseia no emprego de blocos de montagem, funcionais e estruturalmente desenvolvidos associados a reações coordenativas específicas envolvendo ligantes terpiridínicos e íons metálicos, em especial íons Fe(II). Neste último foi utilizada uma abordagem eletroquímica para a geração de espécies coordenadas a Fe(II) e o estudo do processo de automontagem das estruturas são apresentados em detalhes na tese.<sup>1</sup>

## 1.2. Nanotecnologia e Química Supramolecular

A nanotecnologia tem se projetado como um dos campos mais desafiadores e instigantes da ciência atual, englobando as mais diversas áreas do conhecimento. Neste contexto, o desenvolvimento de novos nanomateriais evoluiu significativamente nos últimos anos, conduzindo a uma verdadeira revolução tecnológica.<sup>2-4</sup>

A nanotecnologia oferece um novo paradigma para a manufatura de materiais utilizando a manipulação em escala sub-micrométrica com o objetivo de criar dispositivos a partir de unidades estruturais fundamentais ou blocos de construção,

por meio da construção de cima para baixo (*top-down technology*) ou de baixo para cima (*bottom-up technology*) até se chegar a nanodispositivos.

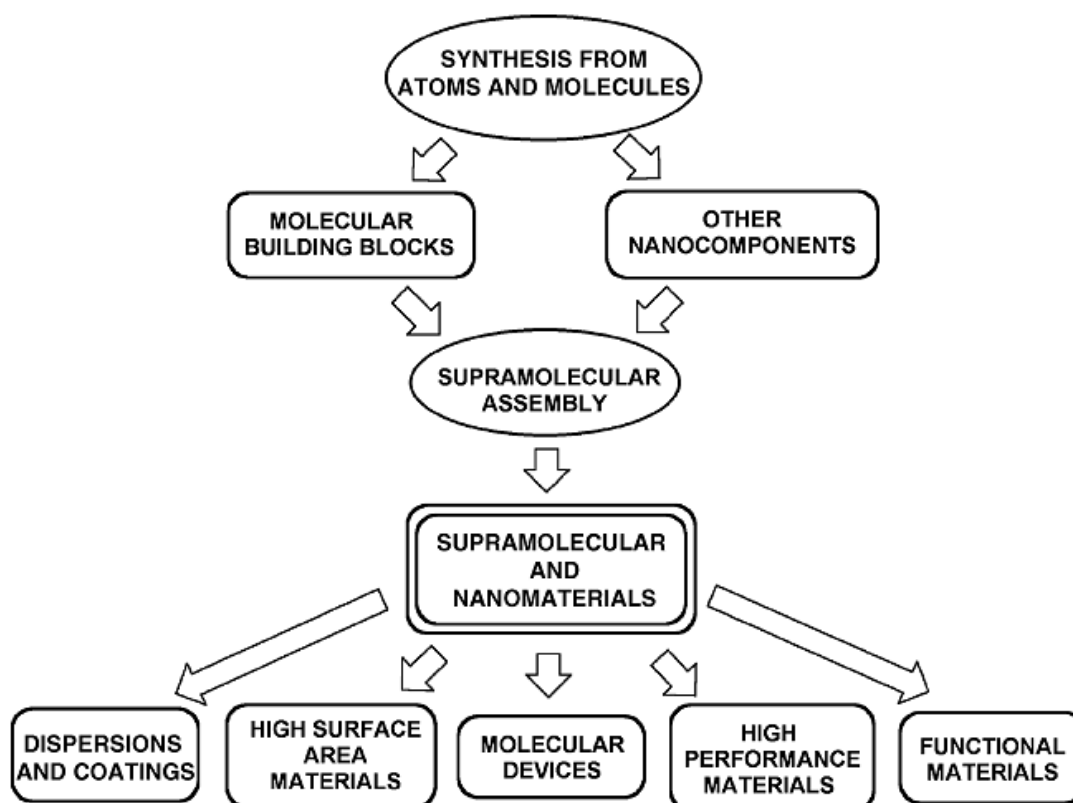
Uma das respostas vem sendo dada pela abordagem conhecida como *bottom-up* que tem como principal objetivo projetar e desenvolver nanoestruturas e nanomateriais a partir do controle e auto-organização de moléculas. Esta abordagem também conhecida como nanotecnologia molecular, utiliza como uma das principais ferramentas o conhecimento na automontagem de estruturas adquirido pela química supramolecular.<sup>5-9</sup>

Uma das primeiras ferramentas a ser empregada no desenvolvimento da nanotecnologia molecular foi à química supramolecular, **figura 1**. Conceituada por Jean-Marie Lehn como a “química além da molécula”, surgiu da busca pelo desenvolvimento de estruturas estendidas complexas. Os processos de auto-reconhecimento e automontagem representam os componentes operacionais básicos que funcionam a química supramolecular, na qual as interações são predominantemente de natureza não covalentes (Van der Waals, ligação de hidrogênio, interações iônicas ou coordenativas), sendo mais fracas e comumente reversíveis quando comparadas a ligações covalentes tradicionais.<sup>10-12</sup>

Por se tratar de uma ciência de fronteira, ela foi rapidamente transportada para a química de coordenação tornando-se um dos focos do desenvolvimento dessa área. Neste sentido, conforme apontado por Scandola e Venturi,<sup>13,14</sup> complexos de coordenação podem ser considerados como supermoléculas, uma vez que, compostos de coordenação possuem distintos fragmentos (metal e ligante) esses complexos possuem um alto grau de organização molecular e pode ser capaz

de armazenar e traduzir sinais químicos, eletroquímicos e fotoquímicos entre seus constituintes.<sup>15</sup>

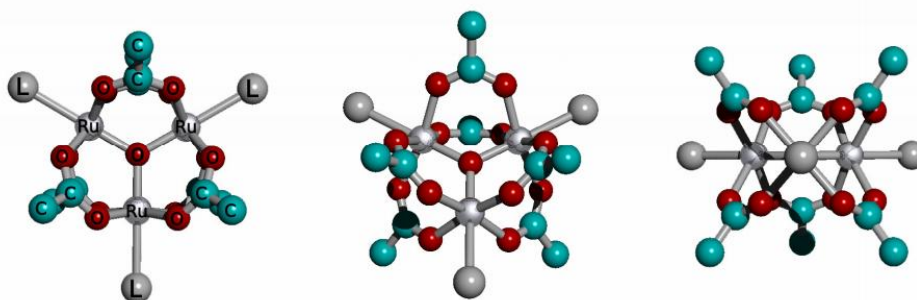
Neste sentido, os complexos de coordenação exibem características similares de auto-organização, reatividade e seletividade encontradas em sistemas biológicos, possibilitando a exploração das propriedades de transdução de estímulos químicos, eletrônicos, ou fotônicos. A exploração da química destes sistemas pode ser projetada e desenvolvida pela escolha dos complexos ou blocos de montagem, cada qual com suas propriedades, de modo a obter um material com características projetadas.<sup>16-18</sup>



**Figura 1:** Esquema mostrando uma rota química para a nanotecnologia molecular.<sup>19</sup>

### 1.3. Os Clusters Trinucleares de acetato de Rutênio

Os complexos trinucleares de acetato de rutênio, geralmente chamados de clusters de rutênio são blocos de montagem versáteis que apresentam fórmula geral  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^n$ , (onde L= solventes ou ligantes N-heterocíclicos) e estrutura triangular nos quais os íons metálicos são mantidos na estrutura por ligações  $\mu$ -oxo e pontes carboxilatos, **figura 2**.<sup>20,21</sup>

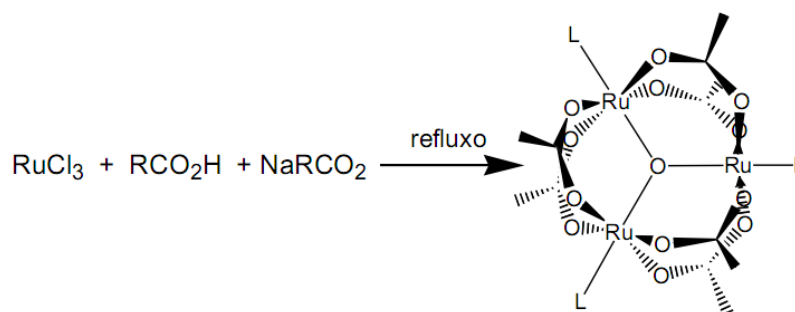


**Figura 2:** Representação estrutural do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^n$  onde L= ligantes, sob três diferentes ângulos.

Os clusters trigonais de acetato de rutênio fazem parte de uma antiga e abrangente classe de compostos de coordenação conhecidos como acetatos básicos de metais de transição e foram sintetizados pela primeira vez na década de trinta por Mond.<sup>22</sup> Durante as décadas seguintes estes compostos foram motivos de controvérsia, porém em 1972 Cotton e Norman<sup>23,24</sup> resolveram a estrutura cristalográfica do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{PPh}_3)_3]^+$  cuja fórmula era erroneamente atribuída ao complexo dinuclear  $\text{Ru}_2(\text{AcO})_4(\text{PPh}_3)_2$ .<sup>25</sup> A descoberta da estrutura triangular dos clusters permitiu estabelecer uma série de explicações a respeito das discrepantes evidências entre os acetatos básicos metálicos, como por exemplo, o caráter diamagnético da nova estrutura frente ao paramagnetismo da espécie

dinuclear, ou a inércia e labilidade dos ligantes axiais nos compostos trinucleares e dinucleares.

A formação destes complexos pode ser considerada como um exemplo de auto-organização: faz-se reagir  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com  $\text{NaRCOO}$  em etanol e no ácido carboxílico correspondente, **figura 3**.<sup>26,27</sup> Os íons metálicos se organizam espontaneamente em um arranjo trigonal, ligados em ponte pelo átomo central de oxigênio e pelos grupos carboxilatos. A esfera de coordenação de cada íon rutênio se completa com ligantes terminais **L** que podem ser moléculas de solvente como  $\text{H}_2\text{O}$  e metanol, ou ligantes N-heterocíclicos. Essa tendência auto-associativa representa um excelente exemplo de auto-organização em Química Supramolecular. Esse tipo de estrutura é comum para vários metais de transição.



**Figura 3:** Reação de formação do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^+$ .<sup>21</sup>

O grande interesse pela química dos acetatos básicos de metais de transição se deve em parte, a tendência dos grupos carboxilatos em estabilizar múltiplas configurações polinucleares, permitindo a formação de estruturas nas quais os núcleos metálicos permanecem a curtas ligações entre si e possibilitem a exploração de novas propriedades eletroquímicas e eletrônicas decorrentes das interações



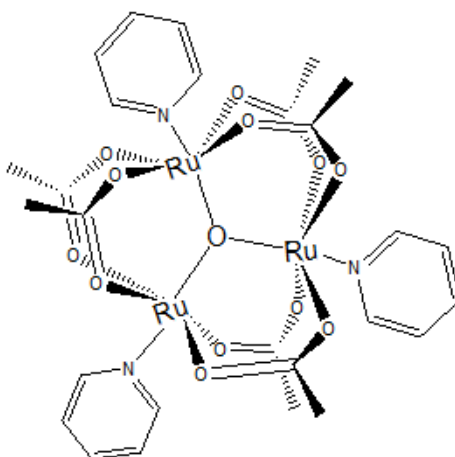
metal-metal. Resultados de difratometria de raios-X de monocristal <sup>23</sup> demonstraram que a unidade  $[Ru_3O]$  apresenta uma estrutura planar, com geometria de triângulo equilátero no qual o átomo de oxigênio é a parte central e as ligações Ru-O-Ru formam ângulos de  $120^\circ$ . Nos clusters assimétricos, onde um dos ligantes é CO ou um isocianeto, ocorre distorção na estrutura, que pode ser mais bem descrita como um triângulo isóscele. <sup>28,29</sup>

Nos clusters trinucleares de acetato de rutênio, embora não haja uma ligação química propriamente dita entre os centros metálicos, sua estrutura triangular é mantida pelas seis pontes acetatos e um  $\mu$ -oxo central que permite um forte acoplamento eletrônico via orbitais  $\pi$  do oxigênio central e mais fracamente pelos orbitais dos acetatos. As propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos clusters de acetato de rutênio  $[Ru_3O(AcO)_6(L)_3]^+$  resultam da forte interação eletrônica entre os três íons Ru promovidas pelas pontes de oxigênio e em menor extensão pelos acetatos. Como resultado destas interações o comportamento eletroquímico dos clusters trinucleares de acetato de rutênio se assemelha ao de um único íon metálico podendo ser classificado como um sistema deslocalizado com até quatro processos monoelétrônicos sucessivos representando os cinco estados de oxidação reversíveis e acessíveis na maioria dos solventes de uso comum em eletroquímica. As propriedades eletrônicas e eletroquímicas de clusters trinucleares de carboxilato de rutênio  $\mu$ -oxo-centrados, podem ser explicadas com o auxílio do diagrama qualitativo de orbitais moleculares inicialmente desenvolvido por F. A. Cotton <sup>23</sup> e discutido em maiores detalhes por Meyer <sup>27</sup>.

No Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia-LQSN, os clusters trinucleares de acetato de rutênio constituem uma linha de pesquisa já bem estabelecida dentro do contexto da química supramolecular e nanotecnologia,<sup>30-32</sup> os complexos trinucleares de

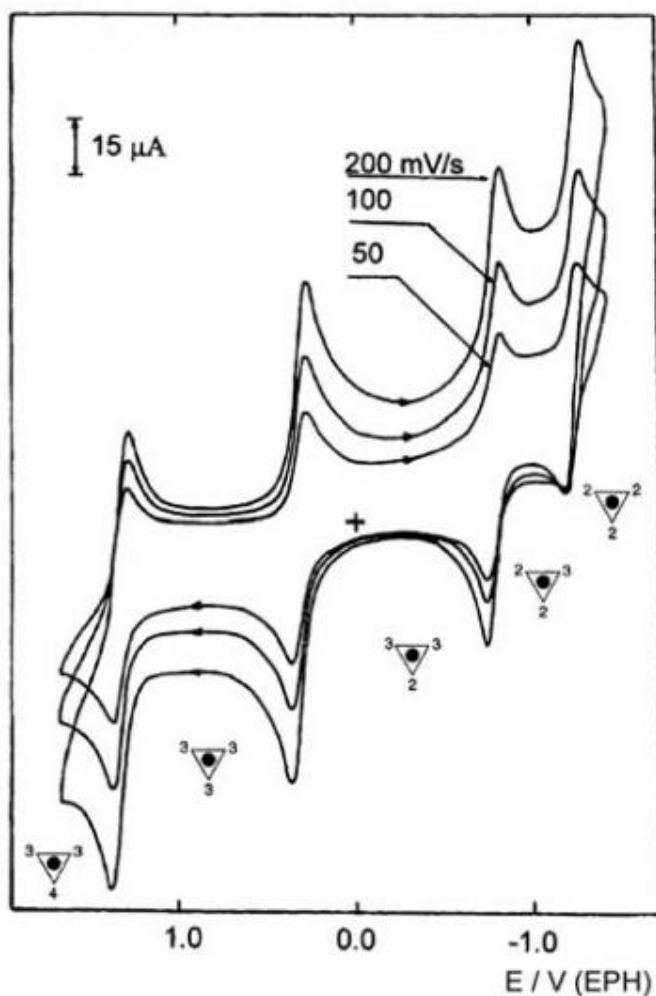
rutênio têm apresentado crescentes aplicações em diferentes campos de sistemas como foto-liberadores de NO,<sup>33</sup> catálise,<sup>34,35</sup> dispositivo eletrônico<sup>36</sup> e portas lógicas<sup>37</sup>.

Os estudos de clusters trinucleares de acetato de rutênio tiveram início na segunda metade da década de 80 no LQSN, com a dissertação de mestrado e tese de doutorado de Cunha<sup>38</sup> e Cipriano<sup>39</sup>, respectivamente. Estes dois trabalhos foram focados na síntese, caracterização e nas propriedades eletroquímicas e eletrônicas de clusters simétricos, ou seja, aqueles em que os três ligantes terminais são iguais, como representado na **figura 4**.<sup>40</sup>



**Figura 4:**  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_3]^+$  - cluster simétrico de piridina.

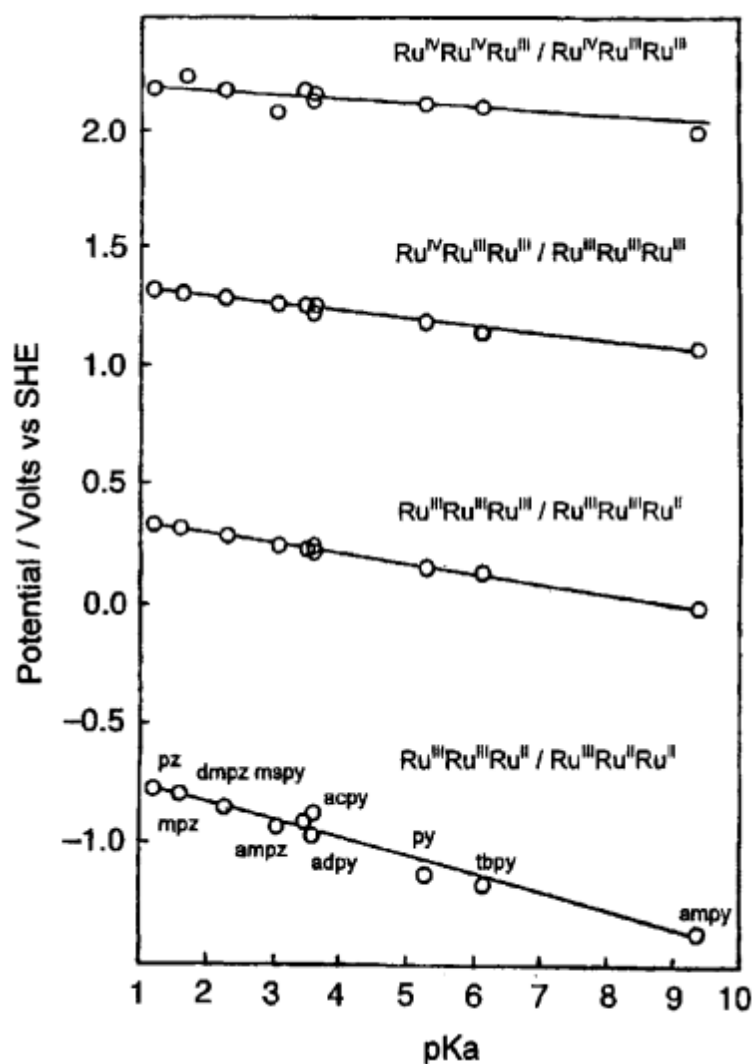
Os clusters de fórmula  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^+$  demonstram um comportamento eletroquímico bastante interessante, devido a unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  apresentar quatro ou cinco pares de ondas reversíveis na faixa de potenciais compreendida entre -1,5 V até +2,5 V (vs EPH). Conforme ilustrado na **figura 5**.<sup>21</sup>



**Figura 5:** Voltamograma cíclico de  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pz})_3]$  obtido em diferentes velocidades de varredura, em acetonitrila e  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $(\text{TEACIO}_4)$  na faixa de potencial de 2,0 a -2,0 V vs EPH.<sup>21</sup>

As ondas mostradas na **figura 5** correspondem aos processos monoelétrônicos  $\text{Ru}^{\text{IV,III,III}}\text{O}/\text{Ru}^{\text{III,III,III}}\text{O}/\text{Ru}^{\text{III,III,II}}\text{O}/\text{Ru}^{\text{III,II,II}}\text{O}/\text{Ru}^{\text{II,II,II}}\text{O}$  e são separados por cerca de 1V, o que comprova a grande interação eletrônica entre os rutênios do núcleo  $[\text{Ru}_3\text{O}]$ . Porém, o ponto mais interessante a respeito dos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^+$  está na influência da natureza doadora ou aceitadora de elétrons dos ligantes terminais (L) nos potenciais eletroquímicos. Para uma série de clusters simétricos estudados, fica clara a dependência dos valores de  $E_{1/2}$  com relação ao  $\text{pK}_a$  do ligante (L). Uma vez que o aumento do  $\text{pK}_a$  dos ligantes está intimamente relacionado a natureza do caráter doador, ou seja, os ligantes L de maior  $\text{pK}_a$  favorecem melhores interações  $\sigma$ -doadoras com os íons metálicos de estados de oxidação mais altos como  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{2+}$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{3+}$  e o resultado observado é maior decréscimo dos potenciais eletroquímicos dos clusters.

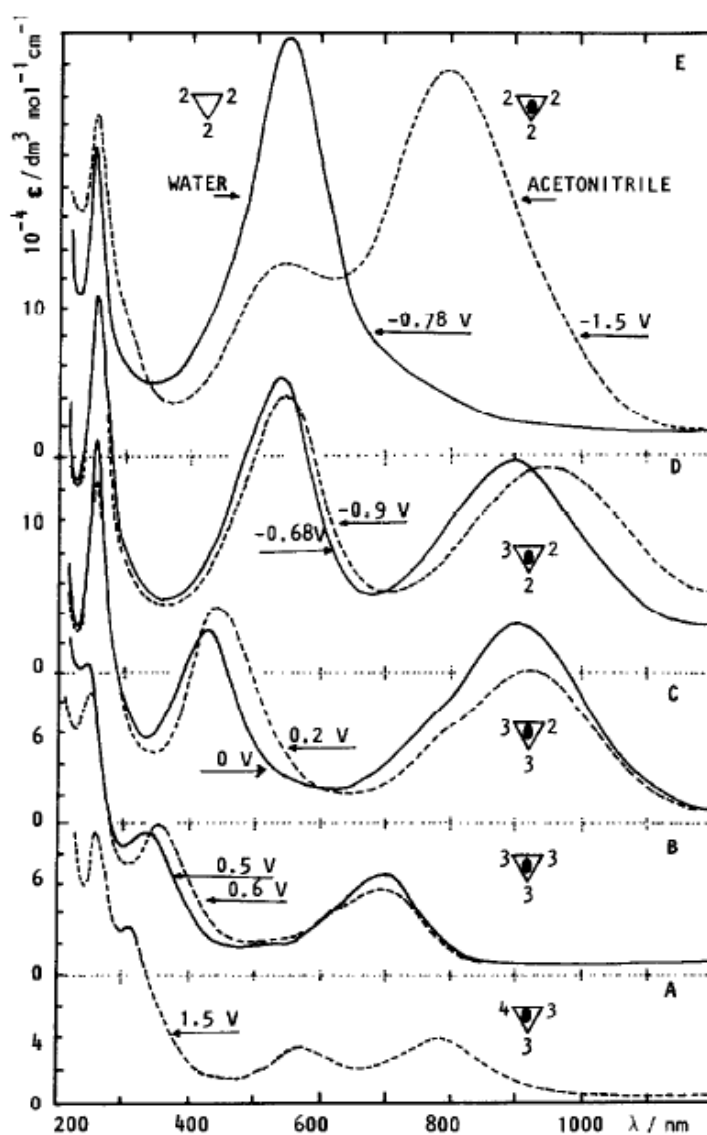
Em contra partida, em estados de oxidação baixos  $[\text{Ru}_3\text{O}]^0$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1}$ , o cluster é estabilizado por ligantes  $\pi$ -aceitadores de elétrons que possuem menor  $\text{pK}_a$ , estas interações se dão através de retrodoação metal-ligante. Para estes estados há uma maior dependência entre a diminuição do  $\text{pK}_a$  dos ligantes e o aumento dos potenciais eletroquímicos dos clusters, **Figura 6**.<sup>41</sup>



**Figura 6:** Gráficos de  $E_{1/2}$  dos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^+$  VS  $\text{pK}_a$  de ligantes (L) N-heterocíclicos: **mpz**=metilpirazina, **pz**=pirazina, **dmpz**= 2,6-dimetilpirazina, **ampz**=aminopirazina **mspy**= 4-carboximetilpirazina, **acpy**= 4-acetilpirazina, **adpy**=isonicotinamida, **tcpy**= 4-terc-butilpiridina, **ampy**= 4-aminopiridina.<sup>41</sup>

Os trabalhos de Cunha e Cipriano revelaram um comportamento espectral bastante interessante do núcleo  $[\text{Ru}_3\text{O}]$ , na **figura 7** podem ser observados diferentes padrões espectrais para as espécies geradas a partir de processos redox. Genericamente, as bandas dos clusters trinucleares de rutênio são deslocadas para maiores comprimentos de onda à medida que os orbitais na unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  são preenchidos com elétrons.

O número de bandas inter-metálicas é influenciado pelo número de elétrons nos níveis  $d\pi$  da unidade  $[Ru_3O]$ . No caso da espécie totalmente reduzida  $Ru_3^{II,II,II}$ , os orbitais  $d\pi$  estão completamente cheios, portanto nenhuma banda metal-metal é observada. Por outro lado, a espécie  $Ru_3^{IV,III,III}$  exibe dois níveis vazios e uma banda metal-metal adicional é observada.<sup>21,40,42</sup>

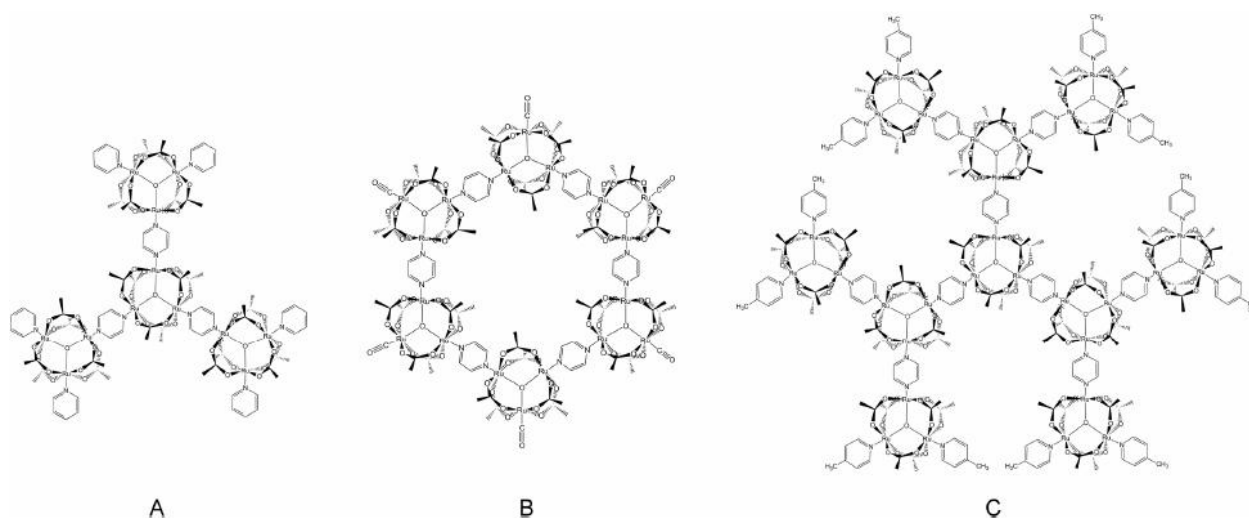


**Figura 7.** Comportamento espectroeletroquímico do cluster  $[Ru_3O(AcO)_6(pz)_3]$  em acetonitrila(---) e em solução aquosa(—) em diversos potenciais aplicados ( V vs EPH).  $[KCl] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $H_2O$ ) ou  $TEAClO_4 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  (ACN).<sup>42</sup>

Na década de 90, Alexiou<sup>43</sup> iniciou os trabalhos com clusters assimétricos de fórmula geral  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^n$ , nos quais  $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{DMSO}$  ou ligante N-heterocíclico diferente de piridina. O objetivo era explorar as propriedades espectroscópicas (UV-vis, vibracionais, RMN) e eletroquímicas de uma série de clusters. Podendo-se destacar os estudos da influência dos estados de oxidação do cluster assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{DMSO})]^n$  no modo de ligação do ligante ambidentado  $\text{DMSO}$ .<sup>44</sup> Neste trabalho, a afinidade ácido-base do cluster nos estados de oxidação 1+ ou 0 explica a ligação com o ligante  $\text{DMSO}$ , via Oxigênio ou enxofre de caráter duro ou mole, respectivamente. Este comportamento é interessante no ponto de vista sintético, pois seus isômeros apresentam características diferentes de inércia/labilidade e assim permite o controle da coordenação de ligantes ao centro  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  com o controle do potencial eletroquímico.

Ainda nos anos 90, Toma e Alexiou iniciaram o emprego de clusters trinucleares de rutênio como unidades de montagem de oligômeros supramoleculares interconectados por pequenos ligantes N-heterocíclicos em ponte. Posteriormente, o desenvolvimento de sistemas polinucleares como trímeros, tetrâmeros, hexâmeros e decâmeros foram explorados durante a tese de doutorado de Nikolaou<sup>45</sup>, **figura 8**.

A utilização dos clusters como blocos de montagem e conectores supramoleculares mistos também tem sido exploradas. A combinação dos clusters simétricos com outros complexos de rutênio  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ,<sup>46</sup>  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ ,<sup>47</sup>  $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ ,<sup>48</sup> e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^n$ <sup>45,49,50</sup> gerou uma série de novos compostos que se buscou combinar as características individuais de cada complexo visando a obtenção de novas propriedades.



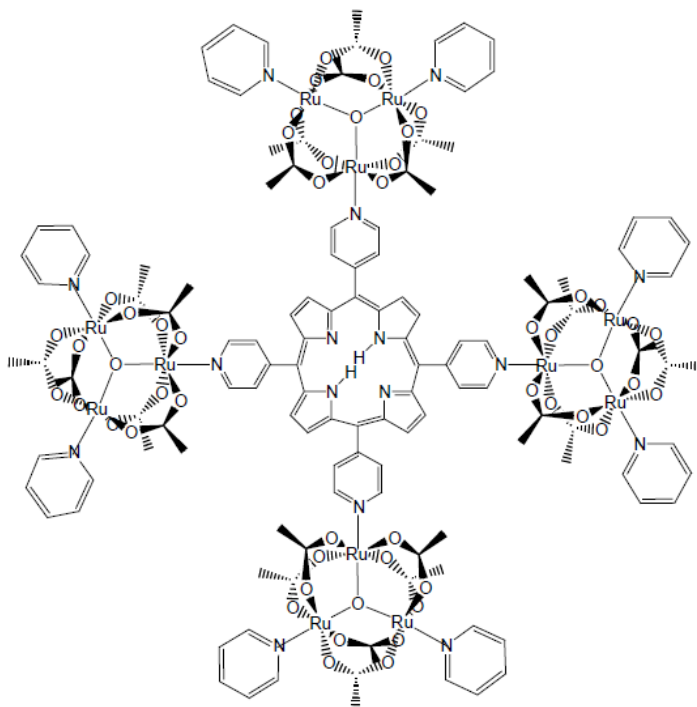
**Figura 8.** Oligômeros supramoleculares formados por clusters trinucleares de rutênio. (A) tetrâmero, (B) hexâmero e (C) decâmero.<sup>43,45</sup>

Na tese de doutorado de Dovidauskas<sup>51</sup> analisou-se a influência da coordenação de quatro clusters ao anel porfirínico com base em experimentos de coordenação axial dos ligantes  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , imidazol e piridina ao íon central  $\text{Zn}^{2+}$  da zinco-tetra(4-piridil)-porfirina(tetracluster) (ZnTCP), **figura 9**.

Neste trabalho, realizaram-se titulações e as alterações foram monitoradas através de mudanças espectrais na banda Soret; as constantes de equilíbrio foram calculadas segundo o método de Rose-dragon e comparadas com os valores obtidos para a Zinco meso-tetra(4-piridil)porfirina (ZnTpyP). As constantes de equilíbrio ( $K$ ) da (ZnTCP) foram obtidas espectroscopicamente e comparadas com a (ZnTpyP). Observou-se que os valores de ( $K$ ) correlacionam-se com o  $\text{pK}_a$  dos ligantes, sugerindo que a coordenação dos ligantes nitrogenados à ZnTPyP ou ZnTCP tem natureza de uma reação ácido-base de Lewis, um aumento no valor ( $K$ ) na ZnTCP em relação a ZnTPyP foi observado. Este comportamento demonstra que os clusters funcionam como grupos receptores de elétrons, aumentando a acidez do



núcleo porfirínico, portanto, favorecendo a coordenação de ligantes mais básicos o que modifica as suas propriedades catalíticas.



**Figura 9.** Estrutura das porfirino-clusters (TCP), que podem ser base livre ou metaladas.<sup>21</sup>

As propriedades catalíticas foram investigadas para as supermoléculas de manganês meso-tetra (4-piridil) porfirina coordenada a quatro clusters trinucleares de acetato de rutênio, MnTCP, uma vez que as Mn e Fe porfirinas são usadas como modelos do citocromo P-450, atuando como transferidores de oxigênio em processos catalíticos. Os resultados obtidos para Mn-TCP foram comparados com resultados obtidos para a Mn-TPyP, para avaliar as unidades [Ru<sub>3</sub>O] coordenadas ao anel porfirínico. Para o substrato o ciclo-octeno, a atividade catalítica da supermolécula na reação de epoxidação é comparável à atividade da MnTPyP. Porém, os resultados são bastante diferentes para a porfirina tetrasubstituída frente a um substrato pouco reativo como ciclo-hexano, o qual foi observado uma alta seletividade da espécie tetracluster levando a formação de apenas uma espécie

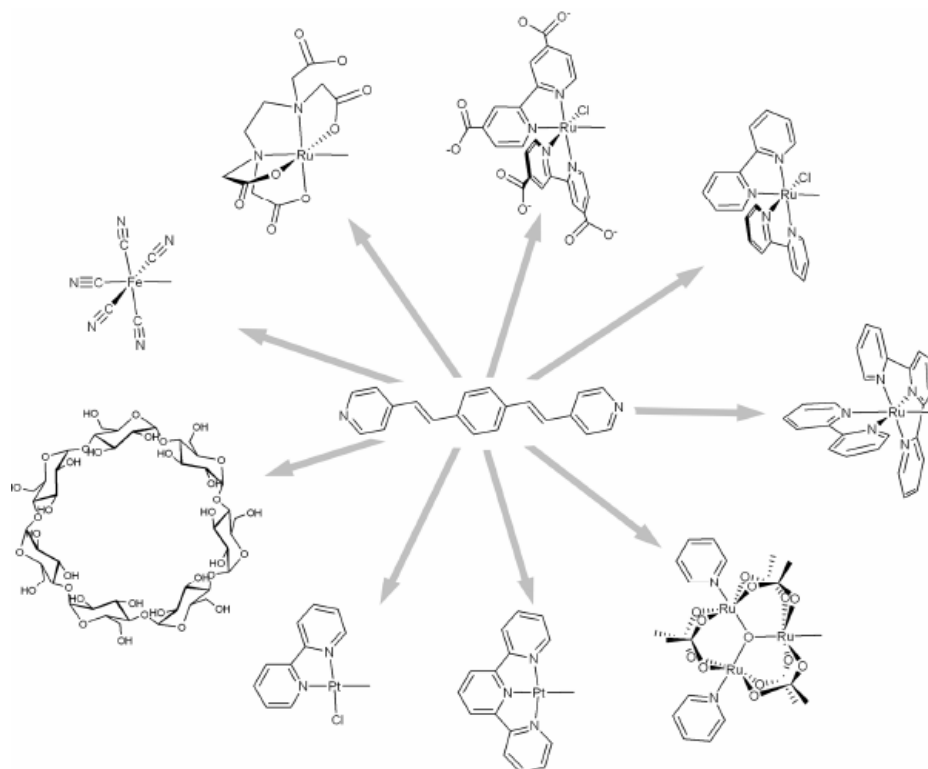
ciclo-hexanol (45%). A espécie MnTPyP oxida o ciclo-hexano à ciclo-hexanona (13%) e ao ciclo-hexanol (27%). Com o acompanhamento espectroscópico do meio reacional nas mesmas condições para a Mn-TPyP e Mn-TCP monitorou-se uma espécie intermediária  $Mn^V=O$  assistida pelos clusters periféricos de rutênio responsável pela atividade catalítica da MnTCP.

As propriedades catalíticas dos clusters trinucleares de acetato de rutênio foram complementadas por Nunes<sup>52</sup>, neste trabalho foram feitos estudos cinéticos para elucidar o mecanismo de catálise, com especial destaque para as duas espécies supramoleculares isoméricas de manganês meso-tetra-4-piridil-porfirina tetracluster, Mn3TCP e Mn4TCP, nos quais os complexos de bis(bipidina)(cloro)rutênio se coordenam à tetrapiridilporfirina através da posição meta ou para da ponte piridínica, respectivamente. Além da maior seletividade proporcionada pelos catalisadores, a substituição do íon cloreto pela água nos complexos periféricos de rutênio, intensificaram a atividade catalítica, gerando novos sítios ativos, do tipo Ru(IV)=O. Também foram estudados clusters trinucleares de rutênio, altamente reativos, no estado Ru(III)Ru(III)Ru(IV)=O. Estes foram gerados eletroquimicamente em solução aquosa, apresentando pronunciada atividade catalítica na oxidação do álcool benzílico. O isômero 4-piridilporfirina apresentou um rendimento catalítico de oxidação do ciclo-hexano superior ao se comparar com o isômero 3-piridilporfirina, estando de acordo com o modelo de acoplamento eletrônico entre as unidades periféricas e o núcleo porfirínico.<sup>53</sup> Também foi investigado a atividade catalítica do cluster assimétrico livre  $[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(H_2O)]^n$  e caracterizada a formação da espécie  $[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(H_2O)]^{2+}$  em 1,07 V (EPH) considerada como a espécie responsável pela catálise do álcool benzílico. A espécie  $[Ru_3O(AcO)_6(py)_2O]^+$  foi capaz de oxidar alcoóis a aldeídos.

Ainda inserido dentro do amplo contexto da química dos clusters trinucleares de acetato de rutênio, Sergio Toma<sup>54</sup> descreveu as sínteses e caracterizações de dois novos clusters trinucleares de rutênio contendo o ligante trans-1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]benzeno (BPEB) terminal ou como conector entre as unidades metálicas. O ligante BPEB é um composto de interesse em química supramolecular usado como blocos de montagem, visando explorar possíveis aplicações em nanotecnologia molecular, O BPEB é um composto planar formado por três anéis (2 piridínicos e 1 benzênico) unidos por duas pontes etilênicas. Em função da conjugação de ligações insaturadas e sua planaridade, o ligante apresenta níveis energéticos com fortes deslocalizações eletrônicas permitindo o seu uso como fios moleculares ou conectores- ponte. O BPEB apresenta um rico comportamento fotoativo, com ligações capazes de sofrer isomerização cis/trans mediado por luz de comprimento de onda adequado.

O ligante BPEB associado aos clusters trinucleares de rutênio, o destaque principal são os efeitos da deslocalização eletrônica destas espécies sobre o ligante, especialmente o composto dimérico, onde este ligante encontra-se em ponte entre unidades metálicas.<sup>55</sup>

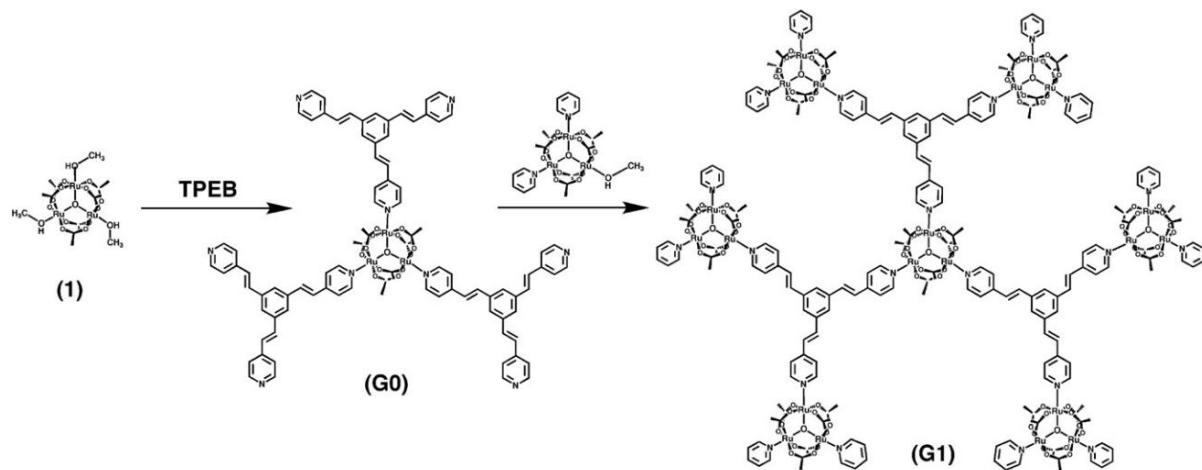
As características eletrocromicas do novo complexo monomérico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$  foram exploradas do ponto de vista qualitativo, em dispositivos eletrocromicos, a partir da sua incorporação em filmes de dióxido de titânio nanocristalinos. O comportamento eletrocromico dos clusters de BPEB teve ótimo desempenho em termos de mudanças ópticas, reversibilidade e reprodutividade. Na tese de Sergio Toma foram desenvolvidos novos sistemas supramoleculares baseados em complexos metálicos ligados por meio do ligante conjugado BPEB, **Figura 10**.



**Figura 10.** Alguns blocos de montagem relevantes em nanotecnologia molecular usando o ligante BPEB.<sup>54</sup>

Um dos aspectos mais desafiadores da química supramolecular e de coordenação é a construção de dendrímeros, senão pelo desafio de caracterizá-lo estruturalmente. Durante o doutoramento de Nikolaou<sup>45</sup> foi descrito uma rota convergente, ou seja, da periferia para o centro, para a geração de dendrímeros baseados na preparação das unidades periféricas  $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(4\text{-pic})_2(\text{pz})_2] - \mu_2 - \text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})\}^{3+}$  (4-pic = 4-metilpiridina, pz = pirazina) e no ligante central, o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pz})_3]^0$ . Posteriormente, Sergio Toma<sup>56</sup> preparou um heptâmero utilizando uma rota divergente, do centro para a periferia, na construção de dendrímeros,. Assim, o núcleo central da molécula (**G0**) foi preparado pela reação de 3 moléculas do ligante TPEB (*trans*-1,3,5-[tris(4-piridil)etenil]-benzeno) para cada cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ . Em seguida, esta espécie foi

coordenada a seis unidades do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$  formando o heptâmero (**G1**), **Figura 11**.



**Figura 11:** Síntese do heptâmero  $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{TPEB})_3[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2]_6\}(\text{PF}_6)_7$ .<sup>56</sup>

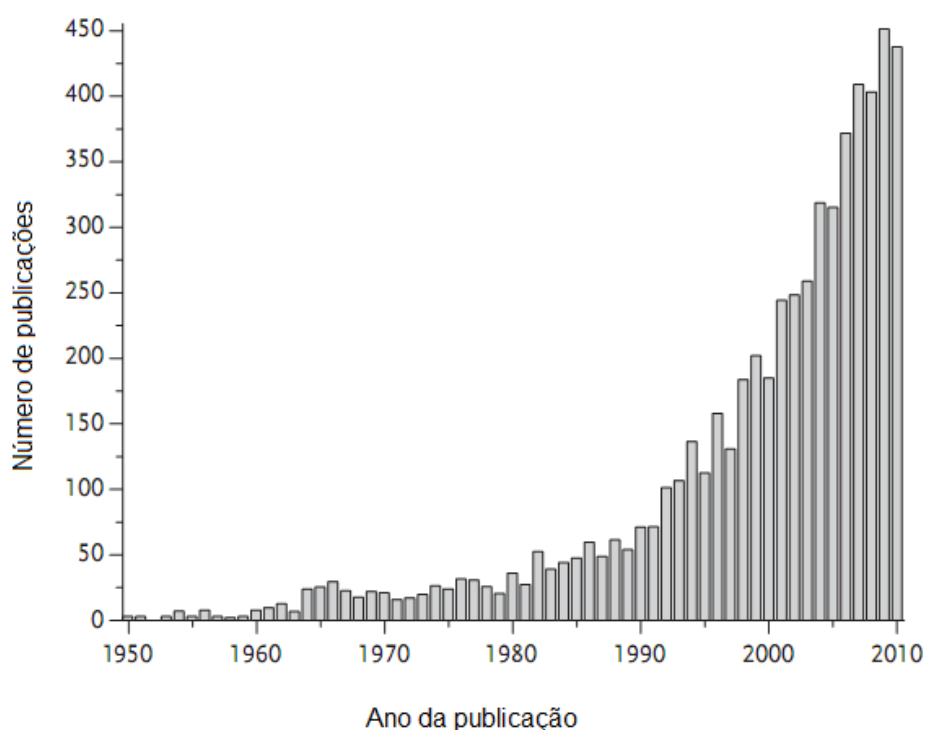
## 1.4. Ligantes terpiridínicos

Uma das interações mais importantes usadas na química supramolecular é a coordenação metal-ligante com o objetivo de se construir estruturas estendidas. A Química *metallo-supramolecular* diz respeito à montagem de estruturas supramoleculares através de interações entre íons metálicos e seus sítios coordenantes, os ligantes. A especificidade das interações é definida pelo número de coordenação preferencial, geometria do complexo de coordenação e o arranjo espacial dos átomos doadores do ligante. Baseado nisso, complexos quelatos derivados de ligantes N-heterocíclicos, como a 2',2'-bipiridina e 2',2':6',2''-terpiridina, tem contribuído amplamente para o desenvolvimento da química inorgânica moderna. Esses ligantes comportam-se como  $\pi$ -aceitadores eletrônicos quando coordenados a metais em baixos estados de oxidação. Os derivados de 2',2':6',2''-terpiridina são ligantes versáteis que podem ser aplicados na construção de sistemas supramoleculares e sua possibilidade de funcionalização podem ser exploradas em processos de automontagem de estruturas estendidas como por exemplo, dendrímeros e Metal Organic Framework (MOFs).<sup>57,58</sup>

As características mais bem conhecidas dos complexos metal-terpiridina são suas propriedades redox e fotofísicas, que dependem fortemente da influência eletrônica do grupo substituinte. Por isso, complexos terpiridínicos podem ser usados em fotoquímica no desenvolvimento de dispositivos luminescentes ou como sensibilizador na conversão de luz em eletricidade.<sup>59</sup> Os complexos terpiridínicos tem uma grande aplicação em química inorgânica medicinal como, por exemplo: agente antitumoral, biopolímero luminescente e determinante colorimétrico. Estes ligantes também vêm sendo utilizados em catálise simétrica e assimétrica e na construção de

nanoestruturas onde terpiridinas funcionalizadas estão coordenadas a um único íon metálico.<sup>60</sup>

O número de publicações tratando da química das terpiridinas tem aumentado nas últimas décadas, como mostra o histograma na **figura 12**.



**Figura 12:** Histograma do número de publicações contendo o termo “terpiridina” usando a base de dados Scifinder. (pesquisa foi realizada em 01/03/2011. Adaptado da referência [60].

O laboratório de Química supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do IQ-USP vêm realizando estudos espectroscópicos e eletroquímicos da reatividades de complexos N-heterocíclicos com metais de transição, especialmente o ferro(II), desde o início da década de 90.<sup>61-64</sup>

Na tese de doutoramento de Bonacin<sup>65</sup> foram desenvolvidos novos complexos de ferro e rutênio com ligantes terpiridínicos funcionalizados, capazes de gerar filmes finos e apresentar interações supramoleculares do tipo hóspede-hospedeiro. Esses complexos foram empregados na modificação de superfícies de dióxido de titânio, visando aplicações em sensores e dispositivos fotoeletrônicos.

Posteriormente, na tese de Assumpção<sup>66</sup>, estudou-se três derivados terpiridínicos funcionalizados e seus complexos de ferro(II): 4'-(3-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina (titpy),  $[\text{Fe}(\text{titpy})_2]^{2+}$ , 4'-(4'-fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (phtpy),  $[\text{Fe}(\text{phtpy})_2]^{2+}$  e 4'-(4-bromo-fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (Br-phtpy),  $[\text{Fe}(\text{Br-Phtpy})_2]^{2+}$ . A investigação destes complexos foi realizada por métodos espectroscópicos, físicos-químicos e computacionais, as propriedades dos complexos sintetizados foram explorados empregando-se o conceito de química supramolecular, através da interação dos mesmos com  $\beta$ -ciclodextrina, matriz de gel de pentóxido de vanádio e nanopartículas de ouro. Os materiais gerados apresentaram características que os tornaram possíveis a sua aplicação em diferentes áreas como: dosimetria UV-Vis, baterias e armazenamento de cargas e nanoestruturas organizadas.

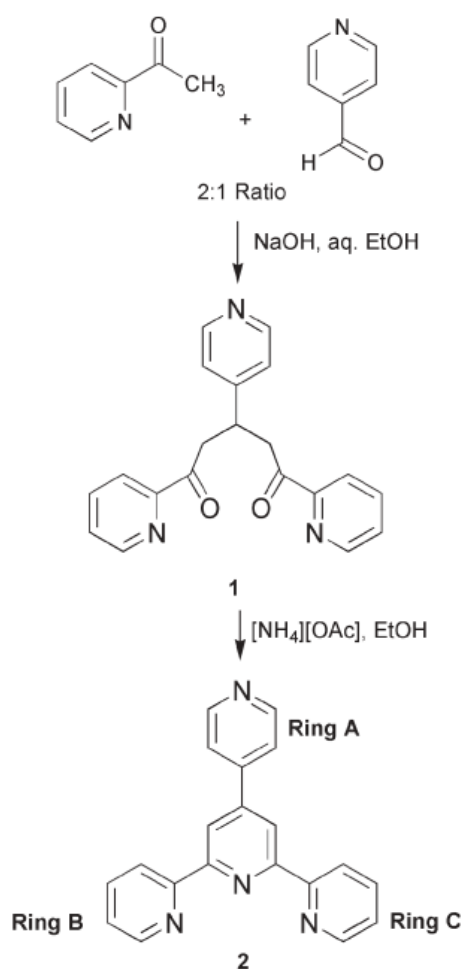
A terpiridina foi sintetizada e isolada pela primeira vez por Morgan<sup>67</sup> e colaboradores no início da década de 30. O método de síntese consistiu em aquecer piridina e  $\text{FeCl}_3$  em um autoclave a  $340^\circ\text{C}$  em 50 atm de pressão durante 36 h, a reação consiste em desidrogenação da piridina. Em 1937, Morgan desenvolveu uma nova rota de síntese de terpiridinas utilizando o ácido 2-carboxi-piridil, conhecido como ácido picolínico, esse método empregou íons  $\text{Fe}(\text{II})$  como metal coordenante, a separação era feita por uma solução alcalina seguida por extração por solvente.<sup>68</sup>



Um grande avanço nos métodos de síntese de ligantes polipiridínicos surgiu a partir dos trabalhos de F. Kröhnke. Em 1976, esse conceituado pesquisador em química orgânica publicou um artigo explicando uma nova rota sintética para derivados terpiridínicos.<sup>69</sup> A síntese ocorre em etapas, a primeira etapa consiste na formação de um composto  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados que em seguida origina um enolato. Na segunda etapa é necessária a geração de um íon piridínico, o último passo consiste numa reação de adição de Michael para a geração de uma diona. Finalmente, a diona sofre um processo de ciclização levando a formação do anel piridínico central, gerando a formação do ligante terpiridínico.<sup>65</sup> A metodologia clássica desenvolvida por Kröhnke apresenta alguns problemas se comparada com as propostas atuais para a obtenção de terpiridinas, tais como: baixo rendimento dos produtos, utiliza-se grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos como piridinas e halogenados e requer uma extensa etapa de purificação.<sup>70</sup>

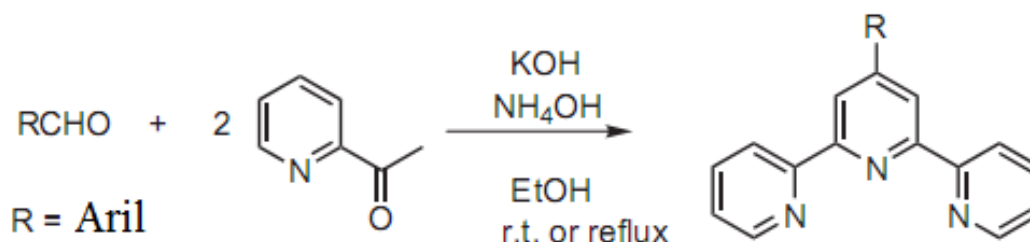
Em 2005 Smith<sup>70</sup> publicou um método alternativo para a síntese do ligante 4'-piridil-terpiridina. A proposta baseia-se na utilização de um solvente *green*, o polietilenoglicol (PEG-300), que se tornou um meio alternativo em síntese química por apresentar as seguintes características: não ser tóxico, reciclável, miscível em água e de baixo custo. Na metodologia tradicional a terpiridina é obtida através da formação via 1,5-diona, utilizando-se um solvente convencional como, por exemplo, o etanol. Neste solvente, muitas vezes a reação apresenta baixo rendimento de formação da 1,5-diona, porque reação da 2-acetilpiridina com a 4-piridilcarboxialdeído e hidróxido de sódio é extremamente exotérmica e resulta num resíduo preto e intratável. Baseado nisto, na metodologia desenvolvida por Smith, o meio reacional é controlado pelo abaixamento da temperatura a 0°C e a utilização do PEG-300 de baixo peso molecular. No experimento de formação da 1,5-diona

envolve a condensação da 2-acetilpiridina com a 4-piridilcarboxialdeído na relação de 2:1, respectivamente. A **figura 13** mostra as etapas da reação para a obtenção do ligante **pytpy**, no **esquema 1**, a adição da 2-acetilpiridina ao PEG 300 a 0°C e NaOH moído resulta na formação de uma mistura amarela contendo o íon enolato e após 10 minutos adiciona-se a 4-piridilcarboxialdeído, o tempo de reação é de 2 horas e a mistura muda de amarelo para vermelho e forma o intermediário 1,5-diona. Após esta etapa, a 1,5-diona pode ser convertida em terpiridina pela adição de acetato de amônio, **esquema 2**.<sup>70,71</sup>




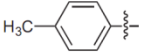
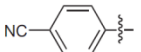
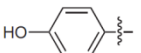

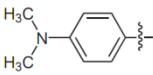
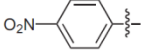
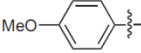
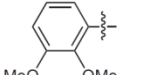
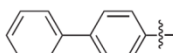

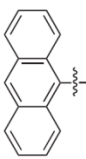


**Figura 13:** Esquema de formação do intermediário 1,5-diona (1) e terpiridina (2) usando etanol como solvente.<sup>70</sup>

No mesmo ano, Wang<sup>72</sup> publicou um artigo propondo uma rota mais simples para a obtenção de ligantes do tipo 4'aril-2,2':6',2"-terpiridina. Neste método o autor sintetiza as terpiridinas numa única etapa colocando todos os reagentes na seguinte ordem: Em etanol adiciona-se 2-acetilpiridina e benzaldeído, em seguida hidróxido de potássio (KOH) moído para gerar o enolato e hidróxido de amônio para gerar a piridina central. A reação se processa a temperatura ambiente por 4 horas, **figura 14**, após o sólido branco formado é filtrado e purificado por técnica de recristalização utilizando-se a combinação 1:1 metanol e clorofórmio. Na **tabela 1** são mostrados a gama de possibilidades de se obter diferentes ligantes do tipo 4'aril-terpiridina pelo método de Wang. Esta referência foi utilizada para a síntese de alguns ligantes durante os trabalhos de doutoramento, os dados de caracterização estão disponíveis nos anexos da Tese.



**Figura 14:** Esquema da síntese de 4'aril-2,2':6',2"-terpiridina usando o método de Wang.<sup>72</sup>

**Tabela 1** Condições reacionais e rendimento para a obtenção de 4'aril-2,2':6',2''-terpiridina.<sup>72</sup>

Ligand	R	Reaction time (h), yield (%) <sup>b</sup>	Reported yield (%), <sup>c</sup> (steps) <sup>d</sup>
1		2, (53)	<5, (4) <sup>6e</sup>
2		2, (49)	19, (4) <sup>5</sup> ; 46 (1) <sup>13</sup>
3		4, (42)	36, (5) <sup>6e</sup>
4		12, (43)	40, (2) <sup>17</sup>
5		2, (56)	70, (2) <sup>5</sup>
6		12, (25)	17, (4) <sup>5</sup> ; 29, (4) <sup>6e</sup>
7		4, (51)	65, (2) <sup>5</sup> ; 34, (5) <sup>6e</sup>
8		12, (20)	20, (4) <sup>5</sup>
9		24, (27)	New
10		4, (48)	42, (1) <sup>6f</sup>
11		4, (32)	No yield available <sup>18</sup>
12		24, <sup>g</sup> (27)	59, (2) <sup>4c</sup>
13		4, (24)	69, (2) <sup>19</sup>
14		4, (42)	69, (2) <sup>20</sup>

<sup>a</sup> Reaction conditions: 1.0 equiv aryl aldehyde, 2.0 equiv 2-acetyl pyridine, 2.0 equiv KOH, 2.5 equiv NH<sub>4</sub>OH, EtOH, r.t.

<sup>b</sup> Isolated yield of first crop of precipitate in our work.

<sup>c</sup> Isolated overall yields as previously reported.

<sup>d</sup> Number of reaction steps from commercially available starting materials.

<sup>e</sup> In ref.<sup>6</sup>, from 4'-TfO-2,2':6',2''-terpyridine (TfO-tpy, 45% overall yield over 3 steps) or 4'-bromo-2,2':6',2''-terpyridine (45% overall yield over 4 steps).

<sup>f</sup> Starting from 4'-*p*-bromophenyl-2,2':6',2''-terpyridine.

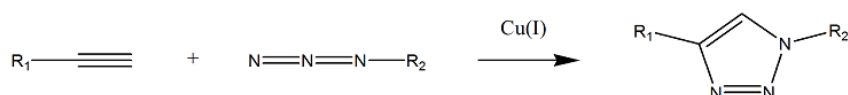
<sup>g</sup> Reaction conditions: 1.0 equiv 9-anthryl aldehyde, 2.0 equiv 2-acetyl pyridine, 2.0 equiv KOH, 2.5 equiv NH<sub>4</sub>OH, EtOH, reflux, 24 h.

## 1.5 Click Chemistry

Um conceito que vem se destacando nos últimos anos relacionado com a obtenção de estruturas estendidas, dendrímeros e polímeros surgiu em 2001 com os trabalhos de Sharpless e colaboradores, focando-se em reações modulares de alta eficiência denominada de *Click Chemistry*.<sup>73</sup> Embora, originalmente tenha surgido no campo da química de polímeros e materiais esse conceito se estendeu rapidamente a outros ramos da química. Dada a crescente importância, o periódico *Macromolecules* (American Chemical Society) publicou em 2008 e início de 2009 um exemplar virtual reunindo 27 artigos a cerca do tema.<sup>74</sup>

O termo *Click Chemistry* é definido de forma abrangente, como reações químicas que se destacam por serem quantitativas, sem formação de subprodutos ou reações paralelas e realizadas em condições brandas. Um dos motivos pelo seu destaque na química de materiais diz respeito a sua natureza modular, possibilitando a incorporação de unidades funcionais de interesse.

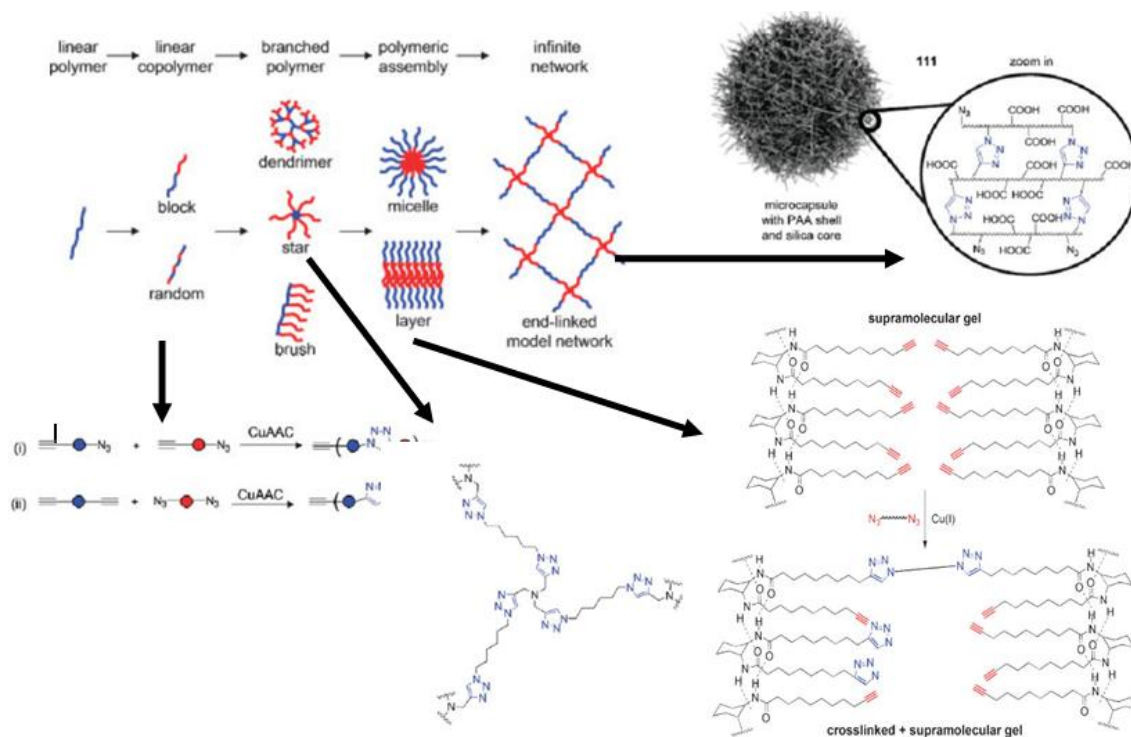
Entre as principais reações que reúnem tais características pode-se citar a reação de cicloadição dipolar [3+2] catalisada por cobre (I) entre alcinos e azidas (CuAAC), descrita por Medal e Shapless, **figura 15**.<sup>75,76</sup> Embora essa reação *Click Chemistry* seja a mais popular outras importantes podem ser citadas, tais como a tiol-eno e a cicloadição Diels-Alders [4+2] dieno-olefina.



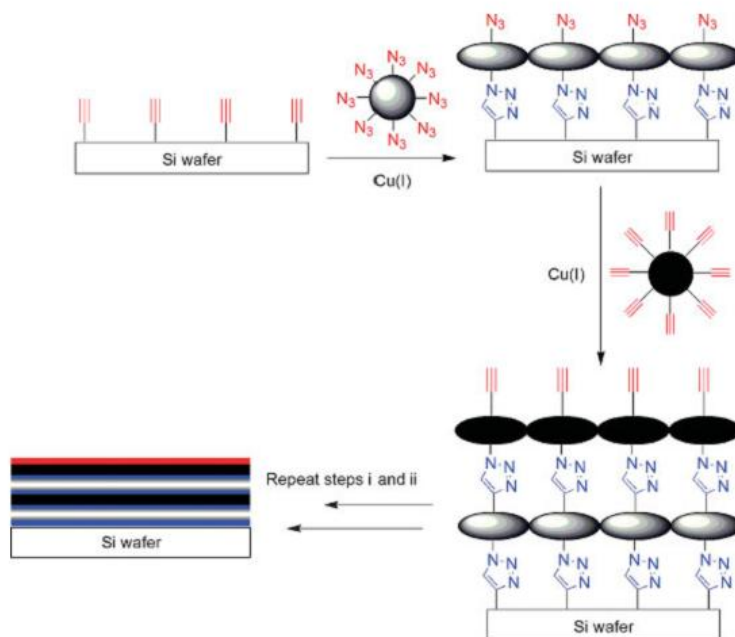
**Figura 15:** Exemplo de reação de cicloadição azida-alcino catalisada por cobre(I) com formação do anel triazol.

As reações do tipo click chemistry tem sido utilizadas na construção de diversos tipos de materiais poliméricos, principalmente as do tipo CuAAC. Na química de materiais, reações com alta eficiência e seletividade, além do conceito de modularidade são aspectos cruciais. Os blocos de montagem podem ser projetados e construídos de modo que apresentem as propriedades funcionais e estruturais de interesse, porém a forma de união dos mesmos deve ser levada em consideração. Reações CuAAC são exemplos que apresentam os principais requisitos de seletividade (que assegura a reação nas posições específicas) e rendimento (que assegura a completa funcionalização). Alguns exemplos das reações CuAAC podem ser observadas na **figura 16**.<sup>77</sup>

Outro aspecto importante destas reações click chemistry é a possibilidade de modificação de superfícies e incorporação de espécies químicas de interesse. Filmes finos poliméricos construídos na superfície de eletrodos são de grande importância num vasto número de aplicações incluindo sensores, dispositivos eletrônicos, entre outros. Uma forma interessante de obtenção de filmes montados camada por camada (LbL) em superfícies seria pelo método de automontagem covalente, porém poucos exemplos foram descritos na literatura devido a ausência de blocos de montagem e reações que apresentem as características necessárias para tal fim. Desta forma, a maioria dos exemplos de obtenção de filmes LbL sobre superfícies apresenta interações não-covalentes, tais como ligações de hidrogênio ou eletrostática, comprometendo as propriedades mecânicas e aplicabilidade destes filmes. Como exemplo de reações do tipo CuAAC utilizando a abordagem covalente na obtenção de filmes LbL montados covalentemente como pode ser observado na **figura 17**.<sup>77</sup>



**Figura 16:** Exemplos representativos de reações *Click Chemistry* CuAAC resultando em diferentes arquiteturas. As regiões azuis e vermelhas representam diferentes blocos de montagem unidos por reações do tipo de cicloadição azida-alcino. Adptado da referência.<sup>77</sup>



**Figura 17:** Montagem de filmes camada por camada a partir de espécies dendriméricas funcionalizadas com grupamento azidas. Adptado da referência.<sup>77</sup>

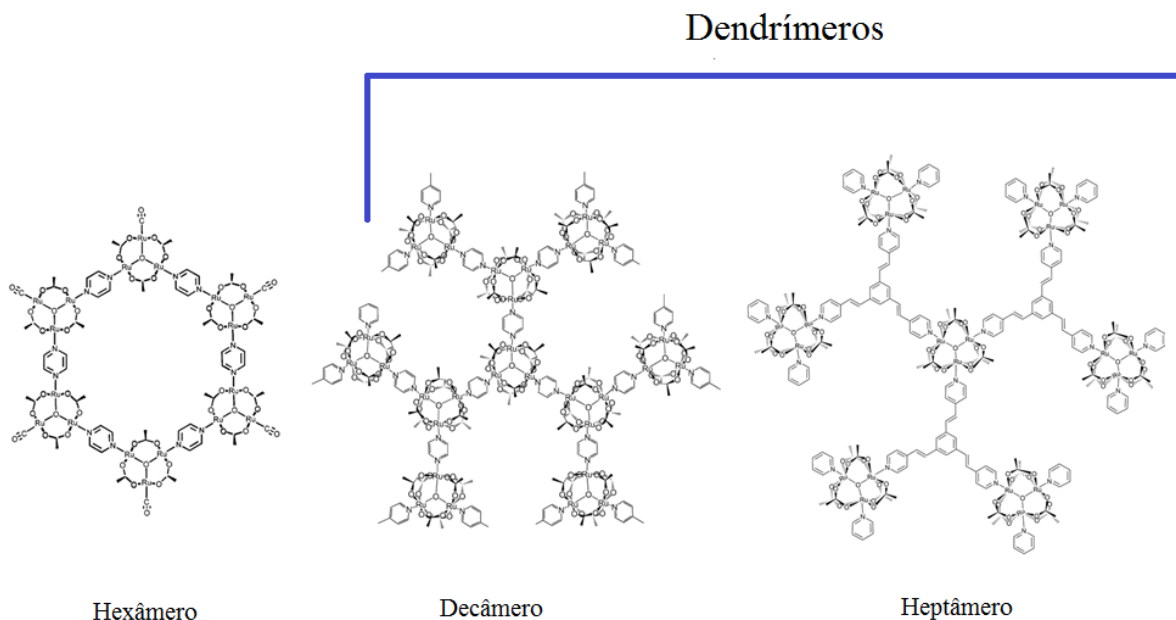
Até o momento, reações Click Chemistry para obtenção de nanomateriais utilizando-se química de coordenação foram pouco descritas na literatura. Com respeito ao tema, as reações de coordenação entre íons metálicos e ligantes apresentam grandes vantagens tanto em aspectos estruturais, fazendo-se uso de ricos ambientes poliédricos desses íons, quanto reacionais, a partir de certas interações coordenativas metal-ligante altamente seletiva e favorável termodinamicamente (*elevado driving-force*).

Com base nessas características que tornam as reações Click Chemistry eficazes na junção de blocos de montagens em nanomateriais, nosso laboratório tem se empenhado na busca de sistemas coordenativos que agreguem as mesmas características. Um sistema que reúne tais características e tem sido testado é constituído pelos blocos de montagem baseados em clusters trinucleares de acetato de rutênio e ligantes terpiridínicos.

Como estratégia principal, foram escolhidos os clusters trinucleares de acetato de rutênio em função de suas características eletrônicas e estruturais favoráveis. Em trabalhos anteriores, a modificação com ligantes nas posições axiais permitiu a elaboração de estruturas planares, estendidas e triangulares formadas com ângulos ao redor de  $120^\circ$  entre os ligantes como pode ser observado na **figura 18**. Embora estruturas como estas sejam possíveis de se obter, suas sínteses são muitas vezes complexas e envolvem muitas etapas de preparo e purificação, além de rendimentos baixos. Neste sentido, o grupo de pesquisa do LQSN vem trabalhando no desenvolvimento de novos blocos de montagens e abordagens sintéticas. Conforme já apresentado, Nikolaou<sup>45</sup> e Sergio Toma<sup>56</sup> propuseram duas rotas convergente e divergente, respectivamente, para a construção de estruturas



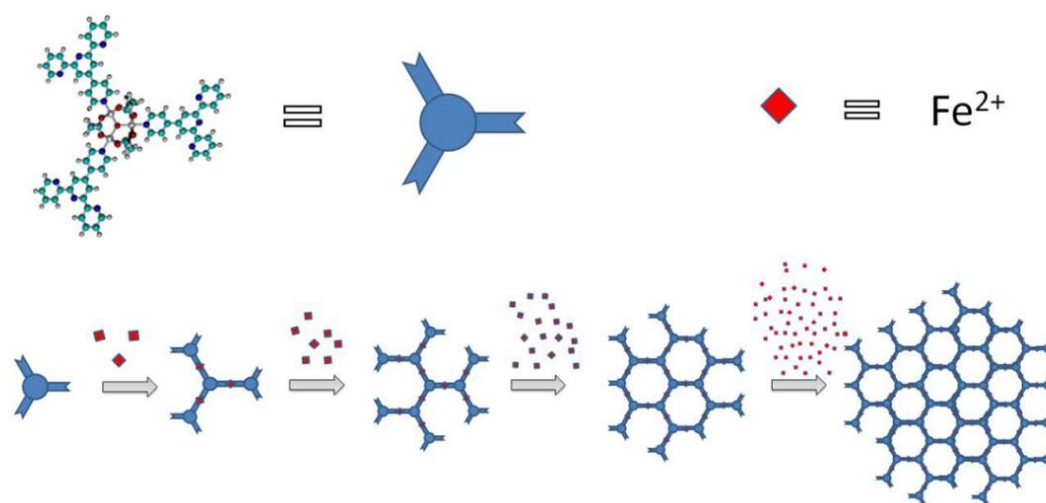
estendidas, dendrímeros, utilizando clusters trinucleares de acetato de rutênio como blocos de montagem.



**Figura 18:** Exemplos de sistemas que apresentam estruturas obtidas a partir de clusters com diferentes ligantes axiais.<sup>45,56, 78</sup>

Embora o desenvolvimento de novas rotas sintéticas tenham sido importantes para o surgimento de novas estruturas oligoméricas baseadas nos clusters como blocos de montagem, a obtenção de novos materiais poliméricos requer a elaboração de uma nova estratégia de preparo. Uma das alternativas mais promissoras é a utilização de reações seletivas e eficientes como apresentadas pelas reações *Click Chemistry*.

Assim, a presente tese apresenta o desenvolvimento de um novo conceito de preparo de estruturas poliméricas através de reações coordenativas altamente seletivas e eficientes a partir de clusters trinucleares de rutênio com ligantes terpiridínicos e íons ferro(II) , **figura 19**.<sup>1</sup>



**Figura 19:** Representação esquemática do novo conceito para a geração de estruturas estendidas obtidas a partir de clusters trinucleares de rutênio com ligantes terpiridínicos e íons metálicos, como por exemplo,  $\text{Fe(II)}$ .<sup>1</sup>

# Capítulo 2

## Objetivos

A tese tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento da química supramolecular, através de uma nova abordagem para a construção de estruturas estendidas de interesse nanotecnológico, empregando-se os clusters trinucleares de acetato de rutênio como blocos de montagem. Estes clusters são interessantes porque apresentam uma combinação muito grande de estados de oxidação formando espécies estáveis e geralmente inertes à dissociação dos seus ligantes. Como dito anteriormente, dentro do contexto nanotecnológico, os complexos trinucleares de rutênio têm apresentado aplicações em diferentes campos como catálise, dispositivos eletrocromáticos e portas lógicas.

Através da abordagem bottom-up, propõe-se desenvolver novos sistemas supramoleculares baseados na combinação do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  com íons ferro (II) gerados e caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica e depositados em eletrodos GC e FTO, utilizando uma abordagem click chemistry.

Para melhor compreender o processo de formação de filmes em eletrodos GC ou FTO foram sintetizados três novos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  e  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_2$  que foram caracterizados por espectrometria de RMN, ESI-MS, espectroeletróquímica além de técnicas voltamétricas.

# Capítulo 3

## Materiais e métodos

### 3.1 Reagentes

Os solventes e reagentes comuns utilizados nas sínteses e medidas de caracterização foram de grau analítico, obtidos comercialmente e sem prévia purificação, exceto quando mencionados.

Os ligantes terpiridínicos foram obtidos por uma síntese de Kröhnke com algumas modificações na metodologia e no processo de recristalização para se obter melhor rendimento e maior grau de pureza dos ligantes.<sup>70,79-81</sup> Os clusters trinucleares de acetato de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  foram preparados de acordo com os procedimentos descritos na literatura para a preparação de espécies análogas.<sup>26,27,43,45,82</sup>

### 3.2 Equipamentos e Técnicas

As análises elementares (C, H, N) foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) em um equipamento Perkin Elmer modelo 2400 a partir da combustão das amostras sólidas dos compostos a 925 °C em atmosfera de oxigênio.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Varian 300MHz modelo INOVA 1 ou Bruker 500 MHz modelo DRX500 a partir de soluções de concentração próximas a  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  dos complexos ou ligantes com solventes deuterados adequados a cada amostra. Os deslocamentos químicos foram indicados em partes por milhão (ppm) relativo aos sinais dos núcleos dos hidrogênios residuais dos solventes, referentes ao tetrametilsilano (TMS)  $^1\text{H}$  ( $\delta = 7,26$  ppm para clorofórmio- $[\text{d}_1]$ ), ( $\delta = 2,50$  ppm para dimetilsulfóxido- $[\text{d}_6]$ ), ( $\delta = 1,94$  ppm para acetonitrila- $[\text{d}_3]$ ) e  $^{13}\text{C}$  ( $\delta = 77$  ppm para clorofórmio- $[\text{d}_1]$ ), ( $\delta = 39,7$  ppm para dimetilsulfóxido- $[\text{d}_6]$ ).<sup>83,84</sup>

As medidas de espectrometria de massa electrospray (ESI-MS) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP em um equipamento Bruker Daltonics Esquire 3000 Plus ou no Laboratório de Espectrometria de Massa Thomson do Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em um espectrômetro de massa de alta resolução Q-ToF (Micromass). As amostras foram dissolvidas em metanol, água ou acetonitrila e introduzidas através de bombas configuradas para um fluxo de  $10 \mu\text{L min}^{-1}$ . Os espectros ESI foram obtidos utilizando voltagens típicas de 3-4 kV no capilar e 20 V no cone.

Os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial (DPV) foram adquiridos em um potenciostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 28 ou em um equipamento da Autolab EcoChimie, modelo PGSTAT 30. Os experimentos foram realizados no solvente orgânico DMF e utilizou-se um sistema convencional de três eletrodos constituídos por um eletrodo de trabalho discoide de platina, um fio de platina espiralado como contra-eletrodo e um eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ ). Foi utilizado como eletrólito uma solução  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{TEAClO}_4$  (perclorato de tetraetilamônio). Os valores dos potenciais de meia onda

$E_{1/2}(E_{pa}+E_{pc})/2$  foram convertidos para a escala de EPH adicionando-se 0,503 V aos valores experimentais obtidos.

Os espectros de absorvância, transmitância e refletância UV-visível foram coletados em um espectrofotômetro *Hewlett Packard* modelo *HP8453A* com rede de diodos (190 a 1100 nm) ou em um espectrofotômetro de sonda óptica *Field Spec3* (350 a 2500nm).

### 3.3 Sínteses

#### 3.3.1- Síntese do ligante 4'-piridil-terpiridina (pytpy)

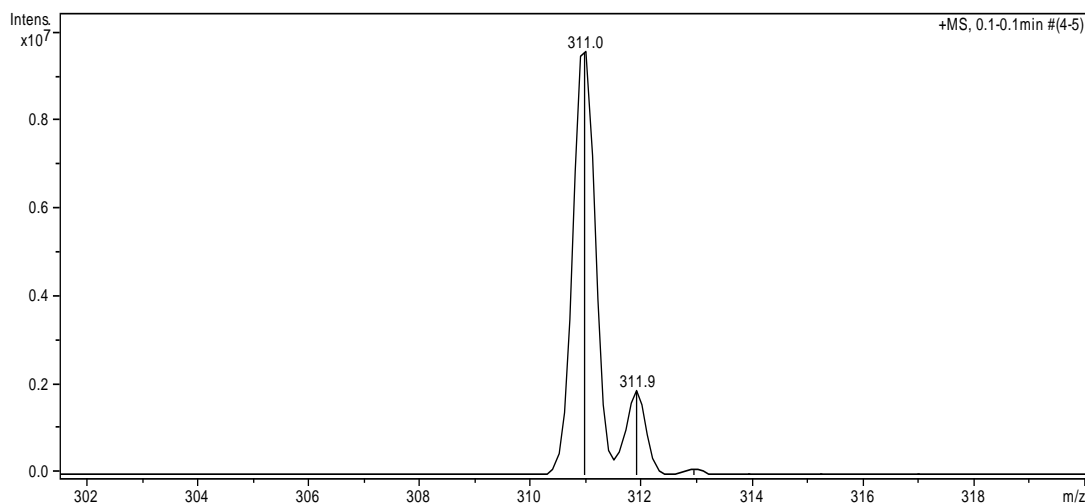
O ligante **pytpy** foi sintetizado com base no método descrito por Smith,<sup>70</sup> no qual 1,65 g de NaOH (41,25 mmol) macerado foi dissolvido em 35 mL de *Polietilenoglicol*-PEG 300, a solução permaneceu por 10 minutos à 0 °C. Em seguida, acrescentou-se 4,6 mL (41,01 mmol) de 2- acetilpiridina e agitou-se por 10 minutos, após foi adicionado 1,96 mL (20,60 mmol) de 4'-piridinacarboxaldeído. A reação permaneceu por 2 horas com agitação manual a cada 15 minutos e em banho de gelo. Com o decorrer da reação a coloração mudou de amarelo para vermelho.

A segunda parte da síntese consiste em adicionar à mistura 10 g de  $NH_4(AcO)$ , 25 mL de  $NH_4OH$  e aquecer a mistura até 100 °C por 2 horas em banho-maria, durante este tempo a cor da mistura muda de vermelho para marrom. A terceira parte do procedimento de síntese da **pytpy** consistiu em adicionar 75 mL de água destilada à mistura e logo em seguida filtrou-se a vácuo num filtro de placa

porosa. Com isso, o precipitado é isolado por filtração. Após esta etapa, lavou-se o precipitado com 50 mL de água e 10 mL de etanol.

Por fim, o sólido retido no filtro foi purificado por técnica de recristalização. Os solventes escolhidos foram etanol e água. O etanol foi adicionado quente ao sólido com objetivo de homogeneizar o material e em seguida foi adicionado água a temperatura ambiente. Notou-se a precipitação de pequenos cristais brancos. Após uma noite em repouso, a solução foi filtrada em funil de placa porosa e o sólido obtido foi seco em dessecador à vácuo. Rendimento: 40%. Resultado da análise elementar: C 77,23 %; H 4,75 %, N 17,60 %. Calculado para  $C_{20}H_{14}N_4$  ( $310,35 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 77,40 %; H 4,55%; N 18,05%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 311,0 valor calculado para  $[C_{20}H_{14}N_4]^+$ .

**Figura 20.**



**Figura 20:** Expansão do espectro ESI/MS do ligante **pytpy** na região do íon molecular  $[C_{20}H_{14}N_4]^+$  centrado em m/z 311,0, em metanol.

### 3.3.2- Síntese do cluster Mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$

Em um balão de 500 mL adicionou-se 5 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (24,1 mmol) com 10 g de  $\text{Na}(\text{AcO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (73,5 mmol) em uma mistura de 125 mL de etanol absoluto e 125 mL de ácido acético glacial sob refluxo por 4 horas. Deixou-se a solução resultante em repouso por uma noite para que o excesso de acetato de sódio  $\text{Na}(\text{AcO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  depositasse. Após a separação do resíduo sólido por filtração, a solução foi rotoevaporada até a formação de um óleo. Esse óleo foi ressuscitado em 100 mL de metanol e rotoevaporado novamente até a secagem. O procedimento foi repetido três vezes e finalmente adicionou-se 200 mL de acetona para a precipitação do complexo. O sólido verde assim obtido foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Rendimento 5,50 g de produto ( $\eta = 37\%$ ). Resultado da análise elementar: C 22,53%; H 2,91%; N 0,34%. Calculado para  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$  (828,64 g mol<sup>-1</sup>): C 24,64%; H 4,01%; N 0,00%.

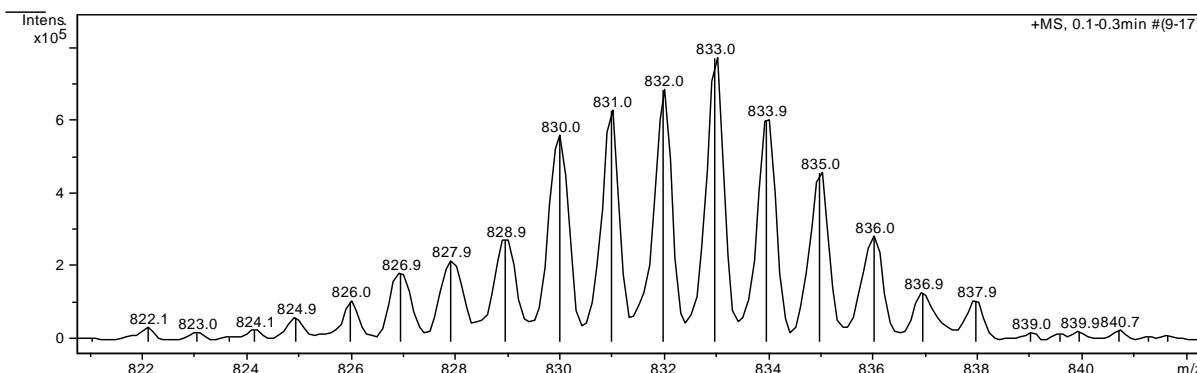
### 3.3.3-Síntese do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2\text{CH}_3\text{OH}]\text{PF}_6$

A síntese do cluster assimétrico precursor envolve três etapas subsequentes: primeiramente a formação do  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , após  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  e finalmente o  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{MeOH})] \cdot \text{PF}_6$ . A síntese dos clusters precursores está bem discutida em trabalhos preliminares do grupo de pesquisa.<sup>43,45</sup>

Em um balão de 250 mL dissolveu-se 940 mg de  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{CO})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (1mmol) em 100 mL de diclorometano. A solução permaneceu sob agitação e adicionou-se lentamente 20 mL de solução 0,15 mol L<sup>-1</sup> de bromo  $\text{Br}_2$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A solução final foi agitada por 10 minutos e foi



rotoevaporada até a secagem completa. O resíduo foi ressuspenso em 80 mL de metanol e refluxado por 30 minutos. A seguir, adicionou-se uma solução de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  preparada pela dissolução de 960 mg (5,8 mmol) em 10 mL de metanol. A solução foi resfriada e observou-se a formação de cristais azuis. O produto foi isolado por filtração, lavado com éter etílico, seco ao ar e sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 940 mg de produto ( $\eta = 90\%$ ). Resultado da análise elementar: C 27,06 %; H 3,14%; N 2,81%. Calculado para  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2\text{CH}_3\text{OH}]\text{PF}_6$  ( $1010,86 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 27,39 %; H 3,20 %; N 2,78%. O íon molecular foi observado por espectrometria de massa ESI/MS:  $m/z$  833,0 valor calculado para  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2]^+$ . Neste espectro a presença do pico principal atribuiu-se devido à saída do metanol, associado à forma  $\text{M}^+$ . **Figura 21.** No **apêndice 8.1** encontra-se o Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2\text{CH}_3\text{OH}]\text{PF}_6$ .

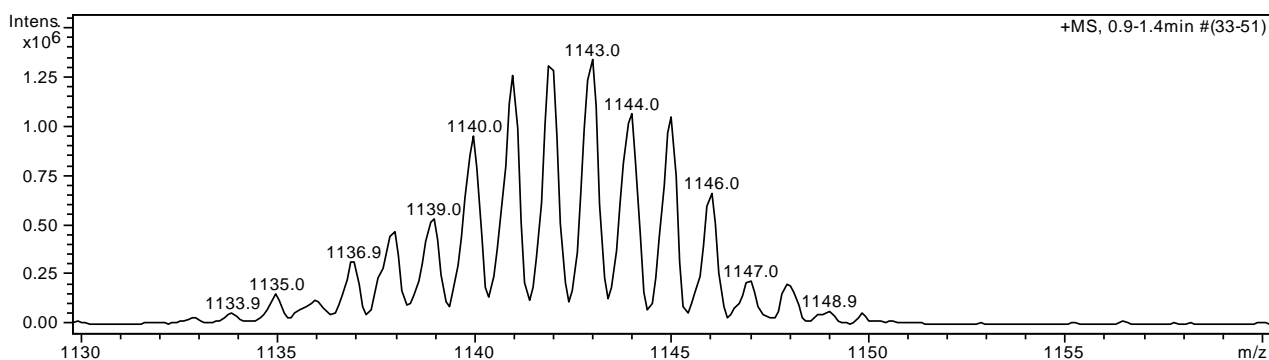


**Figura 21:** Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$  mostrando a distribuição isotópica centrada em  $m/z$  833,0, em metanol e água.

### 3.3.4- Síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$

O cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  foi preparado reagindo-se quantidades estequiométricas do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$  e do ligante

4'-piridil-terpiridina (**pytpy**) na relação de 1:1 em diclorometano. Assim, 150 mg (0,15 mmol) do cluster assimétrico foram solubilizados em 30 mL de uma mistura  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50:50% em volume) e à seguir, adicionou-se 46,5 mg (0,15 mmol) do ligante **pytpy** dissolvidos em 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A solução foi mantida em sistema aberto, sob agitação, por 72 horas, fazendo a reposição, para compensar a evaporação gradual do diclorometano. Após esse período, a solução foi adicionada lentamente em 100 mL de éter etílico, resultando na formação de um precipitado azulado. O sólido formado foi filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em um dessecador contendo sílica-gel até peso constante. Rendimento de reação 80%. Os resultados calculados da análise elementar e espectrometria de massa para o composto de fórmula  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  com massa molecular de  $1288,99 \text{ g mol}^{-1}$  se apresentou coerente com o esperado para o padrão isotopológico do rutênio. Valores calculados: C% 39,20, H% 3,29, N% 6,53. Experimental: C% 38,47, H% 3,71, N% 6,63. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 1143 valor calculado para  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]^+$ . **Figura 22.**



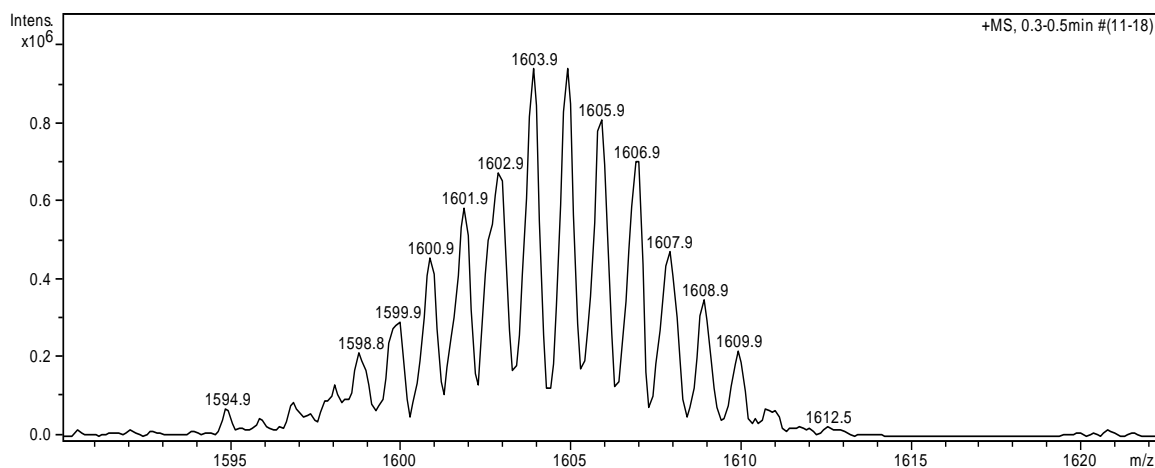
**Figura 22:** Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]^+$  centrado em m/z 1143,0, em metanol.

### 3.3.5- Síntese do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$

O cluster simétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^0$  foi preparado pela reação de 135,5 mg ( $1,6 \times 10^{-4}$  mol) do cluster mãe  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ , dissolvidos em 25 mL de metanol, com 155 mg ( $5 \times 10^{-4}$  mol) do ligante 4'-piridil-terpiridina (**pytpy**) em 25 mL de diclorometano. A mistura reacional permaneceu por 2h em refluxo. Após o resfriamento, a solução foi concentrada em rotoevaporador a aproximadamente 1/3 do volume inicial, filtrada a vácuo, lavado com metanol e água gelada e o sólido violeta obtido foi seco ao ar e por fim em um dessecador a vácuo com sílica-gel.

O cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^0$  foi dissolvido em diclorometano e oxidado a espécie  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^+$  com a adição de solução de  $\text{Br}_2$  em diclorometano sob agitação por 30 minutos. Por fim, O solvente foi removido em um rotoevaporador, o sólido verde obtido foi dissolvido em 40 mL de metanol e o produto precipitado pela adição de 200 ml da solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (25,15 mmol/L).

O produto foi refrigerado por 48 horas e o precipitado verde foi filtrado, lavado com metanol e éter etílico e seco em dessecador a vácuo. Rendimento: 63%. Resultado da análise elementar: C 49,32 %; H 3,92 %; N 9,51 %. Calculado para  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  ( $1751,1 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 49,43 %; H 3,46 %; N 9,61 %. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI-MS: m/z calculado para  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{O}_{13}\text{Ru}_3 = 1604,1$  ( $\text{M}^+$ ); observado m/z: 1603,9. Os padrões isotópicos observados concordam com a fórmula do íon molecular proposto. **Figura 23.**

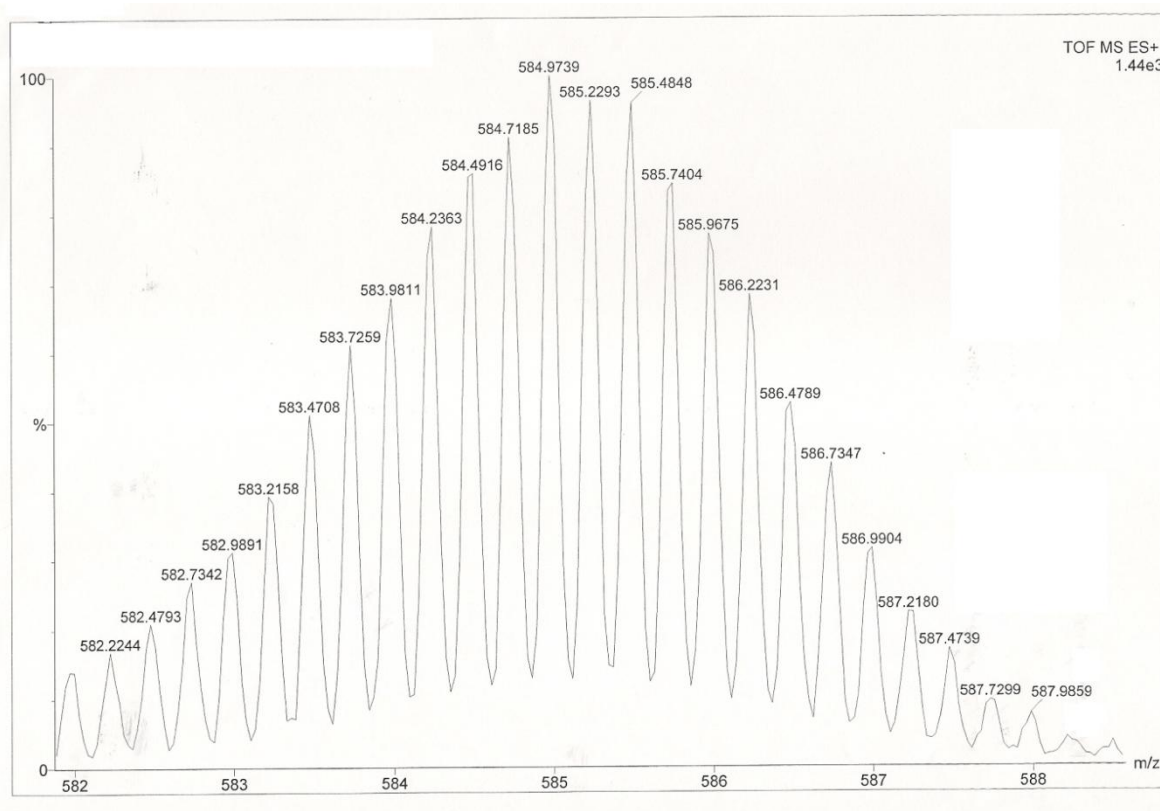


**Figura 23:** Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular  $[\text{Ru}_3(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^+$  centrado em  $m/z$  1603,9, em metanol.

### 3.3.6- Síntese do dímero $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_4$

O dímero de ferro  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_4$  foi preparado reagindo-se o cluster assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  a quantidades sub estequiométricas de  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em metanol. Em um balão de 100 mL foram adicionados 65,8 mg ( $5,1 \times 10^{-4}$  mol) do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  e solubilizados em 50 mL de metanol. Adicionou-se 8,3 mg ( $3,0 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e aqueceu-se a mistura em refluxo por 30 minutos. Após seu resfriamento, adicionou-se 5 mL de uma solução contendo 163 mg (1 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  resultando na formação de um precipitado de coloração roxa.

O sólido formado foi filtrado, lavado com éter etílico e seco sob vácuo em um dessecador contendo sílica-gel até peso constante, Rendimento=96%. Valores calculados para  $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Ru}_6\text{FeP}_4\text{F}_{24}$  ( $2919,78 \text{ g mol}^{-1}$ ): C% 34,55, H% 2,90, N% 5,76. Experimental: C% 34,02, H% 3,12, N% 5,81. Resultado de ESI-MS esperado para o íon  $\text{M}^{4+} = 584,92$  ( $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{26}\text{Ru}_6\text{Fe}^{4+} - \text{MM} = 2339,92 \text{ g mol}^{-1}$ ). Valor obtido = 584,97 ( $\Delta m/z = 0,25$ ). **Figura 24.**



**Figura 24:** Expansão do espectro ESI/MS na região do íon molecular  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})_2]\}^{4+}$  centrado em  $m/z$  584,97.

### 3.3.7- Síntese do complexo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2](\text{PF}_6)_2$

A síntese do complexo de Fe(II) com o ligante **pytpy** foi realizada reagindo-se quantidades estequiométricas 1:2, respectivamente. Em um balão de 100 mL foram adicionados 155 mg ( $5,0 \times 10^{-4}$  mol) do ligante **pytpy** solubilizados em 50 mL de metanol. Posteriormente, adicionou-se gota a gota uma solução de 69,50 mg ( $2,5 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em metanol, a reação ficou sob agitação magnética por 10 minutos. Em seguida, se realizou a precipitação do complexo adicionando-se uma solução contendo 200mg (1,25 mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  em 15 mL de metanol. Por fim, após a precipitação do complexo, a solução foi filtrada e o precipitado seco ao ar e

em dessecador a vácuo. Rendimento= 98%. Valores calculados para  $C_{40}H_{28}F_{12}FeN_8P_2$  ( $966,48 \text{ g mol}^{-1}$ ): C% 49,71, H% 2,92, F% 23,59, Fe% 5,78, N% 11,59, P% 6,41. Experimental: C% 49,44, H% 2,78, N% 11,50. O  $^1\text{H}$ -RMN e a voltametria cíclica estão no **apêndice 8.2**.

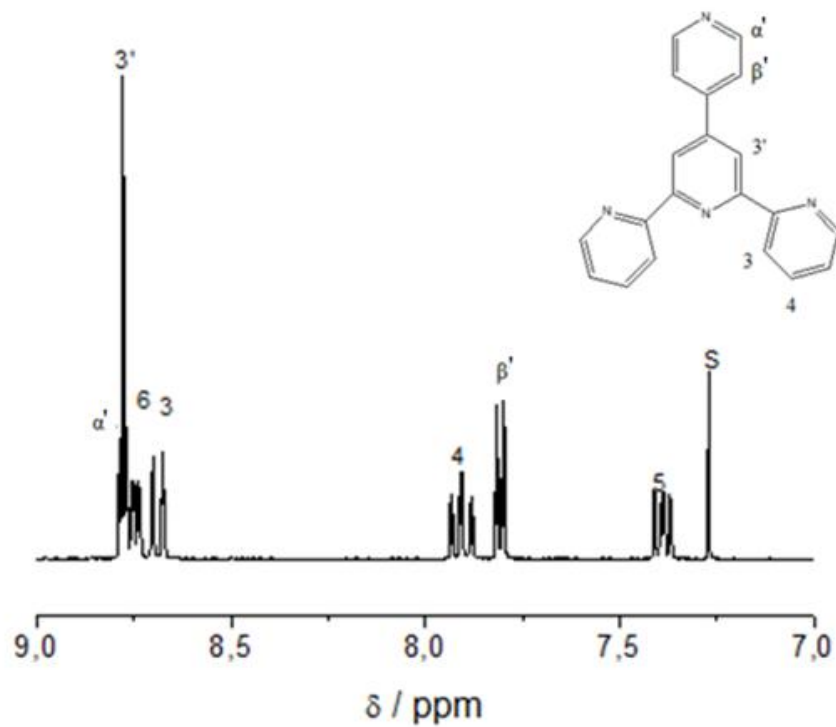
# Capítulo 4

## Resultados e discussões

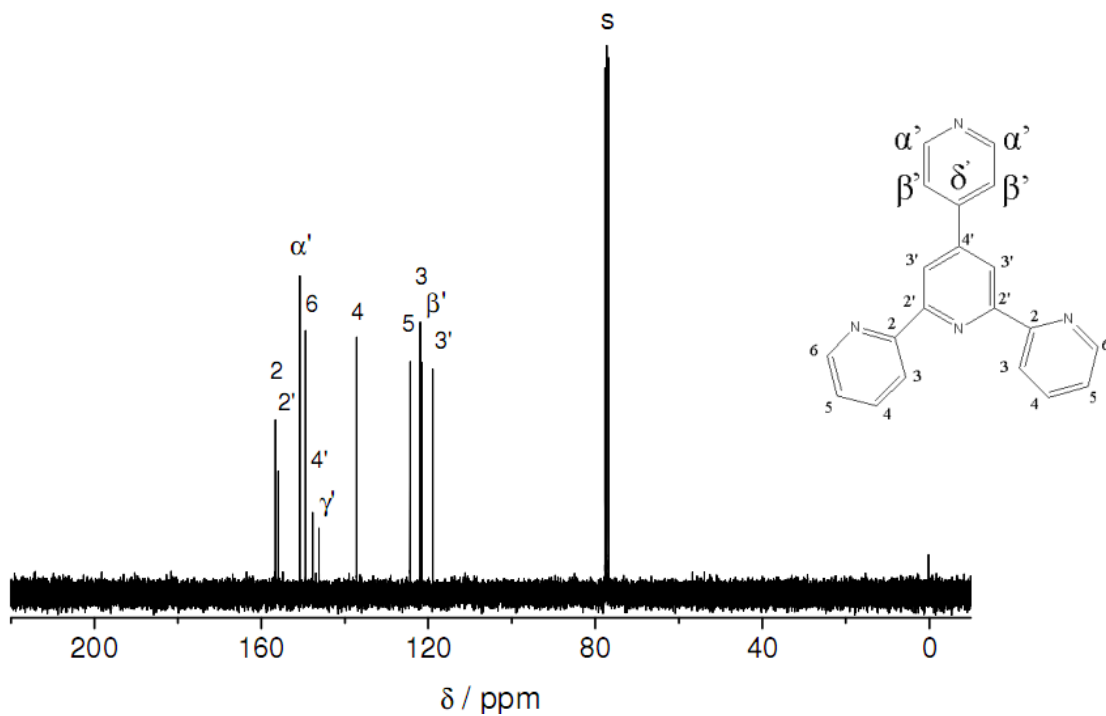
### 4.1 Caracterizações por Ressonância Magnética Nuclear

#### 4.1.1 Caracterização do ligante 4'-piridil-terpiridina por RMN

O ligante 4'-piridil-terpiridina (**pytpy**) foi caracterizado por espectrometria de RMN, empregando-se as técnicas de  $^1\text{H}$ , bidimensional  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Cosy e  $^{13}\text{C}$ -RMN. Em um experimento do tipo  $^1\text{H}$ -RMN unidimensional, o sinal é apresentado como uma função de um único parâmetro, em geral o deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio do anel piridínico. Em um experimento bidimensional  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Cosy, podemos saber que um determinado próton tem outros prótons equivalentes próximos acoplados. O ligante **pytpy** foi caracterizado por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN e também se utilizou a técnica bidimensional  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Cosy para atribuir com maior precisão os núcleos de hidrogênio que sofrem acoplamento no anel piridínico, **figura 25** a **figura 27**. Os valores dos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento  $J$  são mostrados na **Tabela 2**.<sup>70-72</sup>

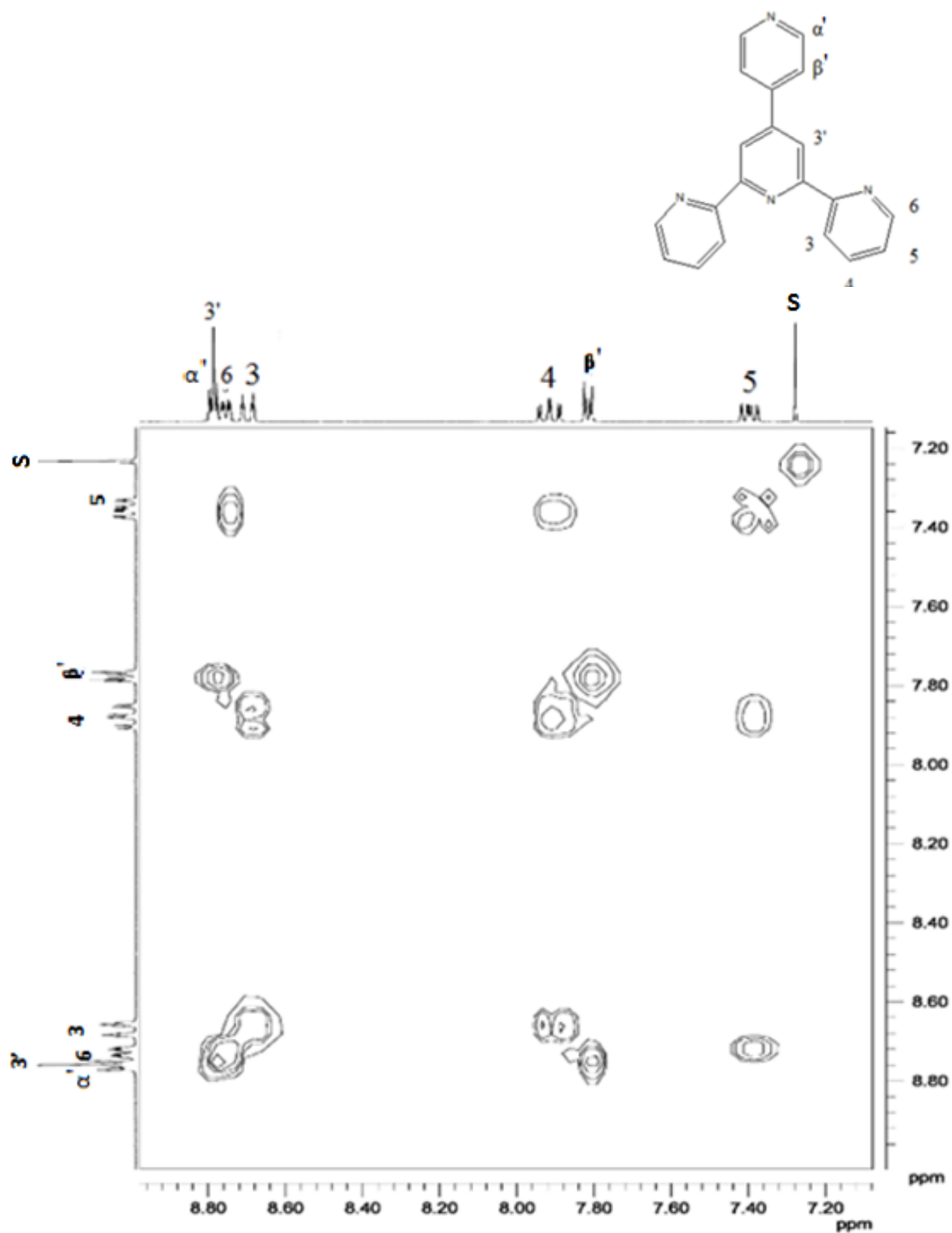


**Figura 25:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do Ligante 4'-piridil-terpiridina (**pytpy**) em  $\text{CDCl}_3$  (S= pico do solvente).



**Figura 26:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN do Ligante 4'-piridil-terpiridina (**pytpy**) em  $\text{CDCl}_3$  (S= pico do solvente).





**Figura 27:** Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  do Ligante 4'-piridil-terpiridina (pytpy) em  $\text{CDCl}_3$  (S= pico do solvente).

### 4.1.2 Caracterização dos clusters por RMN

Os clusters trinucleares de acetato de rutênio foram caracterizados por espectrometria de RMN, empregando-se as técnicas de  $^1\text{H}$ -RMN e bidimensional  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Cosy, utilizou-se solvente deuterado apropriado.

A caracterização estrutural dos clusters trinucleares de rutênio têm sido feita através de medidas de raio-x, mas também tem se utilizado frequentemente técnicas rotineiras de RMN como espectros de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN. Essas técnicas têm se mostrado muito eficientes na caracterização dos clusters devido à anisotropia paramagnética da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$ , os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^{13}\text{C}$ -RMN apresentam uma padrão bastante característico, que possibilita identificação destes complexos.<sup>85</sup>

No entanto, até 1999, as atribuições de  $^{13}\text{C}$ -RMN apresentadas na literatura eram feitas comparando-se com os dados de  $^1\text{H}$ -RMN. No mesmo ano, através de medidas de HETCOR, demonstrou-se que tais atribuições estavam equivocadas: Os sinais atribuídos em campo alto em torno de -5 ppm, anteriormente atribuídos, em comparação com os dados de  $^1\text{H}$ -RMN aos carbonos  $\alpha$  dos anéis piridínicos diretamente coordenados ao centro paramagnético, correspondiam na verdade aos carbonos das metilas dos grupos acetatos.<sup>86</sup> Consequentemente, toda a atribuição de  $^{13}\text{C}$ -RMN feita até 1999 teve que ser revista.<sup>45</sup>

Em geral, os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos clusters com ligante N-heterocíclicos apresentados nesta tese possuem um comportamento típico, com deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio vicinais ao átomo N-coordenado sofrendo grandes variações para a região de campo alto, em relação suas posições de origem nos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN do ligante livre. Esse padrão pode ser utilizado como sonda para a caracterização das espécies.

Outro padrão que auxilia na caracterização destes compostos por espectrometria de  $^1\text{H}$ -RMN pode ser observado pelos deslocamentos químicos dos grupos acetatos, uma vez que estes núcleos de hidrogênio são bastante sensíveis ao ambiente químico do ligante e simetria da molécula.

Nos clusters trinucleares de acetato de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^+$ , cada átomo de rutênio apresenta-se em estado de oxidação formal III ( $4d^5$ ) e o complexo poderia apresentar três elétrons desemparelhados. No entanto, a estrutura triangular mantida pelas pontes de acetato e oxo central favorece o acoplamento orbital e a deslocalização dos elétrons dos metais, desta forma, apenas um elétron desemparelhado ( $S = \frac{1}{2}$ ) deslocalizado sobre todo o sistema é encontrado. Sobre esse único elétron desemparelhado o comportamento espectral de RMN é discutido.

Basicamente, os efeitos anisotrópicos paramagnéticos associados à unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  manifestam-se através do mecanismo denominado pseudo-contato. Tal mecanismo manifesta-se através de interações dipolares entre o centro paramagnético metálico e os núcleos de hidrogênio observados, sendo, portanto dependentes da distância e da posição relativa de cada núcleo.<sup>87</sup> Como as interações dependem das orientações dos núcleos observados em relação ao centro paramagnético, torna-se possível a ocorrência de deslocamentos tanto para regiões de campo alto quanto para campo baixo. Isso explica, por exemplo, porque os núcleos de hidrogênios em posição  $\alpha$  apresentam os maiores deslocamentos, decrescendo em intensidade à medida que esses núcleos se afastam dos átomos de rutênio. Também explica o fato dos núcleos de hidrogênio dos acetatos apresentarem deslocamentos em sentido oposto (campo baixo), devido à sua posição em relação ao elétron desemparelhado. Finalmente, vale ressaltar que para os complexos dos clusters trinucleares de acetato de rutênio simétrico e

assimétricos, apresentados a seguir, os sinais e integrais dos núcleos de hidrogênio apresentam-se em pleno acordo com as estruturas e simetrias propostas.

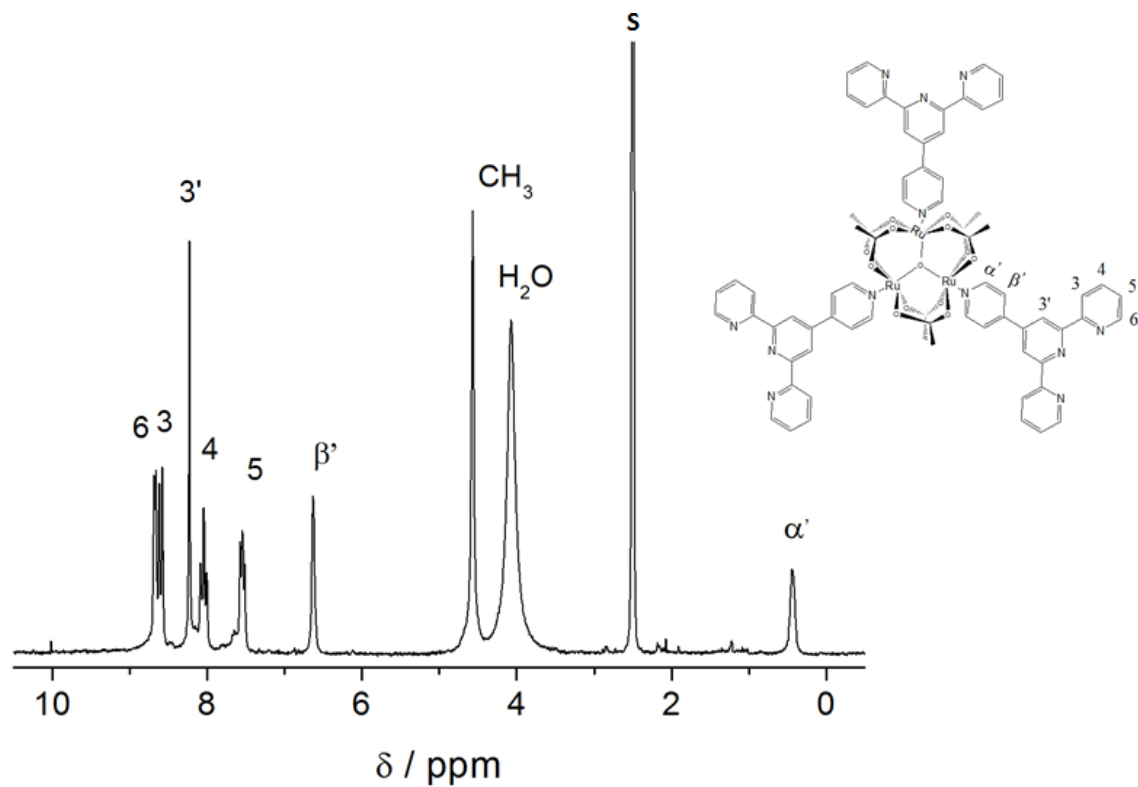
Nos clusters simétricos como  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  obtêm-se apenas um pico referente aos núcleos de hidrogênios dos acetatos, indicando a presença de apenas um ambiente químico sentido por estes prótons no complexo, em função da presença de três ligantes simetricamente posicionados ao redor da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6]$ . Os núcleos dos hidrogênios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $3'$  do ligante **pytpy** sofrem os maiores deslocamentos, decrescendo à medida que esses átomos se distanciam dos centros metálicos. Os hidrogênios dos grupos acetatos, por outro lado, apresentam um comportamento oposto, e seus sinais, relativos ao acetato livre, são deslocados para região de campo baixo. A **figura 28** mostram o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  obtidos a partir de soluções  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  em  $\text{DMSO-d}_6$ .

No complexo assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$ , os núcleos de hidrogênios dos acetatos dão origem a dois sinais em posição e intensidade distintas. Observa-se uma proporção de 1:2 nas intensidades destes dois picos referentes aos grupos acetatos, sendo o primeiro relacionado aos acetatos opostos aos ligantes e o segundo aos acetatos vicinais. A **figura 29** e **figura 31** mostra o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN e  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Cosy do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  obtidos a partir de soluções  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  em acetonitrila- $\text{d}_3$ , respectivamente.

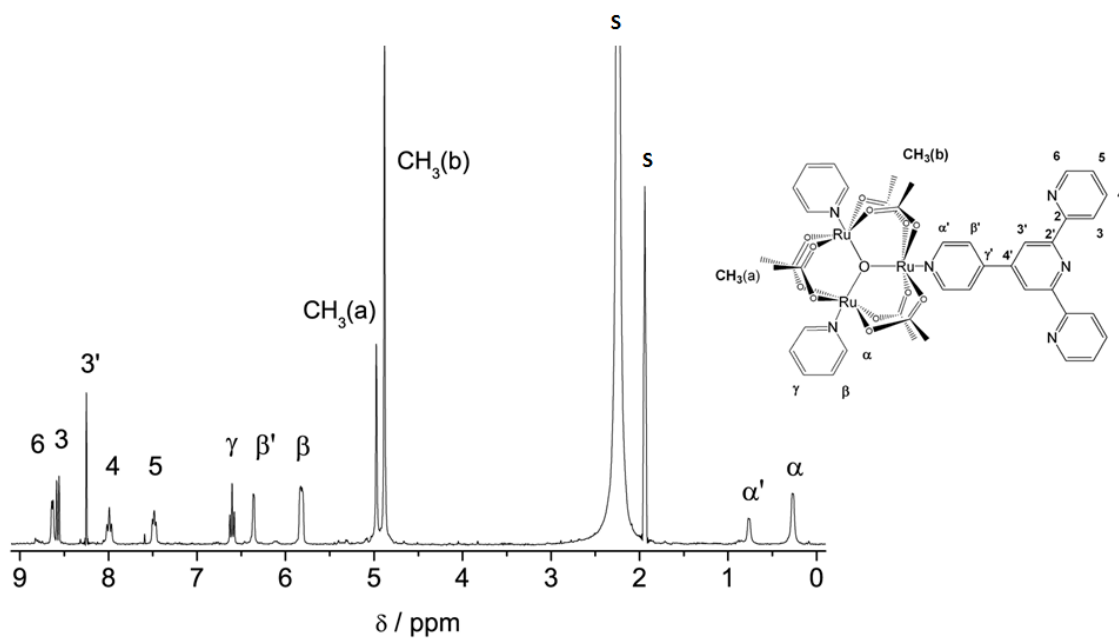
No dímero de ferro(II),  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_4$ , **figura 30** e **figura 32** a coordenação do íon  $\text{Fe}(\text{II})$  desloca os sinais de hidrogênio dos ligantes terpiridínicos para campo alto, sendo mais pronunciados os deslocamentos dos prótons 6, 5, 4 e 3 devido à redução da densidade eletrônica nos anéis terpiridínicos,

promovido pela presença do íon Fe(II). O hidrogênio 3' por sua vez, apresenta comportamento oposto, deslocando cerca de 87 Hz para campo mais baixo. Este resultado não é coerente com os efeitos sacadores de elétrons da coordenação de íons metálicos ao ligante terpiridínico e pode ser explicado pela perda da ligação de hidrogênio entre o próton 3' e o nitrogênio no anel piridínico da terpy devido a coordenação.

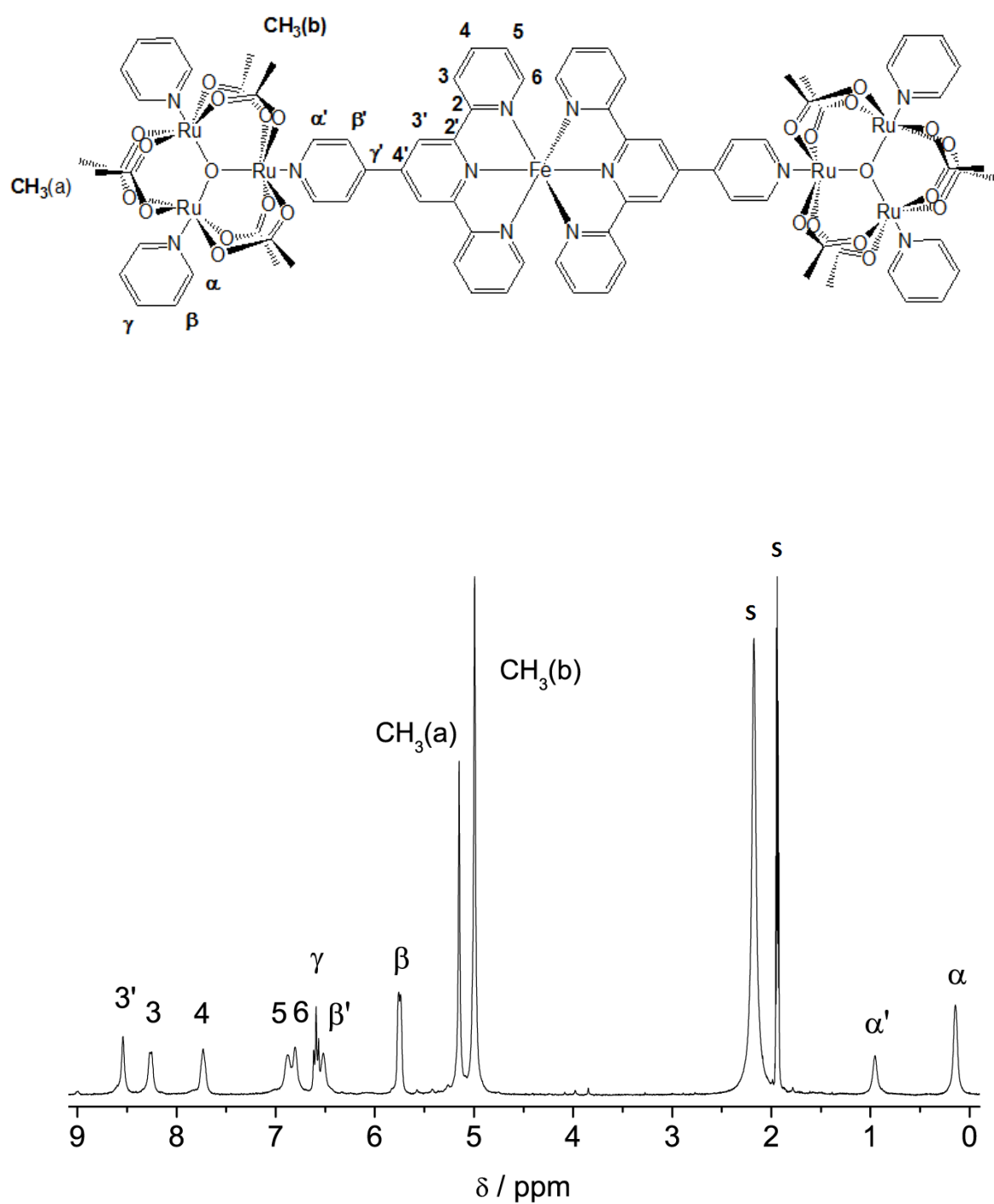
As atribuições dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios nos clusters foram baseadas nos deslocamentos químicos dos ligantes livres, correlações e constantes de acoplamento spin-spin homonuclear  $J$ , e por comparação com complexos análogos descritos na literatura.<sup>85,86</sup> O número de sinais e valores de integrais dos núcleos de apresentam-se em pleno acordo com as estruturas e simetrias das moléculas propostas. Os valores dos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento  $J$  são mostrados na **Tabela 2** e **Tabela 3**.



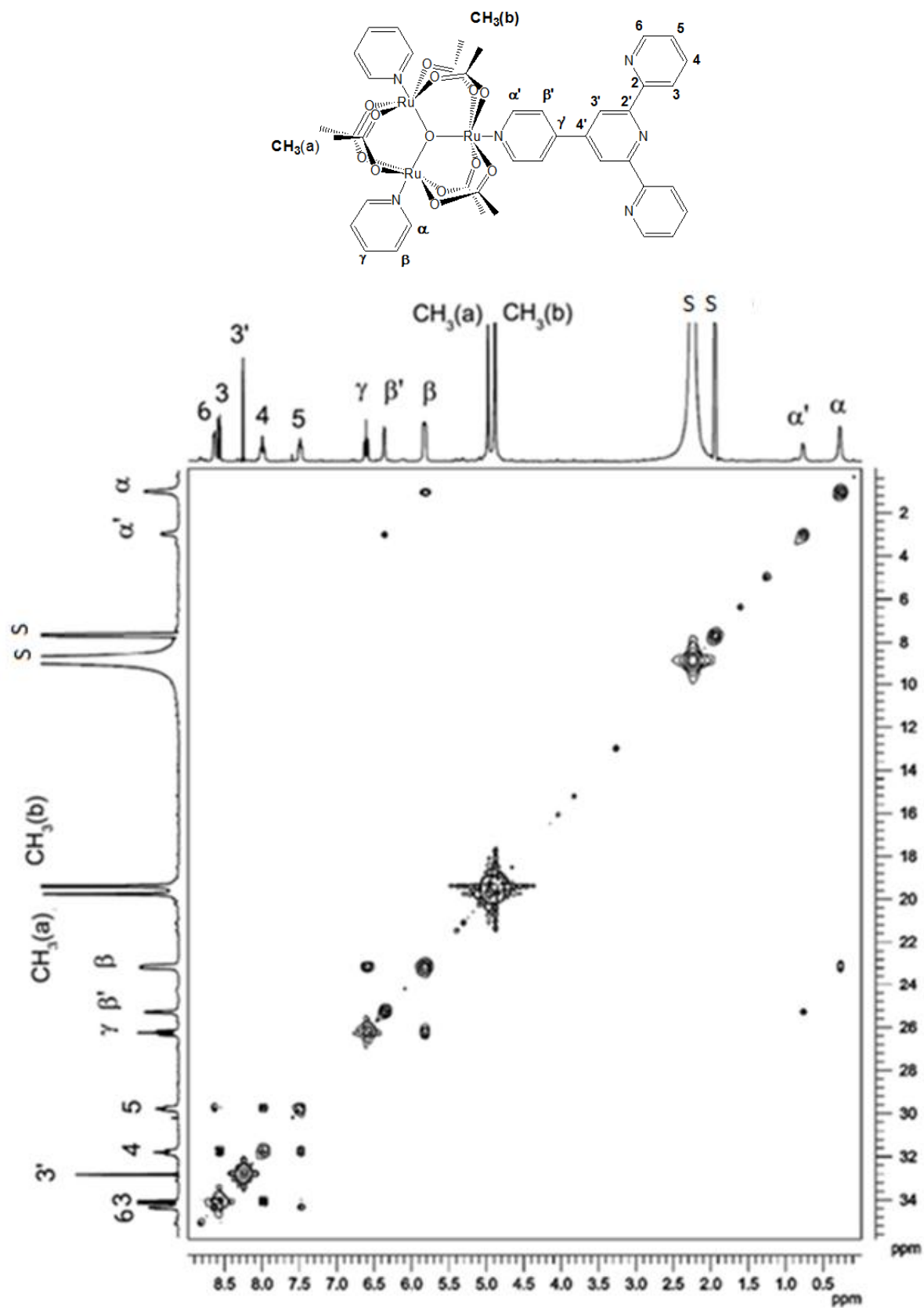
**Figura 28:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  em  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (**S**= pico do solvente).



**Figura 29:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$  (**S**= pico do solvente).

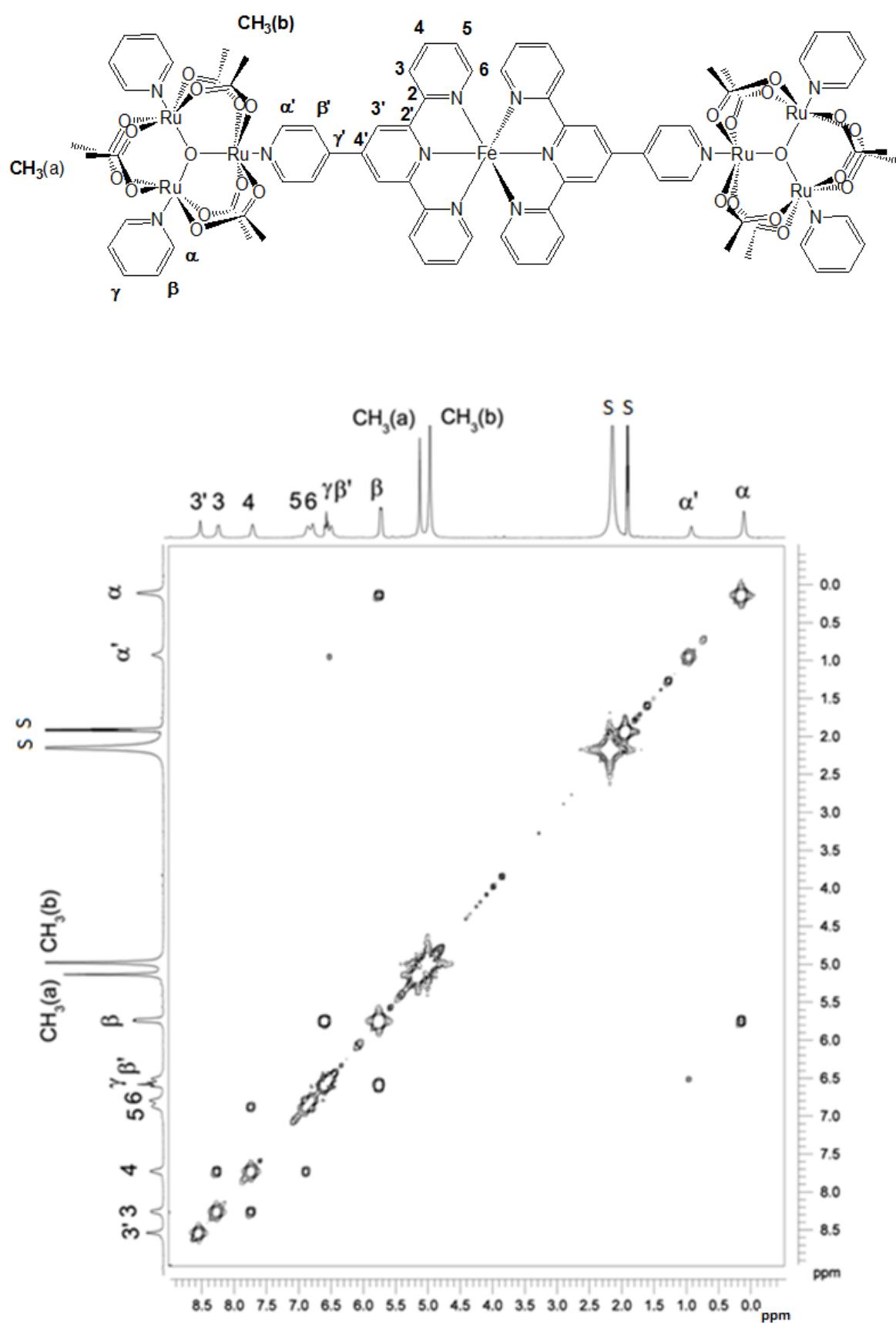


**Figura 30:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do dímero de ferro  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2(\text{PF}_6)_4$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$  (S= pico do solvente).



**Figura 31:** Espectro  $\text{Cosy}^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  RMN do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$  (S= pico do solvente).





**Figura 32:** Espectro COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  do dímero  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_4$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$  (S= pico do solvente).

Tabela 2 Valores dos deslocamentos químicos do Ligante 4'-piridil-terpiridina (pytpy) e do Cluster  $[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_3]PF_6$ .

	4'-piridil-terpiridina (pytpy)	$[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_3]PF_6$
$\alpha'$	8,78 (d,J=6,2Hz, 2H)	0,44 (s, 6H)
$\beta'$	7,81 (d,J=6,2Hz, 2H)	6,63 (s, 6H) *
3	8,68 (d,J=7,9Hz, 2H)	8,60 (d,J=8,0Hz,6H)
3'	8,77 (s, 2H)	8,23 (s, 6H)
4	7,90 (dd,J=7,5Hz,2H)	8,04 (dd,J=6,0Hz,6H)
5	7,38 (m,J=4,7Hz,2H)	7,54 (m,J=6,0Hz,6H)
6	8,74 (d, J=4,7Hz,2H)	8,67 (d,J=4Hz,6H)
	<b>Piridinas</b>	<b>Piridinas</b>
$\alpha_{py}$	-	-
$\beta_{py}$	-	-
$\gamma_{py}$	-	-
	<b>Acetatos</b>	<b>Acetatos</b>
(a)	-	4,57 (s, 18H)
(b)	-	-

Tabela 3: Valores dos deslocamentos químicos do complexo  $[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]PF_6$  e do dímero  $\{Fe[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]_2\}(PF_6)_4$ .

Próton	$[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]PF_6$	$\{Fe[Ru_3O(AcO)_6(py)_2(pytpy)]_2\}(PF_6)_4$
$\alpha'$	0,77 (s; 2H)*	0,95 (s; 4H)*
$\beta'$	6,36 (s; 2H)*	6,52 (s; 4H)*
3	8,57 (d;J=8,1Hz;2H)	8,26 (d; J=6,0Hz; 4H)
3'	8,25 (s; 2H)	8,54 (s; 4H)*
4	7,99 (t;J=7,5Hz;2H)	7,33 (s; 4H)*
5	7,48 (t;J=5,7Hz;2H)	6,88 (s; 4H)*
6	8,63 (d;J=5,1Hz;2H)	6,80 (s; 4H)*
	<b>Piridinas</b>	
$\alpha_{py}$	0,27 (s;4H)*	0,14 (s; 8H)*
$\beta_{py}$	5,82 (d;J=6,0Hz;4H)	5,75 (d; J=6,0Hz; 8H)
$\gamma_{py}$	6,60 (t;J=7,5Hz;2H)	6,59 (t; J=6,9Hz; 4H)
	<b>Acetatos</b>	
(a)	4,97 (s; 6H)	5,15 (s; 12H)
(b)	4,88 (s; 12H)	4,99 (s; 24H)

\* sinais alargados.

## 4.2. Eletroquímica dos Clusters

Com o objetivo de observar o comportamento eletroquímico dos clusters trinucleares de acetato de rutênio usamos a técnica de voltametria cíclica (CV) e de voltametria de pulso diferencial (DPV). A voltametria foi escolhida por ser uma técnica versátil que permitiu obter potenciais redox e estudar eventuais processos químicos acoplados à transferência de elétrons.

Os clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^n$  apresentam um comportamento eletroquímico muito rico, exibindo uma série de quatro ou cinco ondas redox monoeletrônicas reversíveis na faixa de + 2,5V a -1,5V vs EPH.<sup>42</sup> Os estados de oxidação envolvidos nesta faixa de potencial podem ser formalmente expressos como  $\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,II,II}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{II,II,II}}\text{O}$ . As quatro primeiras ondas são separadas por cerca de 1V, refletindo uma ampla deslocalização da molécula. Os potenciais de redução associados a estes processos são dependentes das propriedades doadora-aceitadora de elétrons dos ligantes axiais. Esta dependência pode ser expressa pela relação linear entre  $E^0$  e  $\text{pK}_a$  do ligante (L),<sup>41</sup> a dependência dos potenciais redox com o  $\text{pK}_a$  (L) refletem as afinidades relativas das espécies reduzidas e oxidadas do cluster ao ligante axial. Com o aumento do  $\text{pK}_a$  do ligante, os estados de oxidação mais altos são estabilizados, principalmente por efeito de ligação  $\sigma$ , resultando numa diminuição geral de  $E^0$ . Por outro lado, em estados de oxidação mais baixos, os complexos de rutênio são fortemente estabilizados por interações de retrodoação com ligantes  $\pi$ -aceitadores. Estes resultados sustentaram a hipótese de que a unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  comporta-se como um único sistema eletrônico, dada a grande interação eletrônica entre os íons rutênio através da ponte de oxigênio.<sup>21</sup> A dependência de  $E^0$  com as propriedades dos ligantes implica na possibilidade de

modular as propriedades eletroquímicas dos clusters, aspecto importante no planejamento de catalisadores ou estruturas supramoleculares.

O cluster assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$  foi utilizado como precursor dos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  e do dímero  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\}_2(\text{PF}_6)_2$  portanto realizou-se a voltametria cíclica, para fins de comparação. No voltamograma do **Apêndice 8.1** podem ser observados três processos de oxi-redução entre -1,5V e 1,5V (versus EPH) atribuídos aos processos redox da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$ . O voltamograma cíclico foi obtido a partir de solução de acetonitrila  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  do cluster em uma solução  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{TEAClO}_4$ , com velocidades de varredura de 100 a  $250 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na **figura 33** e **figura 34** são mostrados os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  obtidos a partir da solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  dos clusters em uma solução  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{TEAClO}_4$  (perclorato de tetraetilamônio) como eletrólito. Os clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  foram caracterizados por processos quase reversíveis,<sup>39</sup> com valores da razão  $i_{pc}/i_{pa}$  próximos de um e a diferença entre os valores  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  variando de 65 mV a 90 mV entre as velocidades de varredura 25 a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  os valores dos potenciais de meia onda  $E_{1/2}$  destes processos estão listados na **tabela 4**.

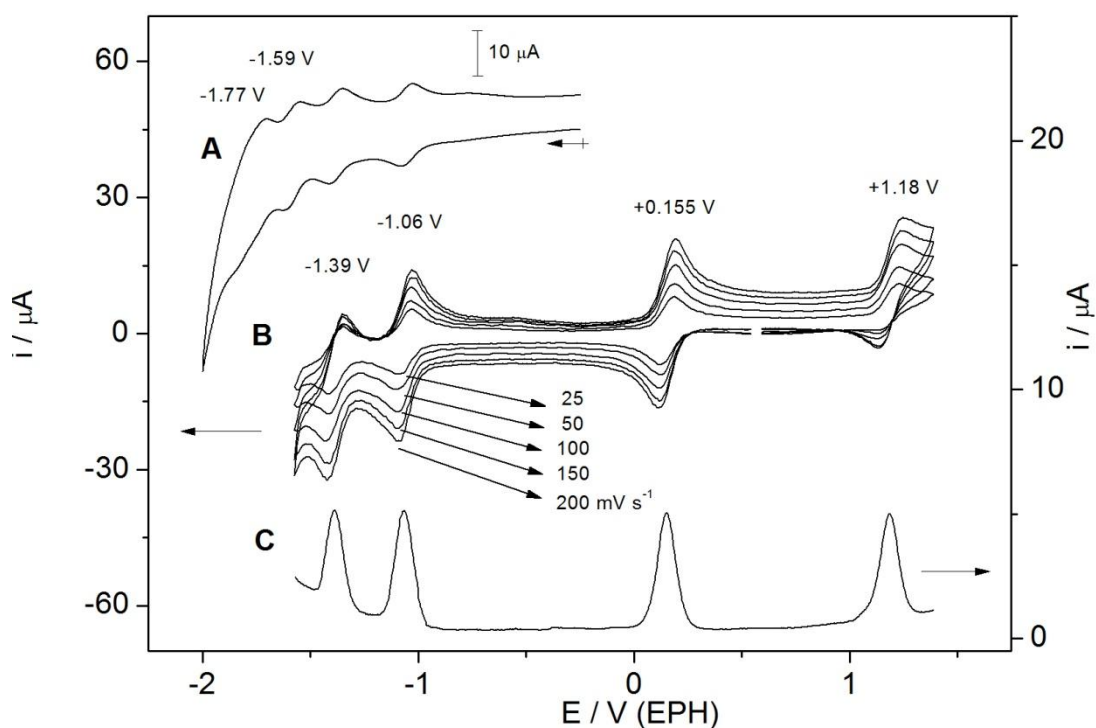
No voltamograma do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  podem ser observados seis pares de processos de oxi-redução reversíveis entre - 1,6V a 1,3 V (versus EPH): -1,77 V, -1,59 V, -1,39 V, -1,06 V, + 0,155V e +1,18 V. Os quatro pares de onda em potenciais negativos (**A**), bem como os dois pares no potencial positivo (**B**).

A voltametria de pulso diferencial DPV(C) confirma o envolvimento de apenas um elétron em cada processo redox, **figura 33**.

Os três  $E_{1/2}$  mais positivos estão separados por 1V e envolvem apenas um elétron no processo redox do núcleo no cluster  $\text{Ru}_3\text{O}$ , isto é:  $\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,II,II}}\text{O}$ ,  $\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,II}}\text{O}$  e  $\text{Ru}_3^{\text{III,III,IV}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III,III,III}}\text{O}$ . A atribuição foi baseada em comparação com os dados de voltametria cíclica de clusters análogos na literatura.

21,27,41,55, 88,89

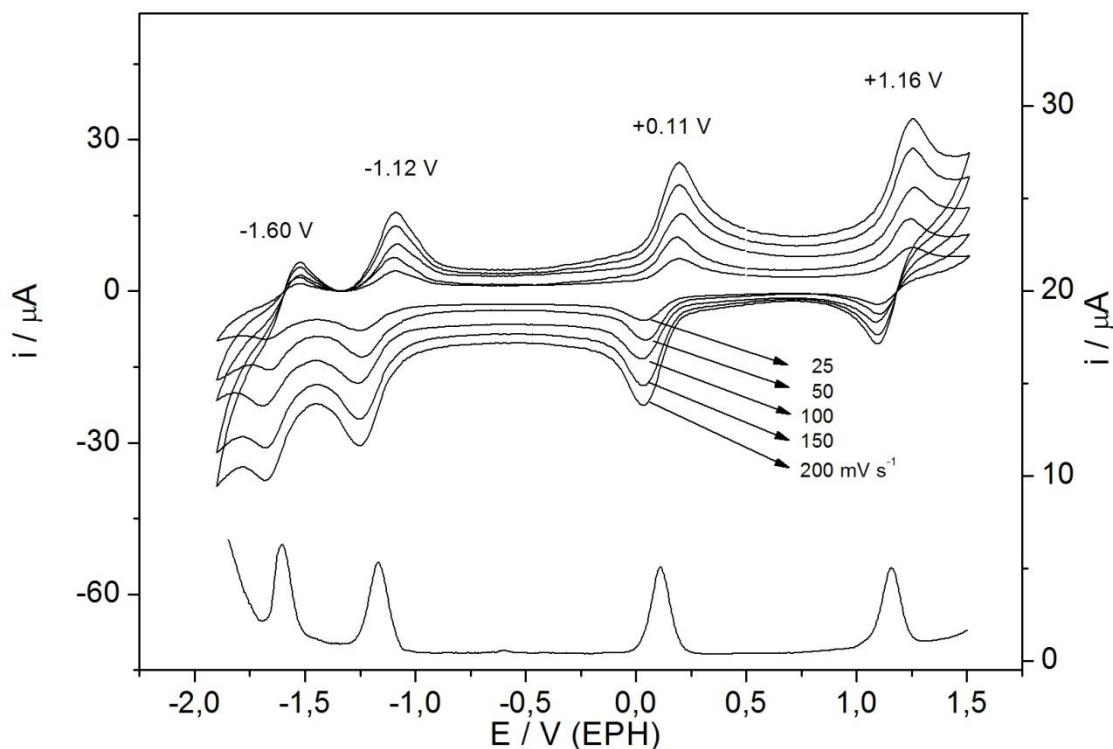
Entretanto os potenciais  $E_{1/2}$  em -1,39 V, -1,59 V e -1,77 V estão muito próximos para ser atribuídos aos processos redox envolvendo o núcleo do cluster  $\text{Ru}_3\text{O}$ .-Estes três processos monoelétrônicos envolvem a redução de cada um dos três ligantes **pytpy** coordenados ao núcleo  $\text{Ru}_3\text{O}$ .<sup>21, 27</sup>



**Figura 33:** Voltametria cíclica e de pulso diferencial do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  em DMF.

No cluster simétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ , os potenciais de redução dos estados  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/1+}$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$  estão ligeiramente deslocados para potenciais mais positivos em relação ao cluster assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$ . Conforme discutido anteriormente, os potenciais redox dos clusters trinucleares de acetato de rutênio apresentam uma forte dependência com as características  $\pi$ -aceitadoras/doadoras dos ligantes terminais. Nos complexos simétricos e assimétricos, o ligante **pytpy** apresenta-se com comportamento mais  $\pi$ -receptor em relação ao ligante piridínico, abaixando os potenciais de oxidação dos estados  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/1+}$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$  em 45 mV e 20 mV, respectivamente, no complexo assimétrico. Em contrapartida, o potencial de redução do estado  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1/0}$  encontra-se deslocado 60 mV para potencial mais negativo no cluster assimétrico, **figura**

**34.** <sup>38,39,43,55</sup>



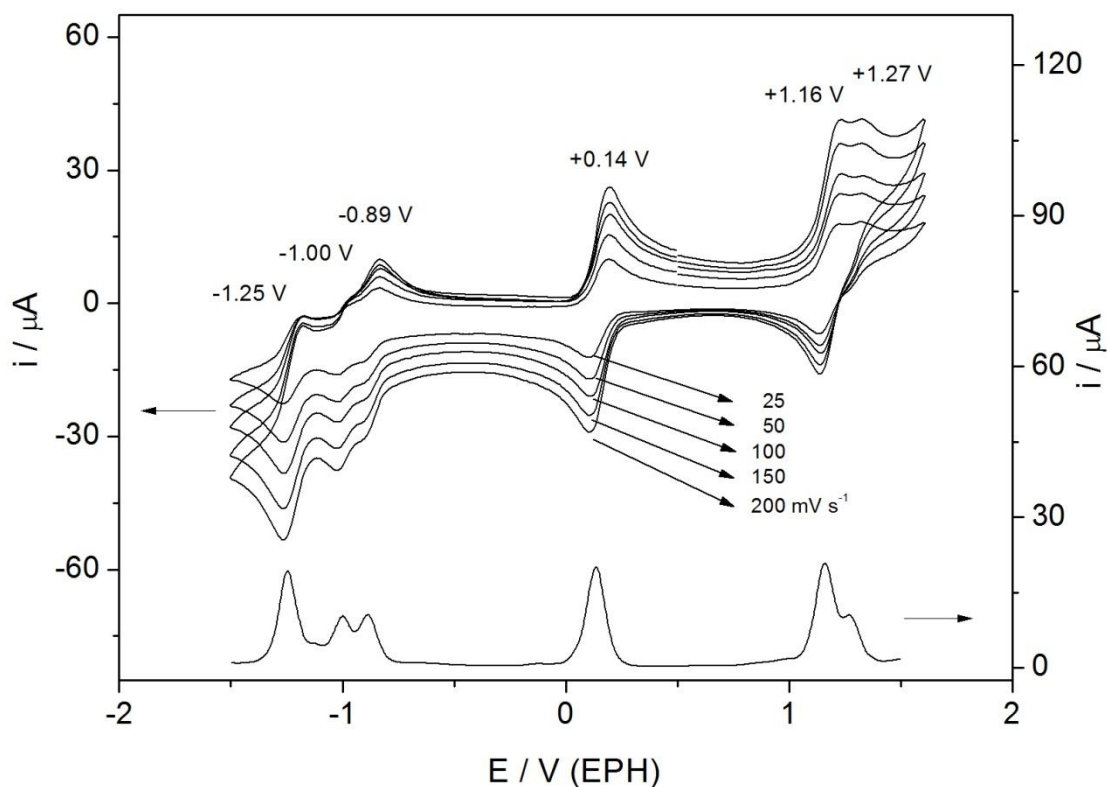
**Figura 34:** Voltametria cíclica e de pulso diferencial do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  em DMF.

Com o objetivo de se compreender os processos eletroquímicos dos clusters coordenados a íons de ferro(II), foram realizados voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial do complexo dimérico  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_4$ . Os potenciais de meia onda de todos os processos redox encontram-se reunidos na **tabela 4**.

Em relação aos clusters simétrico e assimétrico, o complexo dimérico apresentou mais dois processos redox dentro da janela de potenciais estudada. A voltametria cíclica do dímero mostra a presença de seis processos, dos quais três em -1,25V, +0,140V e +1,16V apresentaram-se como processos quase-reversíveis, com valores da razão  $i_{pc} / i_{pa}$  ao redor de um e a diferença entre os valores  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  de 90 mV atribuídos a processos bieletrônicos centrados nos clusters; e os outros três, menos intensos em -1,0V, -0,89V e +1,27 V, apresentaram valores da razão  $i_{pc} / i_{pa}$  próximos de um e a diferença entre os valores  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  de 72mV, 72mV e 63 mV, respectivamente, à velocidade de varredura de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Além disso, o voltamograma de pulso diferencial apresentou uma melhor resolução dos processos, mostrando uma razão 2:1 entre a corrente dos processos mais e menos intensos, **figura 35**.

O processo monoelétrônico, em +1,27V, foi atribuído à oxi-redução do íon  $\text{Fe}^{2+/3+}$  no complexo dimérico. Os processos consecutivos em -0,89V e -1,0 V foram atribuídos, respectivamente, às reduções do primeiro e segundo ligante terpiridínico no dímero.

As atribuições dos voltamogramas cíclicos dos clusters foram realizadas em comparação com complexos análogos já estudados pelo grupo e são plenamente suportadas pelos estudos espectroeletróquímicos de cada processo, discutidos no item a seguir.



**Figura 35:** Voltametria cíclica e de pulso diferencial do cluster  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_2$  em DMF

**Tabela 4:** Potenciais de meia onda para os clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  e  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_2$ .

Clusters	<sup>[a]</sup> $E_{1/2} / \text{V vs EPH}$					
	$\text{pytpy}^{1-/0}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{2-/1-}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{1-/0}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/1+}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$	$\text{Fe}^{2+/3+}$
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$	-	-	-1,06	+0,155	+1,18	-
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$	-	-1,60	-1,12	+0,11	+1,16	-
$\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_2$	-1,00/-0,89	-	-1,25	+0,140	+1,16	+1,27

<sup>[a]</sup> Potenciais  $E_{1/2}$  medidos em DMF

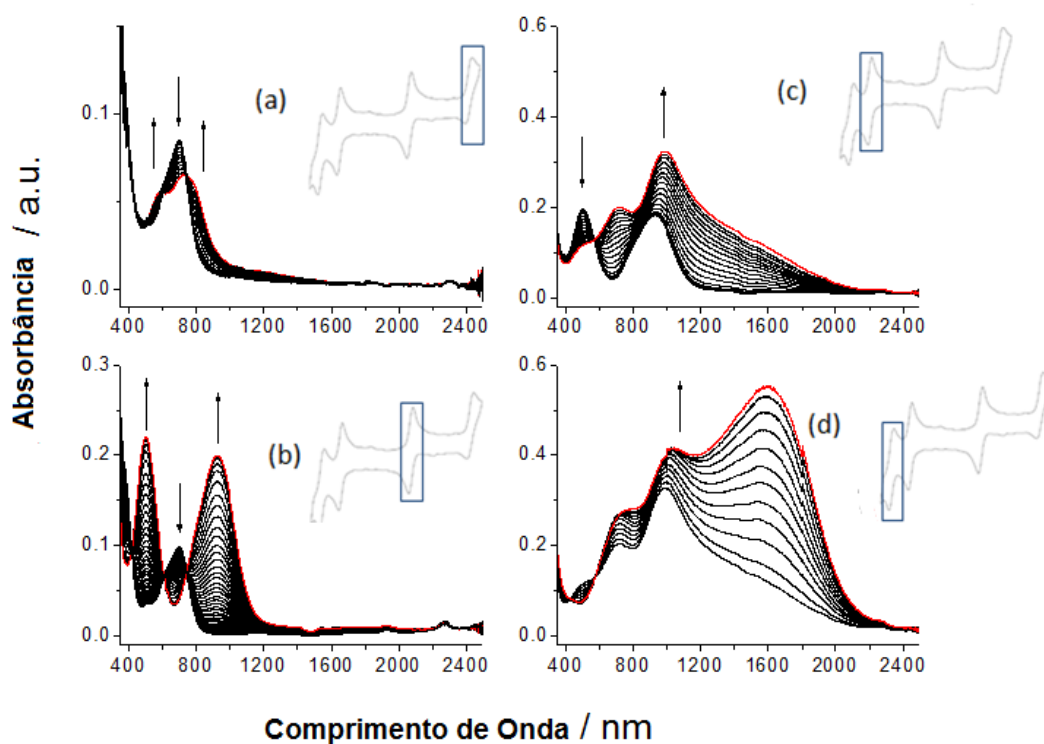


### 4.3. Espectroeletróquímica dos Clusters

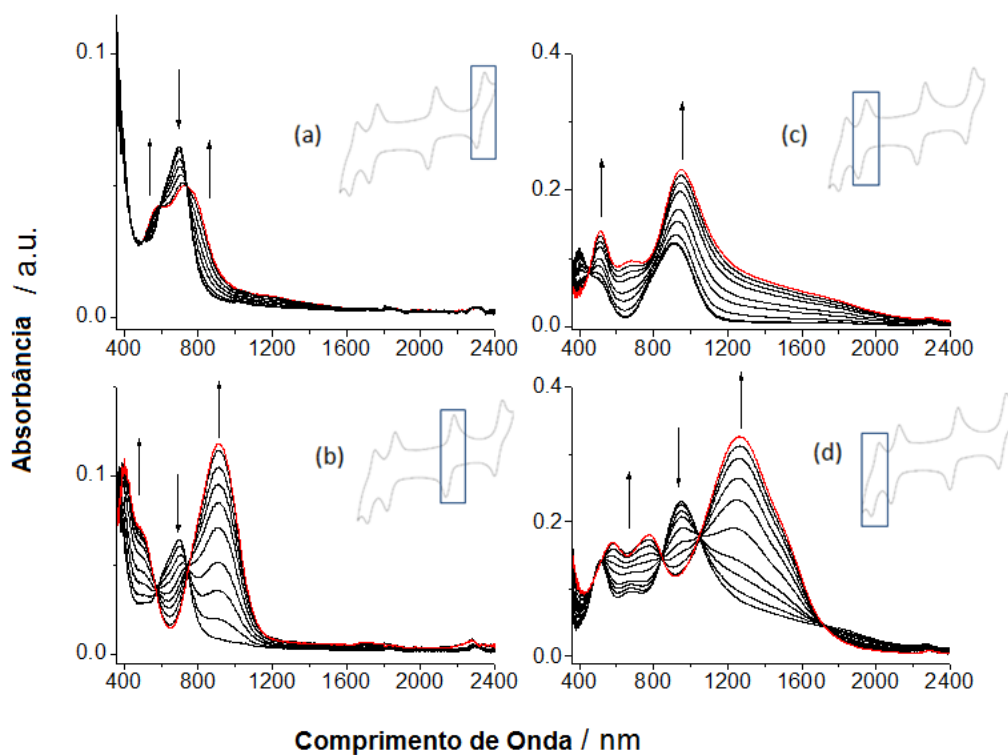
Os estudos espectroeletróquímicos dos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  e  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_2$  foram realizados em solução (DMF), contendo  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{TEAClO}_4$  como eletrólito de suporte.

Na **figura 36** e **figura 37** são mostrados os comportamentos eletrônicos dos clusters simétrico e assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$ , durante os quatro processos redox denominados de (a) a (d).

As variações espectrais mostradas na **figura 36 (a)** e **figura 37 (a)** podem ser atribuídas ao processo formal de oxidação da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$  ( $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$  para  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$ ) em +1,18 e 1,16 V (*versus* EPH). No cluster assimétrico, **figura 37 (a)**, a variação espectral é caracterizada pelo desdobramento da banda IC, em 696 nm, em duas outras bandas, uma em maior e outra em menor energia, ao redor de 582 e 725 nm, respectivamente. No caso do cluster simétrico, **figura 36 (a)**, a variação espectral não apresenta evidências da modificação do conteúdo eletrônico do cluster em solução, e o processo pode ser caracterizado pela oxidação da espécie em concomitância à sua precipitação. De modo geral, a oxidação da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+}$  promove a retirada do elétron desemparelhado ( $S = \frac{1}{2}$ ) do orbital HOMO, e este orbital passa a ser o LUMO no cluster  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$ . Assim, uma nova transição de mais baixa energia ocorre, sendo esta responsável pela banda em 725 nm. Por outro lado, a oxidação do cluster leva a desestabilização dos níveis  $d\pi$  do cluster em função de sua simetria, isto que é responsável pelo deslocamento da banda IC para 582 nm.



**Figura 36:** Espectroeletróquímica do complexo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  em DMF,  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{TEAClO}_4$ , cujos processos estão representados de (a) – (d).



**Figura 37:** Espectroeletróquímica do complexo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  em DMF,  $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{TEAClO}_4$ , cujos processos estão representados em (a) - (d).

O processo ao redor de 0,1 V, **figura 36 (b)** e **37 figura (b)** correspondem à primeira redução do cluster, ou seja, ao processo  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/0}$  ( $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$  para  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$ ) em +0,16 e +0,11 V (*versus* EPH), respectivamente para os clusters simétrico e assimétrico. Em ambos complexos a redução da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  resulta no deslocamento batocrômico da banda IC no espectro visível de 700 para 925 nm (**figura 36-b**) ou de 696 para 912 nm (**figura 37- b**). A adição de um elétron à unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  acarreta num aumento de energia dos níveis eletrônicos ocupados do cluster, levando o deslocamento desta transição para o vermelho. Pela mesma razão, a transição de transferência de carga cluster para ligante (TCCL) também sofre um deslocamento batocrômico, de ~400 para 496 nm no cluster simétrico ou 486 nm no cluster assimétrico.

O processo seguinte, **figura 36 (c)** e **figura 37 (c)**, pode ser atribuído à segunda redução da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/-1}$  ( $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$  para  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$ ) ao redor de -1,06 e -1,2 V (*versus* EPH) nos clusters simétrico e assimétrico, respectivamente. Em analogia ao processo anterior, a adição do segundo elétron ao complexo acarreta o deslocamento da banda IC ao redor de 920 para 948 ou 986 nm devido ao aumento energético dos níveis eletrônicos ocupados do cluster. Curiosamente, pôde-se observar um decréscimo da banda em torno de 500 nm e o surgimento de uma banda alargada na região de 700 nm no cluster simétrico, ou o surgimento de duas novas bandas no cluster assimétrico uma em 512 e outra em 680 nm. Este comportamento, embora não totalmente elucidado, pode estar relacionado à transição TCCL, uma vez que a adição de um segundo elétron aos orbitais do cluster diminui a energia de transição  $d\pi \rightarrow p\pi^*$ , deslocando-a para a região do vermelho. No caso do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  essa transição ocorre de forma assimétrica, entre os ligantes **py** e **pytpy**, duplicando a banda. De

fato, esse comportamento vem sendo observado para uma série de clusters assimétricos com ligantes  $\pi$ -conjugado, como a pirazina, 4,4'-bpy, BPE e BPEB e tem sido atribuído ao forte acoplamento eletrônico desses ligantes com o cluster reduzido.

Finalmente, o quarto processo redox corresponde à quarta redução formal do cluster, em -1,465 V (cluster simétrico) e -1,60 V (cluster assimétrico). Embora a natureza do processo seja a mesma em ambos complexos, a variação espectral é bem distinta como pode ser observada na **figura 36 (d)** e **figura 37 (d)**. No cluster simétrico, essa variação espectral é caracterizada pelo surgimento de uma nova banda muito intensa em torno de 1600 nm que pode ser atribuída à formação da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{2-}$ . No cluster assimétrico por sua vez, além do surgimento da banda intensa ao redor de 1600 nm observa-se o decréscimo da banda ao redor de 980 nm e o surgimento de outras duas, em maior energia em 580 e 780 nm. A natureza dessas bandas ainda não foi elucidada completamente, porém é característico na última redução de clusters assimétricos.

Na **figura 38** são mostradas as variações nos espectros eletrônicos do dímero de ferro durante os processos eletroquímicos de (a) a (f). No processo (a), a oxidação do complexo ao redor de +1,27 V acarreta no decaimento da banda em 582 nm, atribuída a transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT) do íon ferro para os ligantes terpiridínicos. Essa transição é fortemente dependente do estado de redox do íon metálico Fe(II), e sua oxidação Fe(III) leva a remoção do elétron mais externo do metal, que participa desta transição.

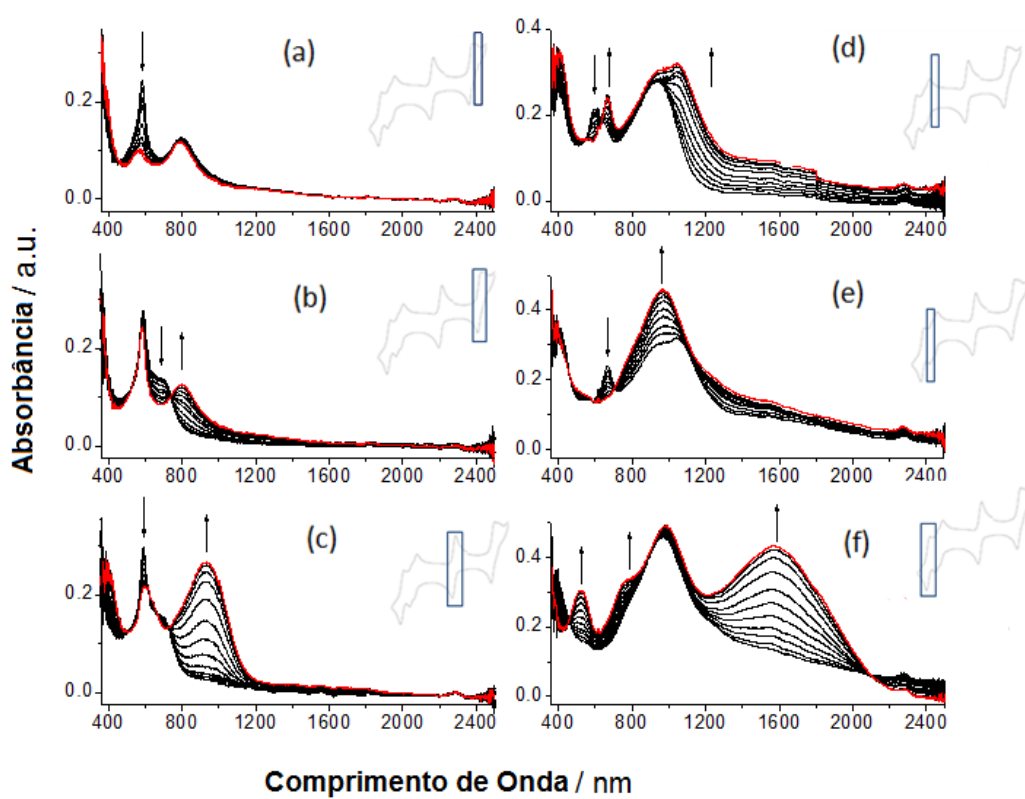
De forma análoga ao que ocorre nos clusters simétrico e assimétrico, a variação espectral observada na **figura 38 (b)** é atribuída ao processo formal de

oxidação da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$  ( $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$  para  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$ ) em +1,162 V (*versus* EPH) e é caracterizada pelo desdobramento da banda IC, ao redor de 680 nm, em duas outras bandas, uma em maior e outra em menor energia, ao redor de 550 e 798 nm, respectivamente.

O terceiro processo na **figura 38 (c)** é caracterizado o deslocamento batocrômico da banda IC, ao redor de 680, para 933 nm. Conforme discutido anteriormente, na redução do dímero, a adição de um elétron à unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  acarreta num aumento de energia dos níveis eletrônicos ocupados do cluster, levando o deslocamento desta transição para o vermelho.

O processo **(d)** é atribuído à redução do primeiro ligante terpiridínico no dímero. Esse processo é caracterizado pelo decaimento da banda MLCT  $d\pi \rightarrow p\pi^*$ , entre o íon de Fe(II) e o ligante terpiridínico, em 582 nm e o surgimento de uma banda de menor energia em 668 nm e outra ao redor de 1050 nm. Estas bandas, de natureza radicalar já foram observadas em outros clusters com ligantes altamente deslocalizados e pode ser atribuída a redução do ligante **pytpy**.

O quinto processo **(e)** corresponde, formalmente, a redução do segundo ligante terpiridínico. Embora este processo consista numa transição monoelétrica, o alto conteúdo eletrônico do dímero acarreta na deslocalização dos estados eletrônicos da espécie, levando ao surgimento da banda em 970 nm, típico da segunda redução da unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$ . Esse comportamento, embora não elucidado completamente, pode ser evidenciado através do processo subsequente, isto é, a próxima redução do complexo, **Figura 38 (f)**. Este processo é caracterizado pelo surgimento de três novas bandas em 520, ~800 e 1570 nm e é atribuída a segunda redução do cluster.



**Figura 38:** Espectroeletróquímica do dímero de ferro (II)  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]_2\}(\text{PF}_6)_4$  em DMF,  $0,100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TEAClO}_4$ , cujos processos estão representados em (a) - (f).

# Capítulo 5

## Estudo da formação de filmes em eletrodos

### 5.1 Introdução

Conforme apresentado na introdução geral desta tese, um dos aspectos mais desafiadores no cenário atual da nanotecnologia molecular é a obtenção de nanomateriais a partir da auto-organização de espécies moleculares. Uma das abordagens que vem sendo desenvolvida no laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do IQ-USP baseia-se na formação de estruturas automontadas a partir do planejamento estrutural, funcional e de interação de complexos metálicos e ligantes. Neste aspecto, um dos sistemas que vem sendo apresentado com excelentes resultados é o formado pela associação coordenativa de clusters trinucleares de acetato de rutênio com ligantes terpiridínicos e íons metálicos, em especial Fe(II).

Os complexos terpiridínicos e bipyridínicos de Fe(II) foram muito estudados no passado. No caso dos ligantes terpiridínicos, estes se comportam como  $\pi$ -receptores, sendo capazes de estabilizar metais com baixos estados de oxidação, como se pode observar nos complexos de rutênio e ferro.<sup>90-93</sup>

A alta afinidade destes ligantes e suas propriedades quelantes foram rapidamente exploradas no desenvolvimento de métodos para a determinação

colorimétrica de íons Fe(II) em solução.<sup>94,95</sup> A reação entre íons Fe(II) e ligantes terpiridínicos é um exemplo clássico em química de coordenação resultando na formação de uma coloração roxa intensa, correspondente ao surgimento de uma banda de transferência de carga metal-ligante ao redor de 570 nm. Essa reação acarreta na formação de um complexo de ferro na proporção Fe(II)/terpiridina de 1:2. O esquema desta reação está ilustrado na **figura 39**.



**Figura 39:** O esquema ilustra a reação do íon Fe(II) com o ligante **pytpy** formando o complexo  $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]^{2+}$ .

O complexo bisquelato formado apresenta uma alta estabilidade e constante de formação ( $\log K_1K_2=20,9$ ), apresentando coordenação praticamente quantitativa, no qual a segunda constante de formação é maior que a primeira. De fato, em solução aquosa o íon Fe(II) apresenta configuração eletrônica spin alto, sendo estabilizado por ligantes de campo fraco. A coordenação do primeiro ligante terpiridínico causa uma estabilização dos níveis  $t_{2g}$  do íon metálico e conseqüentemente uma grande separação dos orbitais d do metal, mudando de estado de spin. A nova configuração spin baixo do complexo monoquelato apresenta



uma alta afinidade pelo segundo ligante terpiridínico, com constante de formação muito superior a  $K_1$ . Desta forma, a formação do bisquelato é sempre favorecida.<sup>57,96</sup> Por outro lado, íons Fe(III) apresentam baixa afinidade por esses ligantes devido ao seu estado de oxidação, preferindo ligantes de caráter mais duro.

Assim, em função das características coordenativas favoráveis e únicas entre íons Fe(II) e ligantes terpiridínicos, este capítulo da tese descreve um método eletroquímico de obtenção de filmes moleculares estendidos formados pela associação coordenativa de clusters trinucleares de acetato de rutênio modificados com ligantes terpiridínicos e íons ferro.

## 5.2 Procedimento experimental

Os filmes automontados foram preparados a partir de soluções  $2,5 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  equimolar 1:1 do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  e de  $\text{FeCl}_3$  em DMF, contendo  $0,100$  mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $\text{TEAClO}_4$  como eletrólito suporte. Em uma cela convencional de três eletrodos constituída por um eletrodo auxiliar de platina, um eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $0,01$  mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$ ) e um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (GC) de  $0,2$   $\text{cm}^2$  ou eletrodo de Vidro condutor ( $\text{SnO}_2$  dopado com flúor-FTO). Na cela eletroquímica foram adicionados  $1,0$  mL das soluções do cluster e de  $\text{FeCl}_3$  e realizadas 25 varreduras cíclicas entre  $-2,25$  e  $+1,30\text{V}$ , empregando-se velocidade de  $100$   $\text{mV s}^{-1}$ . Os valores dos potenciais de meia onda  $E_{1/2}(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$  foram convertidos para a escala de EPH adicionando-se  $0,503$  V aos valores experimentais obtidos.

O eletrodo de FTO com área superficial de  $0,2 \text{ cm}^2$  foi limpo em solução de piranha ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) por 10 minutos, depois ativado com solução 5:1:1  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  por 15 minutos e lavado com água deionizada. A superfície do FTO foi funcionalizada com soluções de concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de HOOC-tpy ou TES-tpy.

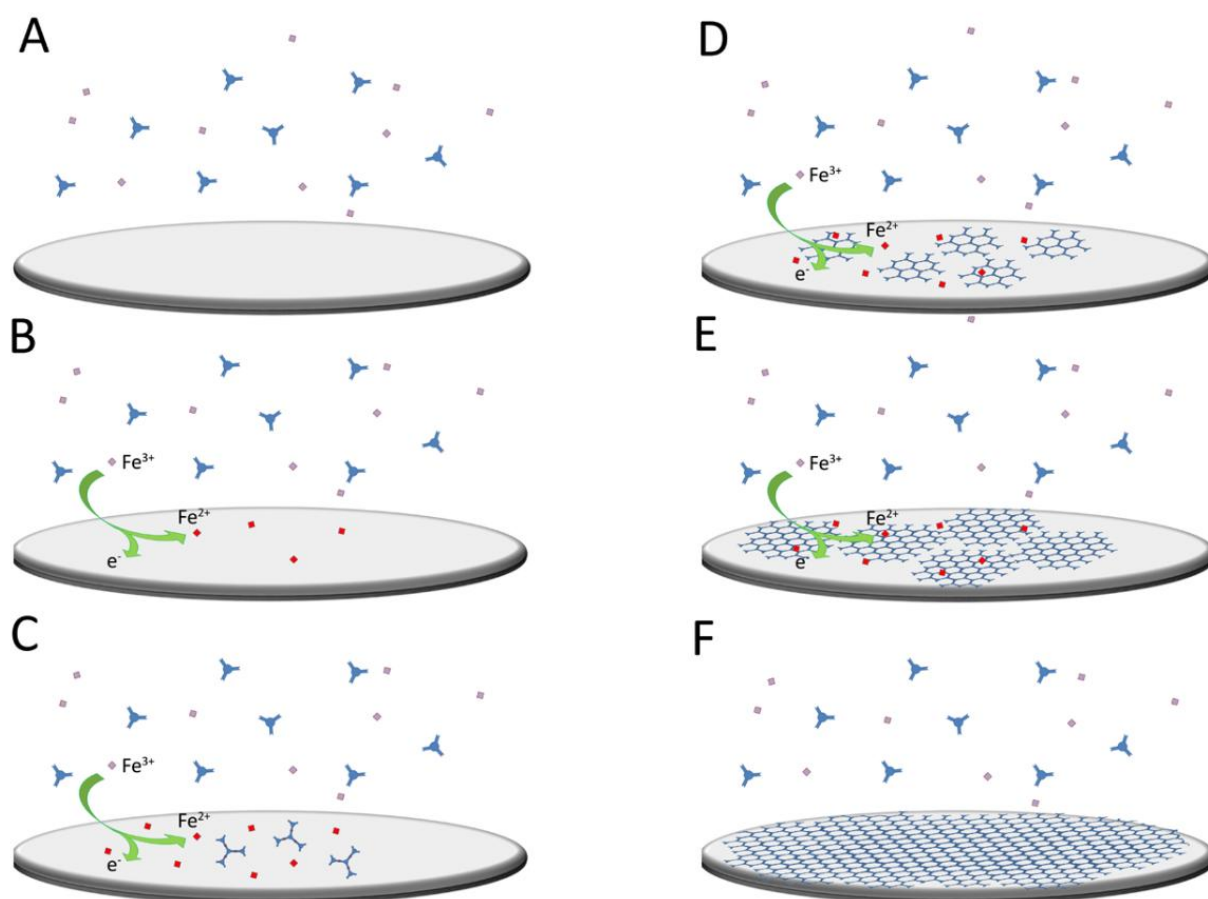
De modo a se obter espectros eletrônicos para acompanhar a formação do filme na superfície do eletrodo, uma sonda de fibra ótica acoplada a um espectrofotômetro modelo Fieldspec3 foi disposta a baixo do eletrodo, operando em modo de refletância. Os espectros foram coletados após a aquisição de cada varredura, a  $-0,5 \text{ V}$  (EPH) totalizando-se 25 espectros.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento modelo JEOL JSM-7401, com uma tensão de aceleração de  $5 \text{ KeV}$ . As imagem de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com um equipamento modelo PicoSPM I (Molecular imaging, USA), usando um PicoScan 2100 com controlador de modo MAC e compostos de AFM do tipo MAClevers tipo II ( $k = 2.8 \text{ N.m}^{-1}$ ,  $f \sim 60\text{kHz}$ ). As imagens foram adquiridas usando um set point de 60% de oscilação livre, uma taxa de varredura de  $0,5 \text{ Hz}$  e resolução de 512 ponto por linha.

### 5.3. Resultados e discussões

A voltametria cíclica (CV) foi utilizada para induzir e monitorar o processo de auto-montagem coordenativa dos filmes com soluções de  $\text{FeCl}_3$  e  $[\text{Ru}_3(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ . A **figura 40** ilustra a reação de formação do filme na

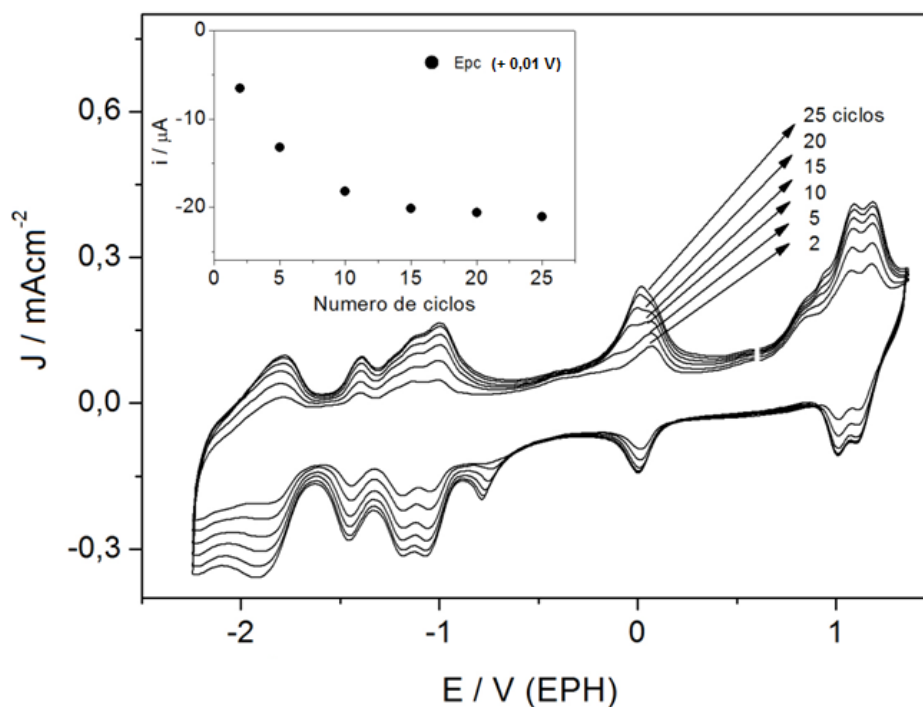
superfície do eletrodo GC (esquema A-F), primeiramente os íons Fe(III) foram reduzidos a Fe(II) na superfície do eletrodo (quadrados vermelhos), com isso, por mecanismo auto-associativo houve a coordenação dos íons Fe(II) com o ligante **pytpy** interconectado ao cluster  $[\text{Ru}_3(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^+$  (estrelas azuis de três pontas) gerando o metalopolímero  $\{[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]_n[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{AcO})_6]_m\}^{(2n+m)+}$  na superfície do eletrodo.



**Figura 40:** O esquema ilustra a reação de metalopolimerização dos íons Fe(II) com o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^+$  formando o  $\{[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]_n[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{AcO})_6]_m\}^{(2n+m)+}$  no eletrodo de GC.

Na **figura 41** são mostrados os voltamogramas cíclicos da solução do cluster simétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  na presença de  $\text{FeCl}_3$ , na mesma quantidade molar. O primeiro ciclo é caracterizado pela presença das ondas voltamétricas do cluster simétrico, similar ao apresentado no voltamograma da **figura 33**, portanto não o incluímos neste voltamograma. A formação de espécies  $\text{Fe}(\text{II})$  promove a automontagem das estruturas estendidas sobre o eletrodo de GC, o que pode ser evidenciado a partir dos ciclos subseqüentes do 2º ciclo ao 25º ciclo.

Os processos eletroquímicos que mais ficam evidentes à medida que o voltamograma do eletrodo é ciclado. São os sete pares redox reversíveis em potenciais ao redor de -1,86, -1,42, -1,13, -1,02, + 0,01, + 1,05 e 1,14 V. Para acompanhar o processo de formação do filme na superfície do eletrodo GC decidiu-se monitorar a variação da corrente de pico catódico ( $i_{\text{pc}}$ ) em função do número de ciclos no potencial de pico catódico ( $E_{\text{pc}}$ ) escolhido de + 0,01 V.

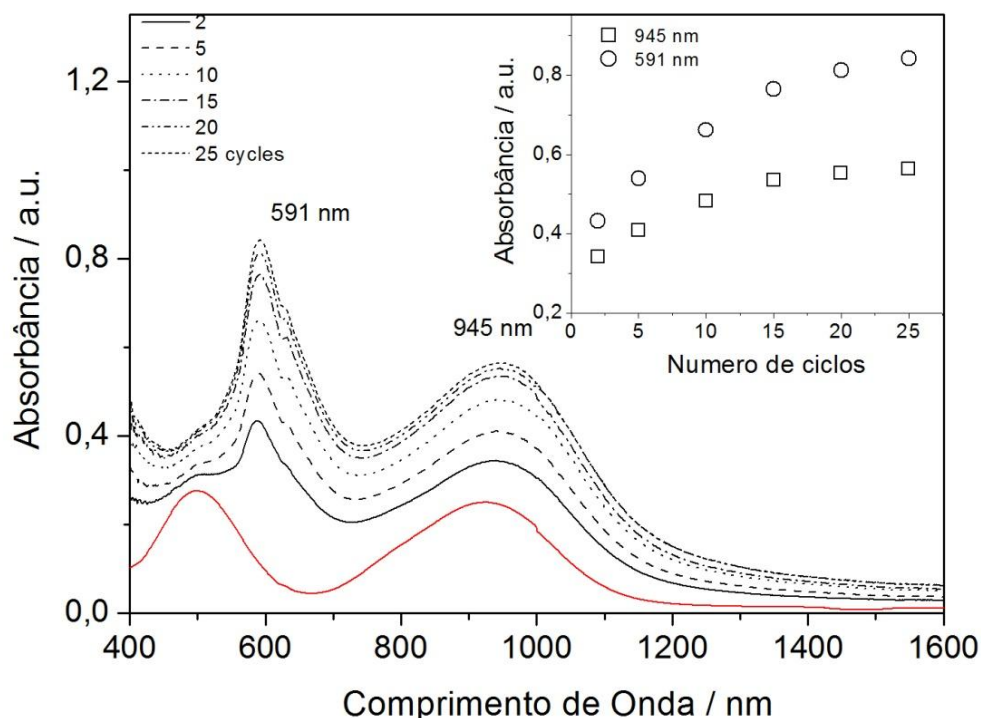


**Figura 41:** Voltamogramas cíclicos sucessivos do 2º ao 25º ciclo mostrando a construção dos filmes de  $\{[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]_n[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{AcO})_6]_m\}^{(2n+m)+}$  no eletrodo de GC.

Como pode ser observado no *inset* da **figura 41**, no decorrer do processo há uma diminuição exponencial da  $i_{pc}$  à medida que vão ocorrendo os ciclos sucessivos, de tal modo que nenhum aumento significativo pode ser observado após a 25ª varredura. Isto é um indicativo que pode ter se esgotado o número de  $[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_3]$  e Fe(III) próximos a superfície do eletrodo GC e o processo de metalopolimerização está sendo controlado pela difusão lenta de reagentes a partir da massa para interface filme/solução, ou o sistema atingiu o equilíbrio formação/dissociação como o encontrado por Chipper em outros sistemas, utilizando cromatografia por exclusão de tamanho.<sup>97</sup> A possibilidade de que a transferência de elétrons tornou-se ineficiente em espessuras maiores foi descartada porque os clusters trinucleares de acetato de rutênio são excelentes transferidores de elétrons.

O mecanismo e a velocidade do processo de construção dos filmes automontados podem ser mais bem compreendidos monitorando-se o espectro UV-vis num dado potencial (-0,5 V), em função do número sucessivo de ciclos. Como mostrado na **figura 42**, o cluster  $[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_3]^0$  no estado de oxidação  $Ru^{III} Ru^{III} Ru^{II}$  exibe duas bandas em 500 nm e 945 nm, linha vermelha, a primeira é uma banda de transferência de carga cluster para o ligante (TCCL) e a segunda é uma transição interna no núcleo  $Ru_3O$  (IC).<sup>27</sup> Em quanto os íons Fe(III) exibem somente uma banda de absorção fraca abaixo de 400 nm que se estende para a faixa do visível. Entretanto, após o primeiro ciclo surgiu uma nova banda de transferência de carga metal-ligante,  $d\pi \rightarrow p\pi^*$  (MLCT), em 591 nm que se deve a transição no complexo  $[Fe(pytpy)_2]^{2+}$  que vai aumentando a absorbância em função do número de scans na voltametria cíclica, paralelamente com a banda do cluster (IC) em 945 nm, conforme mostrado no *inset* da **figura 42**.

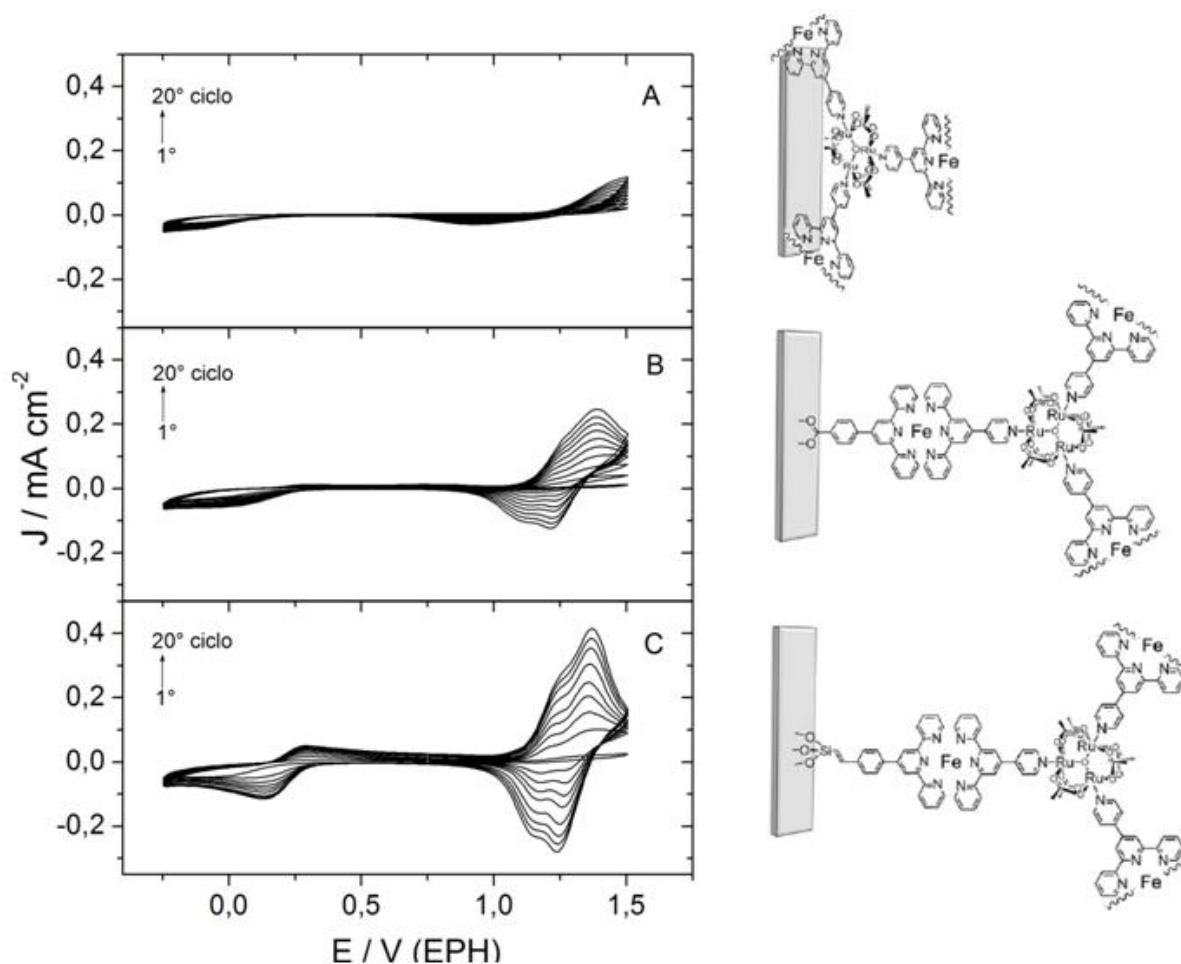
As bandas de absorção UV-vis dos complexos de ferro e rutênio vão aumentando rapidamente nos primeiros dez ciclos até tornar-se mais ou menos constante ao chegar no 25º ciclo, em concordância com a voltametria cíclica da **figura 41**. Este comportamento confirmou que a deposição e crescimento do filme através do processo de metalopolimerização são controlados pela formação do complexo  $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]^{2+}$  em ponte com a unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6]$ .



**Figura 42:** Espectro de UV-vis da metalopolimerização do  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]^0$  com o Fe(II) a partir da 2ª varredura até a 25ª, registrados no potencial de -0,5 V.

A deposição é melhor favorecida em eletrodo GC, em comparação com FTO ou eletrodos de ouro, uma vez que o metalopolímero pode ser adsorvido mais fortemente na superfície via  $\pi$ - interações entre os anéis aromáticos da terpiridina e a superfície do eletrodo de carbono vítrio.

A falta de sítios de adsorção hidrofóbicos no eletrodo FTO levou a uma fraca adesão do complexo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})]^+$  no eletrodo nu, **figura 43 (A)**. Isto pôde ser confirmado pela ausência de ondas redox na voltametria cíclica do eletrodo modificado, em solução eletrolítica. Entretanto, a adesão e deposição do metalopolímero em FTO podem ser melhoradas através da funcionalização da superfície do eletrodo com derivados terpiridínicos como HOOC-tpy e TES-tpy, possuindo grupos de ancoragem carboxil ou silanil.



**Figura 43:** Crescimento do filme por metalopolimerização do cluster trinuclear de rutênio em função do número sucessivos de ciclos usando eletrodo FTO nu (A) ou FTO funcionalizado com HOOC-tpa (B) e TES-tpa (C).

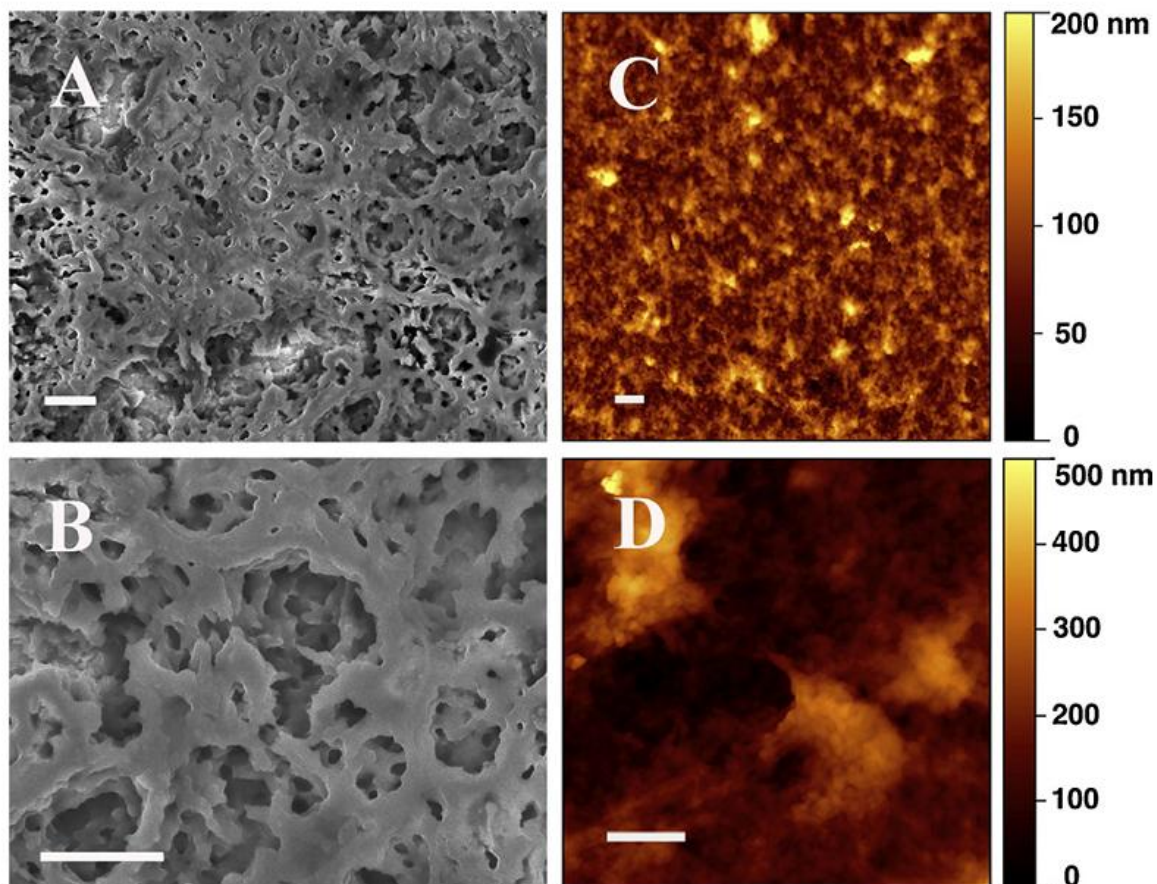
Na **figura 43 (B) e (C)** são mostrados os voltamogramas cíclicos nos potenciais entre -0,4 a 1,4 V da formação do metalopolímero  $\{[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]_n[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{AcO})_6]_m\}^{(2n+m)+}$  em eletrodo FTO com superfície funcionalizada com HOOC-tpy e TES-tpy, respectivamente. Um par de ondas atribuídos aos processos redox do  $\text{Ru}_3^{\text{III/III/IV}}\text{O}/\text{Ru}_3^{\text{III/III/III}}\text{O}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  foram observados em 1,05V e 1,14V, respectivamente. O eletrodo FTO funcionalizado com TES-tpy apresenta uma deposição mais rápida ao ser comparado com o eletrodo nu ou funcionalizado com HOOC-tpy, indicando que a concentração superficial das espécies funcionalizadas com TES-tpy é maior que nos outros dois casos.

A diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{\text{PC}}-E_{\text{PA}}$ ) destes processos redox diminuem de 150mV para 170mV no eletrodo FTO nu para 100 mV e 120mV nos eletrodos funcionalizados com TES-tpy e HOOC-tpy, respectivamente. Isto demonstra a forte heterogeneidade da transferência de carga da superfície do eletrodo para o filme tornando-se mais rápida devido à ligação covalente do metalopolímero com a superfície do eletrodo FTO.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram a formação do material lamelar poroso formando uma estrutura interligada, cujos poros são preenchidos gradualmente conforme vai ocorrendo a eletropolimerização coordenativa e o aumentando a concentração superficial. A **figura 44** mostra as imagens de MEV (**A** e **B**) e AFM (**C** e **D**) do filme  $\{[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]_n[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{AcO})_6]_m\}^{(2n+m)+}$  depositados em eletrodo FTO funcionalizado com TES-tpy. Nas imagens do MEV (A e B) podem-se confirmar os resultados eletroquímicos obtidos pelos defeitos na superfície do filme, como poros e grandes vacâncias formados durante processo de metalopolimerização. Com as imagens de AFM (**C** e **D**) tem-se um real panorama da morfologia do relevo do filme observando-



se uma superfície rugosa com regiões mais altas que outras, confirmando as imagens **A** e **B** do MEV.



**Figura 44:** Imagens do filme  $\{[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]_n[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\text{AcO})_6]_m\}^{(2n+m)+}$  depositado em eletrodo FTO modificado com TES-tpy. MEV (**A** e **B**) e AFM (**C** e **D**). As escalas (barras brancas) equivalem a 1  $\mu\text{m}$ .

# Capítulo 6

## Considerações Finais

Os três novos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\text{PF}_6$  e  $\{\text{Fe}[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{pytpy})]\}_2(\text{PF}_6)_2$  foram preparados e caracterizados por espectrometria de RMN, ESI-MS, espectroeletróquímica além de técnicas voltamétricas. As medidas de RMN, espectrometria de massa e análise elementar encontram-se em acordo com as estruturas propostas para os novos clusters.

Do ponto de vista eletroquímico, estes complexos apresentaram comportamentos voltamétricos similares apresentando até quatro processos redox, quase-reversíveis atribuídos a unidade  $[\text{Ru}_3\text{O}]$  além de até três, associados aos ligantes terpiridínicos e ao íon ferro, no dímero. Estes processos foram estudados do ponto de vista espectroscópico e suas transições eletrônicas caracterizadas de acordo com os estados de oxidação dos complexos. Este estudo foi fundamental para o entendimento do processo de formação de filmes em eletrodos CG e eletrodos FTO.

Alem disso, estes complexos foram estudados quanto à capacidade de coordenação com íons  $\text{Fe}(\text{II})$ , com o intuito de desenvolvimento de uma nova abordagem para formação de estruturas poliméricas a partir de complexos metálicos e ligantes terpiridínicos. Assim, filmes automontados entre as espécies  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  e íons  $\text{Fe}(\text{II})$  foram gerados eletroquimicamente por voltametria cíclica em solução e preparados e caracterizados sobre eletrodos CG ou

FTO, e se acompanhou o processo por espectroscopia eletrônica em refletância. Também se fez a caracterização morfológica dos nanomateriais obtidos empregando-se para tal microscopia de varredura eletrônica (MEV) e por sondas (AFM). Este estudo comprovou a possibilidade de obtenção de filmes poliméricos, automontados empregando-se uma abordagem coordenativa e explorando exemplos de reações de complexação altamente eficientes e seletivas entre íons metálicos e complexos metalo-orgânicos, aos moldes de reações do tipo *Click Chemistry*.

A idéia inicial do trabalho foi à elaboração de estruturas supramoleculares estendidas utilizando-se clusters trinucleares de rutênio e diferentes ligantes polipiridilbenzênicos. Porém, devido as dificuldade de síntese e caracterização encontradas pelo grupo de pesquisa para a elaboração de dendrímeros em trabalhos anteriores, se penso numa proposta alternativa utilizando clusters modificados com ligantes terpiridínicos e íons metálicos como o Fe(II).

Novos complexos de rutênio com ligantes terpiridínicos estão sendo planejados e serão preparados, entre eles o cluster  $[Ru_3O(AcO)_6(pytpy)_2(L)]PF_6$  contendo dois ligantes terpiridínicos. Este complexo tem um grande apelo estrutural permitindo a formação de um macrocíclico hexaédrico, quando utilizada a abordagem desenvolvida acima.

Em função das características eletrônicas, eletroquímicas ou fotofísicas apresentadas por estes novos complexos/materiais serão realizados estudos e desenvolvimento de aplicações em dispositivos moleculares.

A próxima etapa pretende-se ampliar o estudo da automontagem de novas estruturas poliméricas estendidas empregando-se técnicas de acompanhamento de crescimento das estruturas, por ressonância plasmônica de superfície, Raman confocal e/ou microbalança de cristal de quartzo, além de se estudar as características morfológicas dos novos materiais por técnicas de microscopia de varredura por sonda ou eletrônica. O desenvolvimento desta tecnologia é de grande importância para o desenvolvimento da nanotecnologia molecular e de novos nanomateriais funcionais obtidos por coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos.

## 7. Referências

1. Toma, S.H., et al., *Electrochemically activated coordinative assembly of a triruthenium cluster metallopolymer*. *Electrochimica Acta*, 2012. **66**: p. 287-294.
2. Lindsay, S., *Introduction to nanoscience*2009: Oxford University Press.
3. Drexler, K.E. and M. Minsky, *Engines of creation*1990: Fourth Estate London.
4. Drexler, K.E., *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation*1992: John Wiley & Sons, Inc.
5. Toma, H.E., *O Mundo Nanométrico: a dimensão do século do novo século*. São Paulo: Oficina de Textos, 2004.
6. Balzani, V., A. Credi, and M. Venturi, *Molecular devices and machines: concepts and perspectives for the nanoworld*2008: John Wiley & Sons.
7. Duran, N., P.C.d. Morais, and L.H.C. Mattoso, *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*2006: Artliber.
8. Joachim, C. and L. Plévert, *Nanociências: a revolução invisível*2009: J. Zahar.
9. Eigler, D., *From the bottom up: building things with atoms*, in *Nanotechnology*1999, Springer.
10. Lehn, J.M., *Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture)*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1988. **27**(1): p. 89-112.
11. Lehn, J.M., *From Molecular to Supramolecular Chemistry*1995: Wiley Online Library.
12. Steed, J.W. and J.L. Atwood, *Supramolecular chemistry*2009: John Wiley & Sons.

13. Scandola, F., et al., *Photoinduced energy and electron transfer in inorganic covalently linked systems*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1994. **82**(1–3): p. 191-202.
14. Venturi, M., A. Credi, and V. Balzani, *Electrochemistry of coordination compounds: an extended view*. Coordination chemistry reviews, 1999. **185**: p. 233-256.
15. Toma, H., *Desenvolvimento de supermoléculas-Em rumo à química supramolecular*. Química Nova, 1991. **14**: p. 189-195.
16. Toma, H.E., *Supramolecular chemistry and technology*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 2000. **72**(1): p. 05-26.
17. Araki, K. and H.E. Toma, *Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos*. Química Nova, 2002. **25**(6): p. 962-975.
18. Araki, K., *Estratégia supramolecular para a nanotecnologia*. Química Nova, 2007. **30**(6): p. 1484.
19. Toma, H.E. and K. Araki, *Exploring the Supramolecular Coordination Chemistry-Based Approach for Nanotechnology*, in *Progress in Inorganic Chemistry* 2009, John Wiley & Sons, Inc. p. 379-486.
20. Alexiou, A.D., S. Dovidauskas, and H.E. Toma, *Propriedades e aplicações de clusters trinucleares de carboxilatos de rutênio*. Química Nova, 2000. **23**(6): p. 785-793.
21. Toma, H.E., et al., *Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters*. Coordination chemistry reviews, 2001. **219**: p. 187-234.
22. Mond, A.W., *CLX.-The acetates of ruthenium*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1930(0): p. 1247-1249.
23. Cotton, F.A., et al., *Oxotruthenium cluster complexes*. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, 1971(16): p. 967-968.
24. Cotton, F. and J. Norman Jr, *Structural characterization of a basic trinuclear ruthenium acetate*. Inorganica Chimica Acta, 1972. **6**: p. 411-419.

25. Legzdins, P., et al., *The protonation of ruthenium-and rhodium-bridged carboxylates and their use as homogeneous hydrogenation catalysts for unsaturated substances*. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1970: p. 3322-3326.
26. Spencer, A. and G. Wilkinson,  *$\mu$ -Oxo-triruthenium carboxylate complexes*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972(14): p. 1570-1577.
27. Baumann, J.A., et al., *Electronic structure and redox properties of the clusters  $[Ru_3O(CH_3CO_2)_6L_3]^{n+}$* . Inorganic Chemistry, 1978. **17**(12): p. 3342-3350.
28. Abe, M., et al., *Oxo-Centered Mixed-Ligand Triruthenium Complexes Having Redox-Active N-Methyl-4, 4'-bipyridinium Ions (mbpy<sup>+</sup>). Reversible Multistep Electrochemical Properties of  $[Ru^{III}_2Ru^{II}(\mu_3-O)(\mu-CH_3CO_2)_6(mbpy^+)_2(CO)]^{2+}$  and  $[Ru^{III}_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3CO_2)_6(mbpy^+)_2(L)]^{3+}$  (L= H<sub>2</sub>O and N-Heterocyclic Ligands)*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(23): p. 6724-6734.
29. Ota, K.-i., et al., *Syntheses and properties of a series of oxo-centered triruthenium complexes and their bridged dimers with isocyanide ligands at terminal and bridging positions*. Inorganic Chemistry, 1999. **38**(18): p. 4070-4078.
30. Toma, H.E. and S. Nikolaou, *Self-assembly of a supramolecular cyclic polymer containing pyrazine bridged trinuclear-oxo-ruthenium-acetate clusters*. Journal of Chemical Research, 2000. **2000**(7): p. 326-327.
31. Toma, H.E. and A.D.P. Alexiou, *Synthesis and Characterization of a Dodecanuclear Ruthenium Pyrazine Cluster*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1995. **6**(3): p. 267-270.
32. Alexiou, H.E.T.A.D.P., *Nmr And Spectroelectrochemical Characterization Of A Supramolecular Tetrameric Ruthenium Complex*. JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH, 1995(1): p. 134-135.
33. Toma, H.E., et al., *A nitric oxide releaser based on the  $\mu$ -oxo-hexaacetate-bis (4-methylpyridine) triruthenium nitrosyl complex*. Inorganica Chimica Acta, 2005. **358**(10): p. 2891-2899.
34. Winnischofer, H., et al., *Supramolecular tetracluster-cobalt porphyrin: a four-electron transfer catalyst for dioxygen reduction*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(22): p. 3711-3718.

35. Nunes, G.S., et al., *Proton-Coupled Redox Chemistry, Oxidative Reactivity, and Electronic Characterization of Aqua-, Hydroxo-, and Oxo-Triruthenium Clusters*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2006. **2006**(7): p. 1487-1495.
36. Toma, S.H. and H.E. Toma, *Versatile electrochromic displays based on TiO<sub>2</sub> nanoporous films modified with triruthenium clusters*. Electrochemistry communications, 2006. **8**(10): p. 1628-1632.
37. Furtado, L.F.O., et al., *TiO<sub>2</sub>-Based Light-Driven XOR/INH Logic Gates*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(19): p. 3143-3146.
38. Cunha, C.J.d., *Correlações Espectroscópicas e Eletroquímicas em Clusters Trigonais de Rutênio com Ligantes N-heterocíclicos*, in *Instituto de Química*1989, Universidade de São Paulo: São Paulo.
39. Cipriano, C., *Estudo Espectroscópico e Eletroquímico dos clusters Polinucleares de Acetato de Rutênio*, in *Instituto de Química*1989, Universidade de São Paulo: São Paulo.
40. Toma, H.E. and C.J. Cunha, *Spectroelectrochemical behaviour of the trinuclear [Ru<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(isonicotinamide)<sub>3</sub>] cluster*. Canadian journal of chemistry, 1989. **67**(10): p. 1632-1635.
41. Toma, H.E., C.J. Cunha, and C. Cipriano, *Redox potentials of trinuclear  $\mu$ -oxo ruthenium acetate clusters with N-heterocyclic ligands*. Inorganica Chimica Acta, 1988. **154**(1): p. 63-66.
42. Toma, H.E. and C. Cipriano, *Spectroelectrochemistry and cyclic voltammetry of the trinuclear [Ru<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(pyrazine)<sub>3</sub>] cluster*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989. **263**(2): p. 313-322.
43. Alexiou, A.D.P., *Síntese, Caracterização e Reatividade de Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio*, in *Instituto de Química*1993, Universidade de São Paulo: São Paulo.
44. Toma, H.E. and A.D. Alexiou, *Dynamic electrochemical behaviour of a trinuclear  $\mu$ -oxo ruthenium acetate cluster containing pyridine and dimethylsulphoxide ligands*. Electrochimica Acta, 1993. **38**(7): p. 975-980.
45. Nikolaou, S., *Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares Baseadas em Clusters Trinucleares e Complexos Poliimínicos de Rutênio: unidades de*



- montagem em Química Supramolecular*, in *Instituto de Química*2002, Universidade de São Paulo: São Paulo.
46. Toma, H.E., P.S. Santos, and C. Cipriano, *Electronic and Resonance Raman Spectra of the Hexanuclear Cluster [Ru<sub>3</sub>O(OCCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> {(pyrazine)Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}<sub>3</sub>]<sup>6+</sup>*. Spectroscopy Letters, 1988. **21**(9-10): p. 909-918.
  47. Toma, H.E., F.M. Matsumoto, and C. Cipriano, *Spectroelectrochemistry of the hexanuclear cluster [Ru<sub>3</sub>O(acetate)<sub>6</sub>-μ-(pyrazine)<sub>3</sub>-{Fe(CN)<sub>5</sub>}<sub>3</sub>]<sup>n-</sup> and of its modified nickel electrode in aqueous solution*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993. **346**(1-2): p. 261-270.
  48. Toma, H.E. and M.A. Olive, *Spectroelectrochemical and kinetic studies on the interaction of ruthenium-edta with a trinuclear ruthenium acetate cluster containing aminopyrazine ligands*. Polyhedron, 1994. **13**(18): p. 2647-2652.
  49. Nikolaou, S. and H.E. Toma, *Synthesis, spectroscopy and electrochemistry of a μ-oxo-triruthenium cluster containing a bridged bis (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (II) moiety*. Polyhedron, 2001. **20**(3): p. 253-259.
  50. Nikolaou, S. and H.E. Toma, *Mutual effects on the spectroscopic and electrochemical properties of [small mu ]<sub>3</sub>-oxo-trinuclear ruthenium complexes modified with a bridged [Ru(2,2[prime or minute]-bipy)<sub>2</sub>(CN)] moiety*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002(3): p. 352-359.
  51. Dovidauskas, S., *Química Supramolecular de Porfirino-Cluster*, in *Instituto de Química*2001, Universidade de São Paulo: São Paulo.
  52. Nunes, G.S., *Catálise Oxidativa de Clusters de Rutênio e Porfirinas Supramoleculares*, in *Instituto de Química*2005, Universidade de São Paulo: São Paulo.
  53. Formiga, A.L.B., *Estudo teórico e Experimental de Estruturas Supramoleculares Obtidas com Clusters Trinucleares de Rutênio e Porfirinas*, in *Instituto de Química*2005, São Paulo: São Paulo.
  54. Toma, S.H., *Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio*, in *Instituto de Química*2007, Universidade de São Paulo: São Paulo.
  55. Toma, S.H., et al., *Can mass dissociation patterns of transition-metal complexes be predicted from electrochemical data?* Journal of Mass Spectrometry, 2009. **44**(3): p. 361-367.

56. Toma, S.H., et al., *Direct assembly of a metallodendrimer encompassing seven triruthenium clusters units*. *Inorganica Chimica Acta*, 2012. **390**: p. 148-153.
57. Schubert, U.S., H. Hofmeier, and G.R. Newkome, *Modern terpyridine chemistry* 2006: John Wiley & Sons.
58. Garibay, S.J., J.R. Stork, and S.M. Cohen, *The Use of Metalloligands in Metal-Organic Frameworks*, in *Progress in Inorganic Chemistry* 2009, John Wiley & Sons, Inc. p. 335-378.
59. Heller, M. and U.S. Schubert, *Syntheses of Functionalized 2, 2': 6', 2''-Terpyridines*. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003. **2003**(6): p. 947-961.
60. Schubert, U.S., A. Winter, and G.R. Newkome, *Terpyridine-based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications* 2011: John Wiley & Sons.
61. Stadler, E., *Estudos de Reatividade de Complexos Macrociclicos de Ferro(II)*, in *Instituto de Química* 1988, Universidade de São Paulo: São Paulo.
62. Nunes, F.S., *Estrutura Eletronica e Reatividade de Complexos Macrociclicos de Ferro(II)*, in *Instituto de Química* 1992, Universidade de São Paulo: São Paulo.
63. KUWABARA, I.H., *Compostos Poliimínicos de Ferro(II) - Síntese, Caracterização e Reatividade*, in *Instituto de Química* 1993, Universidade de São Paulo: São Paulo.
64. Souza, V.R.d., *Compostos de rutênio(II) e ferro(II) com iminas tetradentadas N-heterociclicas: estudo espectroscópico, comportamento eletroquímico e reatividade*, in *Instituto de Química* 2002, Universidade de São Paulo: São Paulo.
65. Bonacin, J.A., *Sistemas Supramoleculares e Nanodispositivos Baseados em Complexos Terpiridínicos*, in *Instituto de Química* 2007, Universidade de São Paulo: São Paulo.
66. Assumpção, A.M.C., *Desenvolvimento de nanossistemas supramoleculares baseados em complexos terpiridínicos de ferro(II)*, in *Instituto de Química* 2008, Universidade de São Paulo: São Paulo.

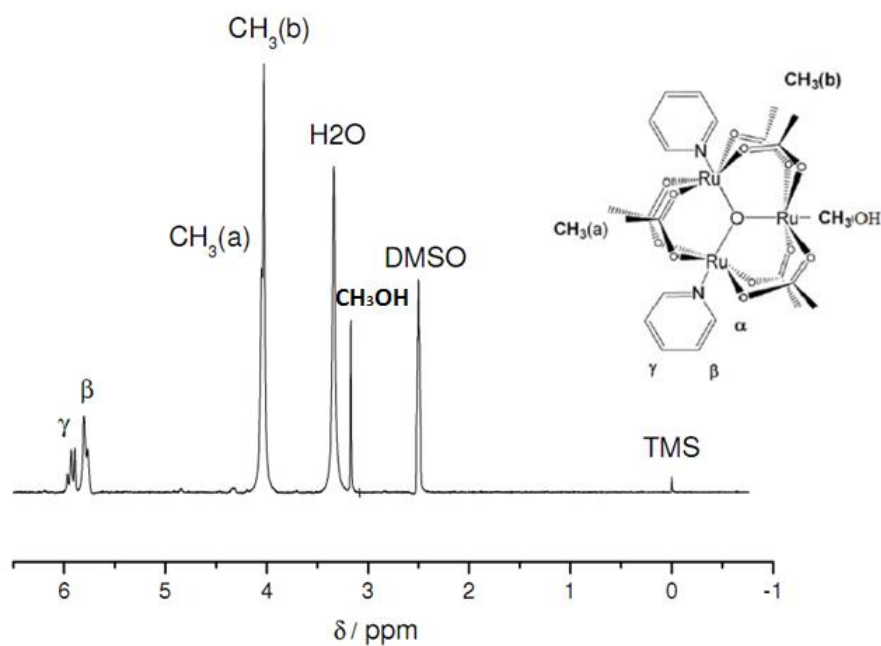
67. Morgan, G.T. and F.H. Burstall, 3. *Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1932(0): p. 20-30.
68. Morgan, G. and F.H. Burstall, 347. *Researches on residual affinity and coordination. Part XXXVII. Complex metallic salts containing 2 : 6-di-2[prime or minute]-pyridylpyridine (2 : 2[prime or minute] : 2[double prime]-terpyridyl)*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1937(0): p. 1649-1655.
69. Kroehnke, F., *The specific synthesis of pyridines and oligopyridines*. Synthesis, 1976. **1976**(01): p. 1-24.
70. Smith, C.B., C.L. Raston, and A.N. Sobolev, *Poly (ethyleneglycol)(PEG): a versatile reaction medium in gaining access to 4'-(pyridyl)-terpyridines*. Green Chemistry, 2005. **7**(9): p. 650-654.
71. Constable, E.C. and A.M.W.C. Thompson, *Ligand reactivity in iron(II) complexes of 4[prime or minute]-(4[triple prime]-pyridyl)-2,2[prime or minute] : 6[prime or minute],2[double prime]-terpyridine*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1992(20): p. 2947-2950.
72. Wang, J. and G.S. Hanan, *A Facile Route to Sterically Hindered and Non-Hindered 4'-Aryl-2, 2': 6', 2''-Terpyridines*. Synlett, 2005. **2005**(08): p. 1251-1254.
73. Kolb, H.C., M. Finn, and K.B. Sharpless, *Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(11): p. 2004-2021.
74. Lodge, T.P., *A virtual issue of Macromolecules: "Click chemistry in macromolecular science"*. Macromolecules, 2009. **42**(12): p. 3827-3829.
75. Rostovtsev, V.V., et al., *A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(14): p. 2596-2599.
76. Tornøe, C.W., C. Christensen, and M. Meldal, *Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides*. The Journal of Organic Chemistry, 2002. **67**(9): p. 3057-3064.
77. Johnson, J.A., et al., *Construction of Linear Polymers, Dendrimers, Networks, and Other Polymeric Architectures by Copper-Catalyzed Azide-Alkyne*

- Cycloaddition "Click" Chemistry*. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**(12-13): p. 1052-1072.
78. Nikolaou, S. and H.E. Toma, *A Convergent Approach for the Generation of Dendrimers Containing the [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] Electroactive Core*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008. **2008**(14): p. 2266-2271.
79. Potts, K.T., et al., *Synthesis of 2, 6-disubstituted pyridines, polypyridinyls, and annulated pyridines*. The Journal of Organic Chemistry, 1982. **47**(16): p. 3027-3038.
80. Winter, A., et al., *A Green and Straightforward Synthesis of 4'-Substituted Terpyridines*. Synthesis, 2006. **2006**(17): p. 2873-2878.
81. Vaduvescu, S. and P.G. Potvin, *Linear Multinuclear Rull Photosensitizers*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2004. **2004**(8): p. 1763-1769.
82. Itou, M., et al., *Control of Electron Acceptor Ability with Ligands (L) in Photoinduced Electron Transfer from Zinc Porphyrin or Zinc Phthalocyanine to [Ru<sub>3</sub>( $\mu$ -O)( $\mu$ -CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(5): p. 1580-1587.
83. Silverstein, R.M., F.X. Webster, and D.J. Kiemle, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7<sup>o</sup> ed2007, Rio de Janeiro: LTC.
84. Pavia, D.L., et al., *Introdução à Espectroscopia*. 4<sup>o</sup> Ed. ed2010, São Paulo: CENGAGE Learnig.
85. D. P. Alexiou, A. and H. E. Toma, *NMR Spectroscopic Correlations for a Series of Triangular  $\mu$ -Oxoruthenium Acetate Clusters containing Substituted Pyridine Ligands*. Journal of Chemical Research, Synopses, 1997(9): p. 338-339.
86. Toma, H.E., et al., *<sup>13</sup>C NMR spectra of triangular  $\mu$ -oxoruthenium acetate clusters revisited: HETCOR study of two pyridine and 4,4'-bipyridine derivative*. Magnetic Resonance in Chemistry, 1999. **37**(4): p. 322-324.
87. *Chapter 1 Introduction*. Coordination chemistry reviews, 1996. **150**(0): p. 1-28.
88. Salsman, J.C., et al., *Tuning the electronic communication and rates of intramolecular electron transfer of dimers of trinuclear ruthenium clusters:*

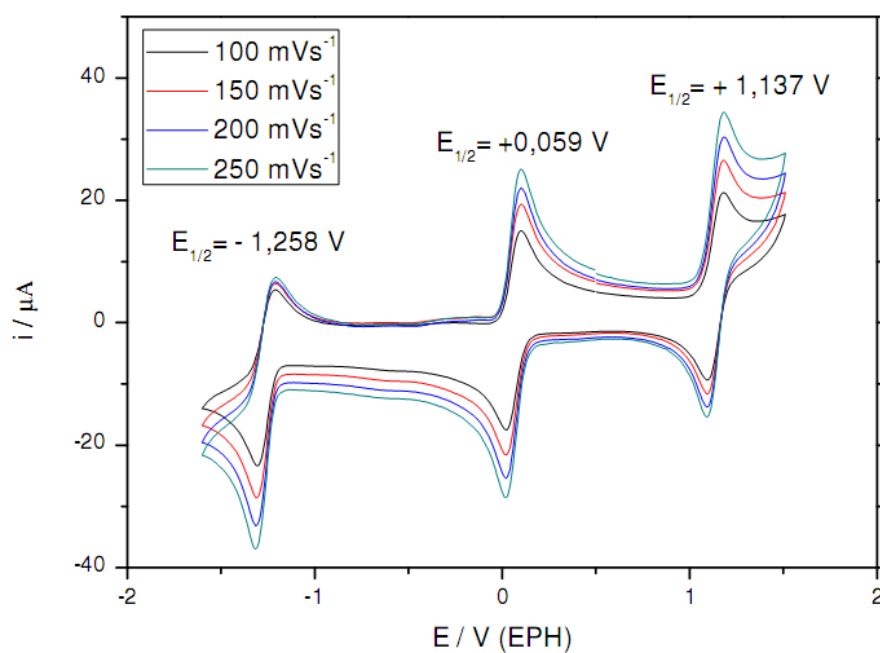
- Bridging and ancillary ligand effects*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(2): p. 547-554.
89. Abe, M., et al., *Reversible Multi-Step and Multielectron Redox Behavior of the Oxo-Centered Trinuclear Ruthenium Complex with Redox-Active Ligand, [Ru<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(mbpy<sup>+</sup>)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> (mbpy<sup>+</sup> = N-Methyl-4,4'-bipyridinium Ion) and Its Trirhodium and Diruthenium-Rhodium Derivatives*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(17): p. 4490-4498.
90. Constable, E.C., M.D. Ward, and S. Corr, *A convenient, high yield synthesis of 2, 2': 6', 2''-terpyridine and its iron (II) complex*. Inorganica Chimica Acta, 1988. **141**(2): p. 201-203.
91. Constable, E.C., et al., *Efficient syntheses of 4'-(2-thienyl)-and 4'-(3-thienyl)-2, 2': 6', 2''-terpyridine: preparation and characterization of Fe (II), Ru (II), Os (II) and Co (II) complexes*. Polyhedron, 2004. **23**(1): p. 135-143.
92. Norsten, T.B., K. Chichak, and N.R. Branda, *Strong and directed association of porphyrins and iron (terpyridine) s using hydrogen bonding and ion pairing*. Tetrahedron, 2002. **58**(4): p. 639-651.
93. Maestri, M., et al., *Complexes of the Ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine Family. Effect of Electron-Accepting and -Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(10): p. 2759-2767.
94. Miller, R.R. and W.W. Brandt, *Colorimetric Determination of Cobalt with 2, 2', 2''-Terpyridine*. Analytical Chemistry, 1954. **26**(12): p. 1968-1969.
95. Constable, E.C., *The Coordination Chemistry of 2,2':6',2''-Terpyridine and Higher Oligopyridines*, in *Advances in Inorganic Chemistry*, H.J. Emeléus, Editor 1986, Academic Press. p. 69-121.
96. Holyer, R., et al., *The kinetics of replacement reactions of complexes of the transition metals with 2, 2', 2''-terpyridine*. Inorganic Chemistry, 1966. **5**(4): p. 622-625.
97. Chiper, M., et al., *New Insights into Nickel (II), Iron (II), and Cobalt (II) Bis-Complex-Based Metallo-Supramolecular Polymers*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2007. **208**(7): p. 679-689.

## 8. Apêndices

### 8.1. $^1\text{H}$ -RMN e voltamograma cíclico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$



**Figura 45:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{Py})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\text{PF}_6$  em  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .



**Figura 46:** Voltametria cíclica do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{py})_2(\text{MeOH})]\text{PF}_6$  em acetonitrila.

## 8.2. $^1\text{H}$ -RMN e voltamograma cíclico do complexo $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]\text{PF}_6$

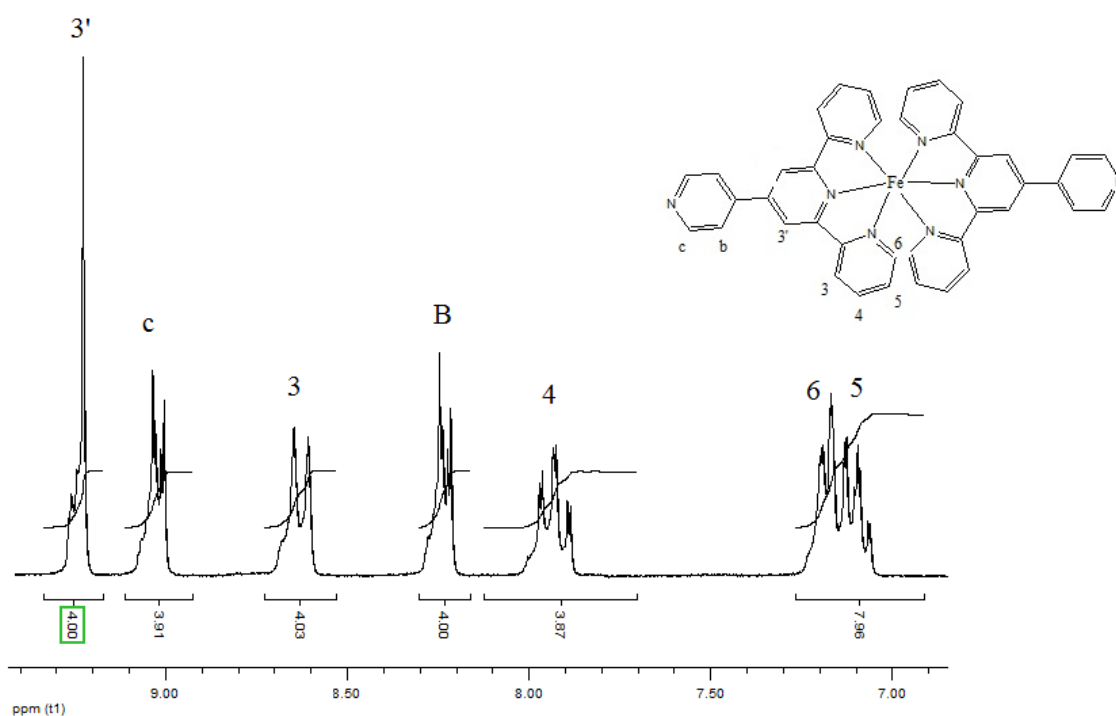


Figura 47: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do complexo  $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]\text{PF}_6$  em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

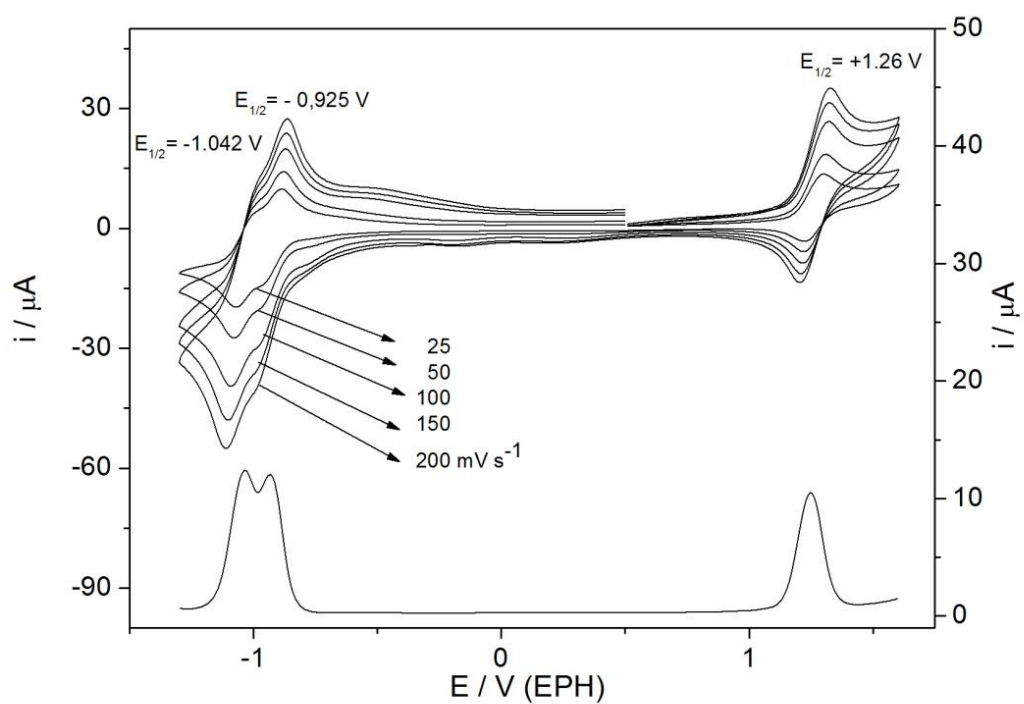
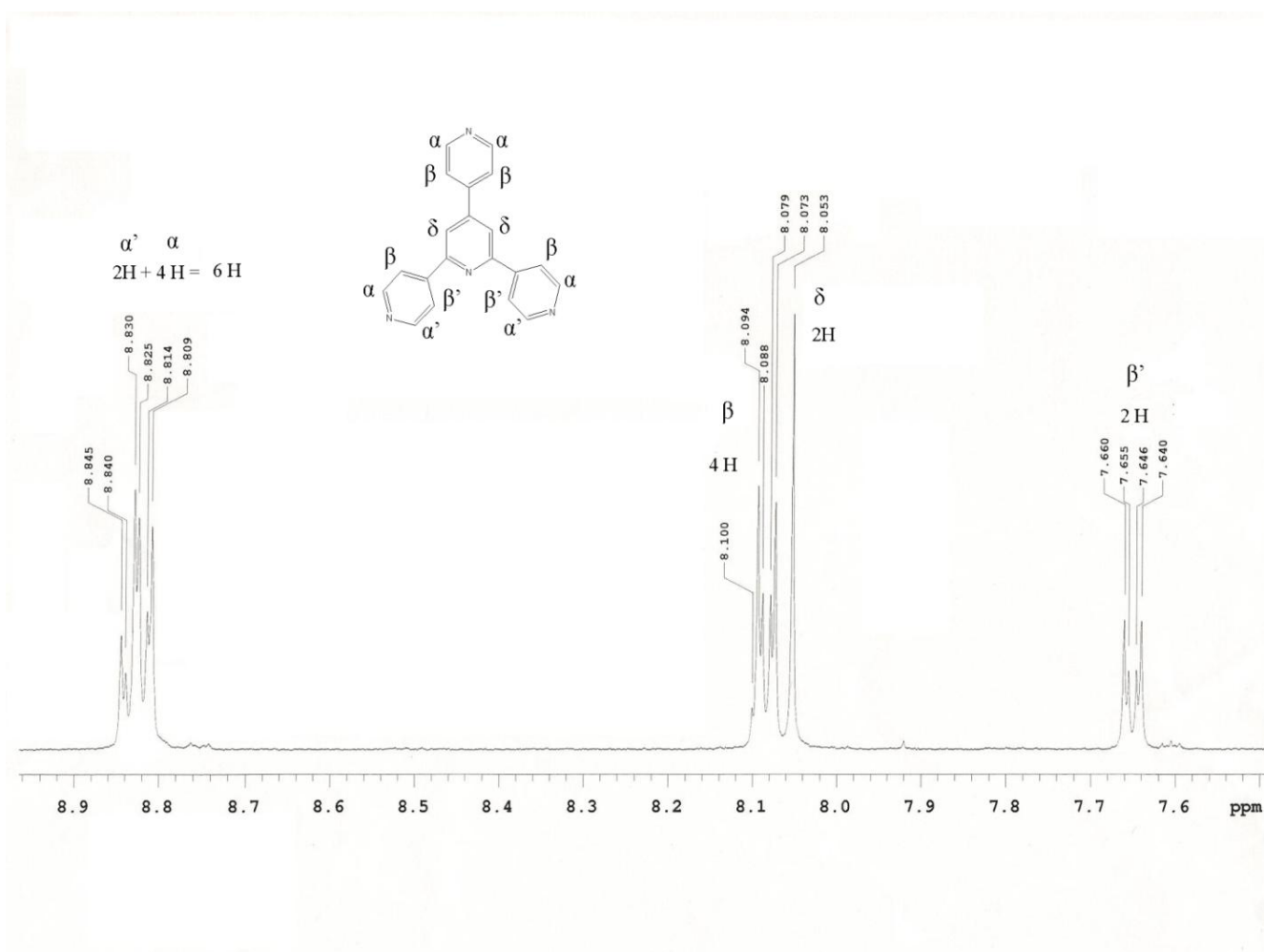


Figura 48: Voltametria cíclica e de pulso diferencial do Complexo  $[\text{Fe}(\text{pytpy})_2]\text{PF}_6$  em acetonitrila.

# ANEXOS



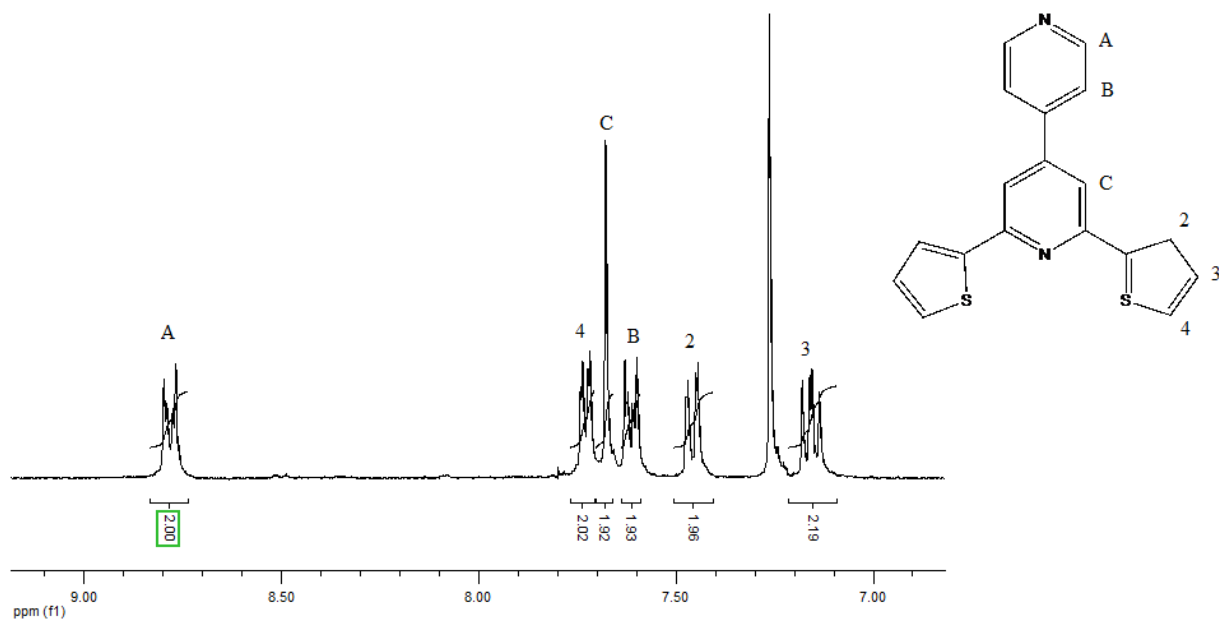
## 2,6-BIS-(4-PIRIDIL)-4,4'-BIPYRIDINA



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do ligante 2,6-bis-(4-piridil)-4,4'-bipiridina em CDCl<sub>3</sub>.

Resultado da análise elementar: C 77,23 %; H 4,75 %, N 17,60 %. Calculado para C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (310,35 g mol<sup>-1</sup>): C 77,40 %; H 4,55%; N 18,05%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 311,0 valor calculado para [C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

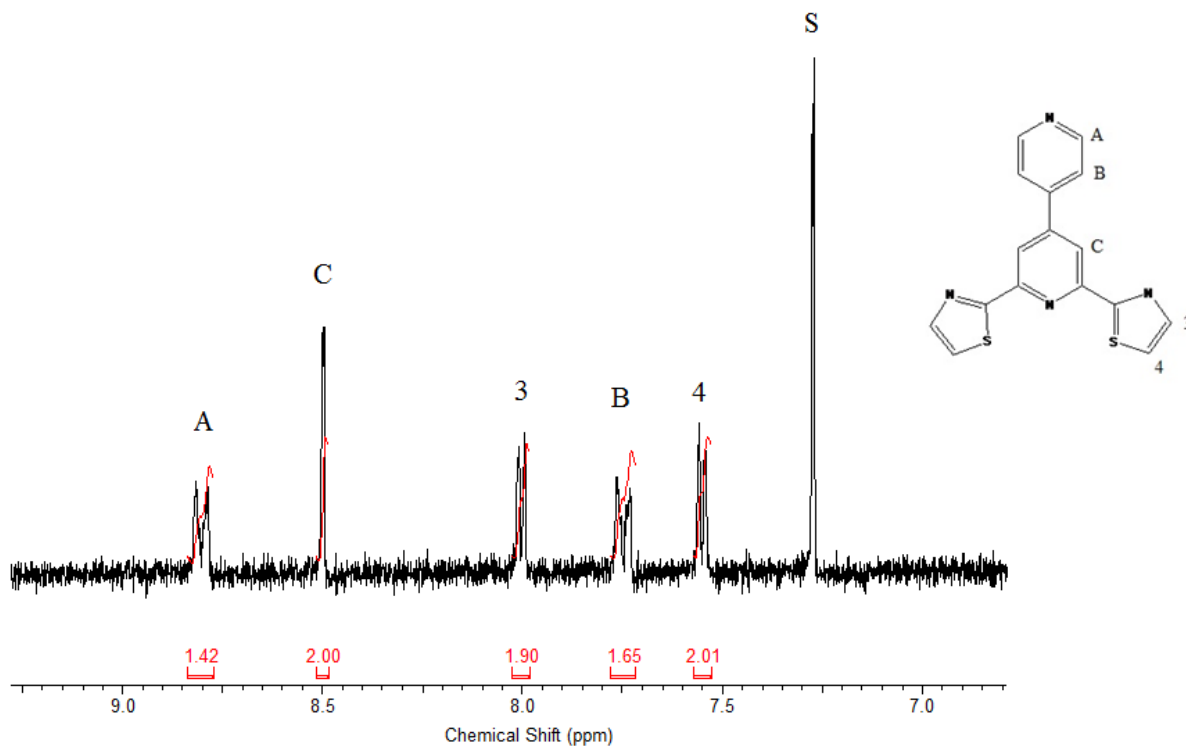
## 2,6-bis (2-tienil)-4,4'-bipiridina



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do ligante 2,6-bis (2-tienil)-4,4'-bipiridina em CDCl<sub>3</sub>.

Rendimento: 30%. Resultado da análise elemental: C 67,62%, H 4,01%, N 8,76%, S 18,44%. Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (321,40 g mol<sup>-1</sup>): C 67,47 %, H 3,77%, N 8,75%, S 19,95%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 321,0 valor calculado para [C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

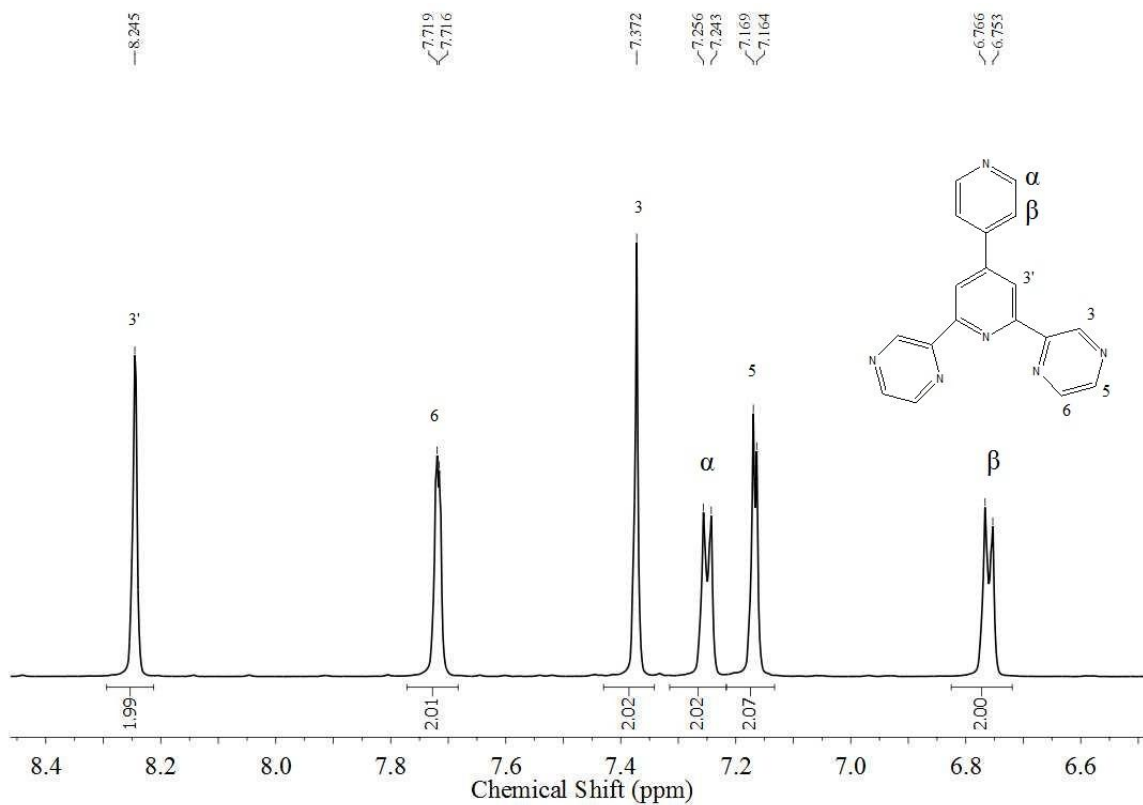
## 2,6-bis (2-tiazole)-4,4'-bipiridina



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do ligante 2,6-bis (2-tiazole)-4,4'-bipiridina em CDCl<sub>3</sub>.

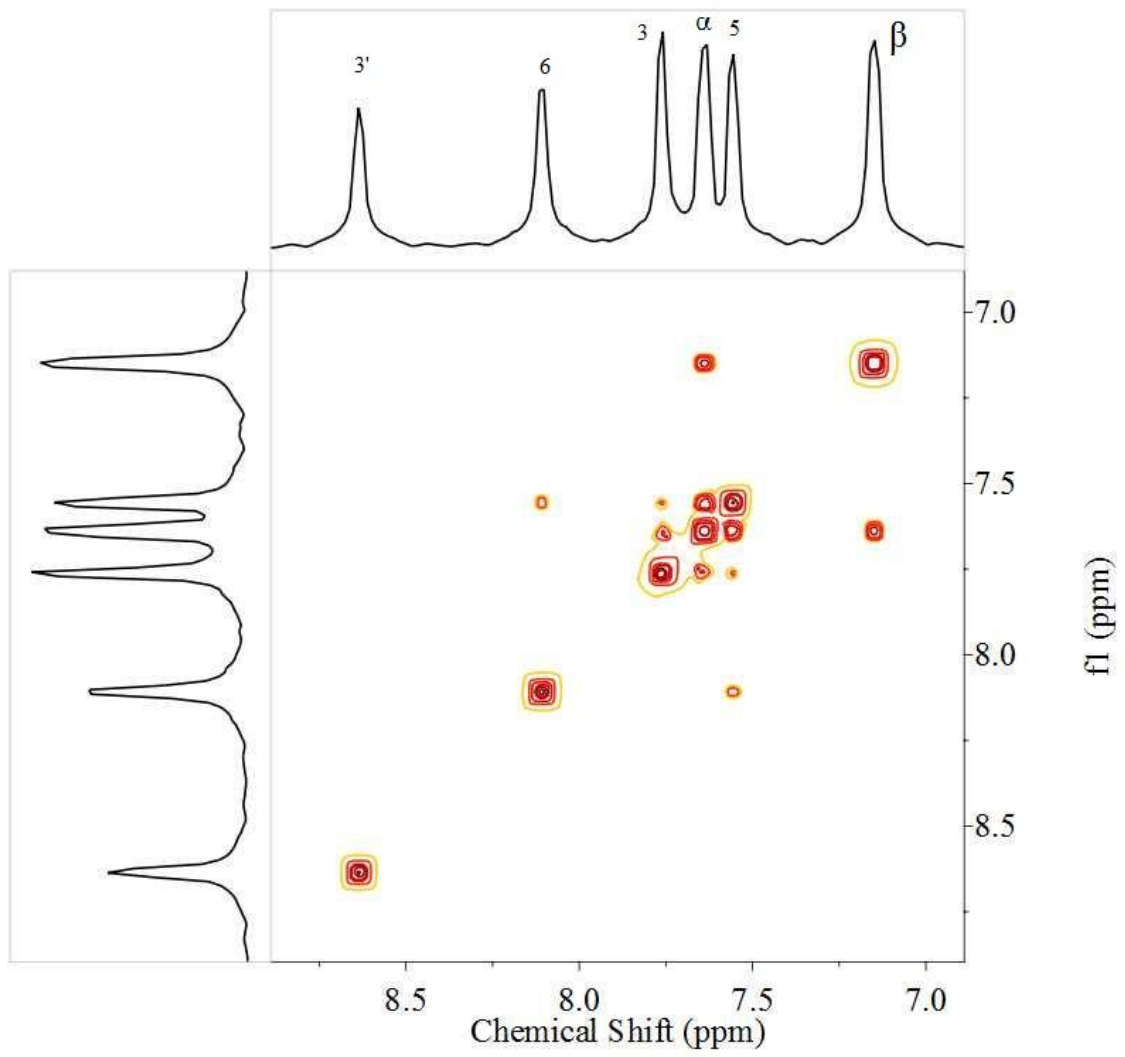
Rendimento: 30%. Resultado da análise elemental: C 59,53%, H 2,81%, N 17,09%.  
Calculado para C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (323,0 g mol<sup>-1</sup>): C 59,61 %, 3,13%, N 17,38%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 323,0 valor calculado para [C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

## 2,6-bis (2-pirazil)-4,4'-bipiridina



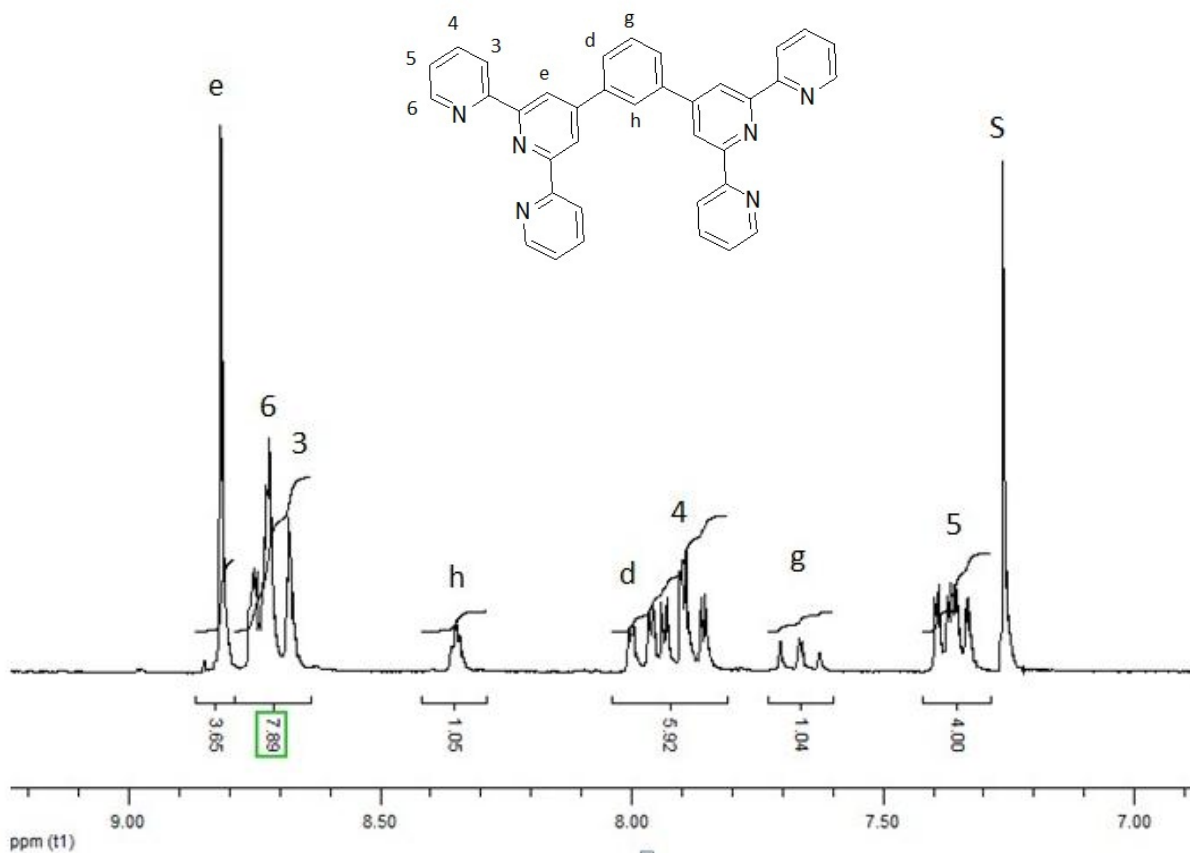
Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do ligante 2,6-bis (2-pirazil)-4,4'-bipiridina em Metanol-D<sub>4</sub>.

Rendimento: 52%. Resultado da análise elementar: C 69,59%, H 3,85%, N 26,44%.  
Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub> (312,33 g mol<sup>-1</sup>): C 69,22 %, 3,87%, N 26,91%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 313,1 valor calculado para [C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.



Espectro Cosy  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  do ligante 2,6-bis (2-pirazil)-4,4'-bipiridina em Metanol- $\text{D}_4$ .

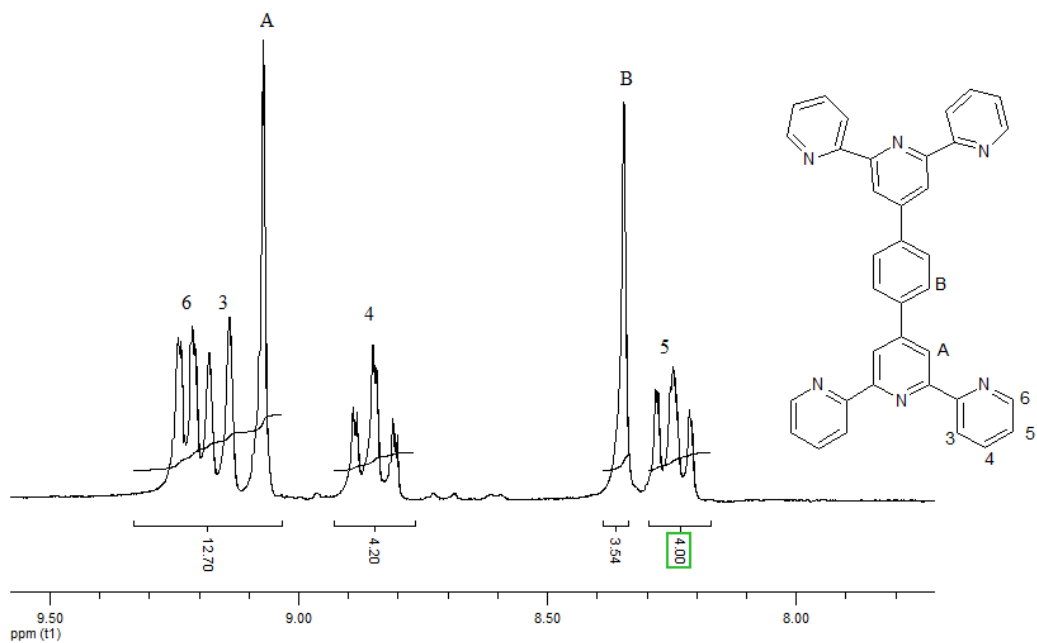
## 1,3-bis(terpy)benzeno



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do ligante 1,3-bis(terpy)benzeno em CDCl<sub>3</sub>.

Rendimento: 35%. Resultado da análise elementar: C 77,13%, H 4,44%, N 14,06%.  
Calculado para C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub> (540,62 g mol<sup>-1</sup>): C 79,98 %, H 4,47%, N 15,55%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 541,1 valor calculado para [C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>]<sup>+</sup>

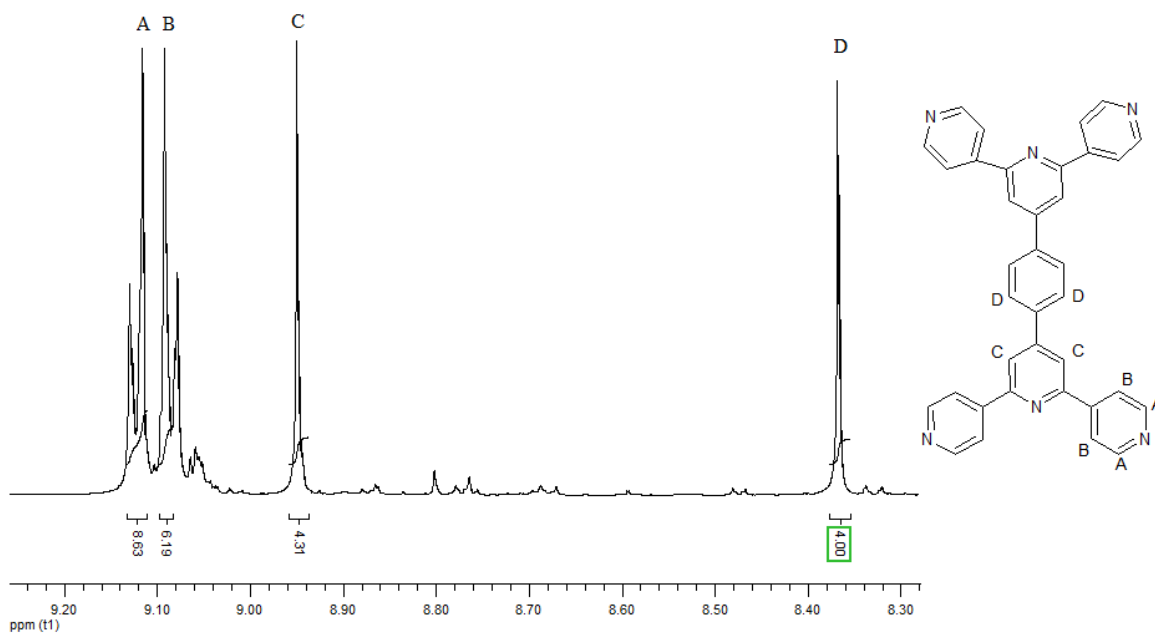
## 1,4-bis(terpy)benzeno



Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  do ligante 1,4-bis(terpy)benzeno em  $\text{Metanol-D}_4$ .

Rendimento: 51%. Resultado da análise elementar: C 76,87%, H 4,59%, N 14,84%.  
Calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6$  ( $540,62 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 79,98 %, 4,47%, N 15,55%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS:  $m/z$  541,1 valor calculado para  $[\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6]^+$ .

## 4',4''-(1,4-fenileno)bis(4,2':6'-4'-terpiridina)



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do ligante 4',4''-(1,4-fenileno)bis(4,2':6'-4'-terpiridina) em Metanol-D<sub>4</sub>.

Rendimento: 45%. Resultado da análise elementar: C 76,98%, H 4,59%, N 14,49%. Calculado para C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub> (540,62 g mol<sup>-1</sup>): C 79,98 %, 4,47%, N 15,55%. Íon molecular observado por espectrometria de massa ESI/MS: m/z 541,4 valor calculado para [C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>]<sup>+</sup>



# SÚMULA CURRICULAR

## DADOS PESSOAIS

Rodrigo Garcia Velho

Local e Data de Nascimento: Rio Grande-RS 01/08/1977

## EDUCAÇÃO

- Conjunto Agrotécnico “Visconde da Graça”-UFPel, atual IFSul, Pelotas, 1995.

Ensino médio: Técnico em Alimentos.

- Universidade Federal do Rio Grande-FURG, Rio Grande, 2002.

Graduação: Licenciatura em Química.

- Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, 2006.

Mestrado: Química Inorgânica.

## PUBLICAÇÕES

Sergio H Toma, Jonnatan J Santos, Rodrigo G Velho, Marcelo Nakamura, Henrique E Toma, and Koiti Araki, 'Electrochemically Activated Coordinative Assembly of a Triruthenium Cluster Metallopolymer', *Electrochimica Acta*, 66 (2012), 287-294

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

-Síntese e Caracterização Espectroscópica de um Novo Complexo Contendo Três Clusters Trinucleares de Rutênio. 33<sup>a</sup> RASBQ Águas de Lindóia- São Paulo, 2010.

-Automontagem Eletroquímica de Filmes Metalorgânicos Poliméricos Formados por Clusters  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(pytpy)_3]$  Sobre Eletrodos. 34<sup>a</sup> RASBQ. Florianópolis-Santa Catarina, 2011.

-Electrochemically Activated Coordinative Assembly of a Triruthenium Cluster Metallopolymer. XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. Florianópolis-Santa Catarina, 2012.

-Complexos Binucleares de Rutênio Polipiridina Visando a Preparação de Catalisadores Supramoleculares. 36<sup>a</sup> RASBQ. Águas de Lindóia- São Paulo, 2013.

## PRÊMIOS E DISTINÇÕES

Melhor pôster no XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry- intitulado “Electrochemically Activated Coordinative Assembly of a Triruthenium Cluster Metallopolymer” em agosto de 2012.