Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Investigação da influência do solvente nas transições eletrônicas e na liberação de CO de carboxilatostrinucleares de rutênio”

Natália Marcomini Perez

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2018

NATÁLIA MARCOMINI PEREZ

**Investigação da influência do solvente nas transições
eletrônicas e na liberação de CO de carboxilatos trinucleares de
rutênio**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Sofia Nikolaou

VERSÃO CORRIGIDA

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

RIBEIRÃO PRETO
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Perez, Natália Marcomini

Investigação da influência do solvente nas transições eletrônicas e na liberação de CO de carboxilatos trinucleares de rutênio / Perez, M. Natália ; orientadora Profa. Dra. Sofia Nikolaou. - Ribeirão Preto, 2018.

112 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientadora: Nikolaou, S.

1. Carboxilatos trinucleares de rutênio. 2. Ligantes piridínicos. 3. Solvatocromismo. 4. Liberação fotoinduzida de monóxido de carbono.

Nome: Perez, M. Natália

Título: Investigação da influência do solvente nas transições eletrônicas e na liberação de CO de carboxilatos trinucleares de rutênio

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof.Dr_____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof.Dr.:_____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof.Dr.:_____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

Prof.Dr_____Instituição:_____
Julgamento:_____Assinatura:_____

Dedico este trabalho à minha família, meus companheiros nesta caminhada. Aos meus pais, Aparecida e Milton, que sempre me apoiaram e permitiram que eu voasse em busca dos meus objetivos. Às minhas irmãs Michelle, Paula e Geiziane (e minha irmã “postiça” Gabrielle), pelo companheirismo e orgulho que demonstram por mim. Às minhas sobrinhas, Maria Carolina e Luiza, por sempre me proporcionarem os momentos de maior felicidade!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha orientadora, Professora Dra. Sofia Nikolaou, por me acolher em seu grupo, por toda a orientação, pelas sugestões e discussões que me fizeram amadurecer, por toda a paciência, mesmo quando cometi os mesmos erros mais de uma vez, pela confiança e liberdade. À Professora muita admiração pelo exemplo de pesquisadora!

Ao Professor Dr. Roberto Santana da Silva por deixar a porta do seu laboratório sempre aberta e por permitir o uso dos equipamentos.

Ao Professor Dr. Antônio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho e seu grupo de pesquisa e a pós-doutoranda Ana Paula Lima Batista por realizarem a modelagem computacional e por sempre se mostrarem solícitos a ajudar no trabalho, não só meu, como de todos do grupo da Professora Sofia.

Ao Professor Dr. Grégoire Jean François Demets, que me supervisionou durante o estágio PAE pela oportunidade concedida. Por todas as contribuições nas reuniões de grupo, todas elas foram muito importantes.

À Professora Renata Galvão pelas contribuições durante o exame de qualificação.

Ao Professor Zeki Naal, por permitir a utilização de seu laboratório e seus alunos, em especial Miquéias e Pâmela, por toda a ajuda prestada, todas as dicas, paciência e pelos dias dedicados a me ajudar. Muito obrigada!

Ao Professor Dr. José Carlos Toledo Júnior, por sempre permitir a utilização dos equipamentos de seu laboratório.

À todos os professores que contribuíram para a minha formação, sinto-me muito agradecida por ter tido vocês. Espero poder cativar pessoas, assim como fizeram comigo.

Aos amigos do grupo da Profa. Dra. Sofia Nikolaou os que passaram e os que permanecem (em ordem alfabética), Bruna, Camila, Douglas, Felipe, Gabrielle, Natacha (e Pedrinho!), Pedro, Ricardo e Sâmia por toda ajuda, conselhos, conversas e momentos de descontração, pois sem eles iríamos “pirar”. Obrigada por fazerem parte da minha vida (afinal, convivemos a maior parte dos nossos dias juntos) torço muito para o sucesso de todos!

Aos técnicos do laboratório do Professor Roberto, Juliana e Clóvis, por toda a ajuda prestada, assim como os alunos, que sempre se mostraram muito receptivos e sempre aceitaram dividir os equipamentos, à vocês meu muito obrigada.

A todos outros técnicos pela paciência e disposição, Ms. Vinícius Pallareti pelas análises de RMN, à Dra. Ivana Borin, que nos auxilia em todos os momentos de dificuldades, sempre muito atenta as nossas necessidades e disposta a oferecer palavras de ajuda e incentivo. À Mércia por sempre ser muito solícita e pelas conversas.

Aos meus pais, irmãs e cunhados, pois sem vocês nada disso seria possível, por (na maioria das vezes) compreenderem minha ausência e me proporcionarem os melhores momentos. Às minhas sobrinhas, que me ensinam coisas novas todos os dias, que despertam em mim o maior amor do mundo, mesmo não sendo minhas filhas as amo como se fossem; muito obrigada por existirem!

À minha grande amiga (irmã) Gaby, por estar comigo desde a graduação, por compartilhar comigo quase todos os momentos (literalmente) tristes e alegres, por sempre estar disposta a me ajudar (mesmo quando não permito), por ser minha válvula de escape à tantos anos, sem você esta caminhada até aqui seria muito mais difícil. Muito obrigada por me aguentar!

À todos que fazem parte da minha vida, que mesmo de longe me ajudam enormemente, meus primos (em especial Giovanna, que é minha parceira desde sempre), meus tios e tias que sempre me proporcionam momentos de alegria e descontração, meu amigo Vinícius por sempre se preocupar comigo, por compartilhar as piores piadas nos melhores momentos.

À todos meus amigos, que sempre estão prontos à me ajudar e descontrair, mesmo que de longe, muito obrigada por fazerem parte da minha vida.

A todos os funcionários do Departamento por toda disposição e auxílio nos momentos que precisei. À FAPESP, CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro e pela bolsa concedida.

*"E um dia os homens descobrirão que esses discos voadores
estavam apenas estudando a vidas dos insetos..."*

Mário Quintana

Perez, M.Natália. **Investigação da influência do solvente nas transições eletrônicas e na liberação de CO de carboxilatos trinucleares de rutênio** [Dissertação]. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, 2018. 112 p.

RESUMO

Este trabalho investigou a influência de diferentes solventes na liberação fotoinduzida do monóxido de carbono a partir do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (dmpz = 2,6-dimetilpirazina), e o comportamento solvatocrômico deste mesmo complexo e dos análogos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ (ampy = 4-aminopiridina) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{CO})]$ (py = piridina). O complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ foi irradiado com laser em 377 nm em soluções de hexano, diclorometano, acetonitrila, metanol, etanol, 1-butanol, acetona, dimetilsulfóxido, água e tampão tris (pH=7,4). Estas irradiações foram acompanhadas por espectroscopia na região do UV-visível e o rendimento quântico da liberação fotoinduzida de monóxido de carbono foi calculado por meio de actinometria química de tris oxalato ferrato (III) de potássio. Com este estudo notou-se que o fotoproduto obtido depende do solvente utilizado, porém o rendimento quântico de liberação de CO não variou de forma significativa nos diferentes meios, indicando um mecanismo dissociativo no processo. Cálculos de TD-DFT para o complexo supracitado mostraram que, embora o complexo seja neutro, seu estado fundamental é mais polar do que seu estado excitado de transferência de carga, porém a diferença de polaridade entre os estados não foi considerada extensa. Análises do comportamento solvatocrômico dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ também foram realizadas. Observou-se que cada composto apresentou um comportamento diferente, indicando a influência dos grupos substituintes nos ligantes terminais nas propriedades destes compostos. O complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ apresentou deslocamento batocrômico da banda de transferência de carga do cluster para ligante (TCCL) com o aumento da polaridade dos solventes devido as características básicas do ligante terminal. Além de mostrar dependência com os solventes próticos utilizados, por conta das ligações de hidrogênio formadas entre o grupo amina do ligante e os solventes, bem como solvatação preferencial por metanol em misturas contendo este solvente prótico. O composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$, por sua vez, apresentou deslocamento hipsocrômico da banda TCCL com o aumento da polaridade dos solventes por conta das propriedades ácidas do ligante terminal e não apresentou dependência com solventes próticos, devido o impedimento estérico existente do nitrogênio não coordenado do ligante. Como esperado, o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ apresentou comportamento intermediário, pelo fato do ligante apresentar natureza intermediária dentro da série utilizada e não conter nenhum grupo substituinte.

Palavras Chave: carboxilatos trinucleares de rutênio, ligantes piridínicos, solvatocromismo, liberação fotoinduzida de monóxido de carbono

Perez, M. Natália. **Investigation of the solvent influence on the electronic transitions and on the CO release from ruthenium trinuclear carboxylates** [Dissertação]. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, 2018. 112 p.

ABSTRACT

This work investigated the influence of different solvents on the photoinduced release of carbon monoxide from the complex $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (dmpz = 2,6 – dimethylpyrazine), and the solvatocromic behavior of this same complex and the analogs $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ (ampy = 4-aminopyridine) and $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ (py = pyridine). The complex $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ was irradiated by a laser at 377 nm in hexane, dichloromethane, acetonitrile, methanol, ethanol, 1-butanol, acetone, dimethylsulfoxide, water and tris buffer ($\text{pH} = 7,4$). These irradiations were accompanied by spectroscopy in the UV-Vis region and the quantum yield of the photoinduced release of carbon monoxide was calculated by chemical actinometry of potassium ferrioxalate. By this study, it was observed that the photoproduct depends on the solvent used, but the quantum yield of CO release did not vary significantly in the different media used, indicating a dissociative mechanism in the process. TD-DFT calculations for the aforementioned complex have shown that although the complex is neutral, its ground state is more polar than its excited state of charge transfer, however the polarity difference between the states was not considered extensive. Analysis of the solvatocromic behavior of the complexes $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ and $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ were also performed. It was observed that each compound had a different behavior, indicating the influence of the substituent groups on the terminal ligands on the properties of these compounds. The $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ complex exhibited bathochromic shift of the charge transfer transition (CT) with increasing solvent polarity due to the basic characteristic of the terminal ligand. It also showed dependence with the protic solvents used, due to the hydrogen bonds formed between the amine group of the ligand and the solvents, as well as preferential solvation by methanol in mixtures containing this protic solvent. The compound $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$, on the other hand, presented a hypochromic shift of the charge transfer band with the increase of the polarity of the solvents due to the acidic properties of the terminal ligand and no dependence on protic solvents due to the steric hindrance of the uncoordinated nitrogen of the ligand. As expected, the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ complex exhibited intermediate behavior because the ligand has an intermediate nature within the series used and does not contain any substituent groups.

Keywords: trinuclear ruthenium carboxylates, pyridinic ligands, solvatocromism, photoinduced release of carbon monoxide.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da reação de formação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{S})_3]^+$	1
Figura 2 - Estrutura de difração de raio X do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PPh}_3)_3]$	2
Figura 3 - Representação dos elementos de simetria, para o grupo de ponto D_{3h} para um complexo simétrico	4
Figura 4 - Sistema de coordenadas utilizado na construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$	5
Figura 5 - Combinação dos orbitais $d_{y'z'}$ dos íons rutênio e pz do oxigênio central perpendicular ao plano da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$	5
Figura 6 - Combinação dos orbitais $d_{x'z'}$ dos íons rutênio no plano da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$..	6
Figura 7 - Combinação dos orbitais $d_{x'^2-y'^2}$ dos íons rutênio perpendicular ao plano da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$	6
Figura 8 - Representação do diagrama qualitativo de orbitais moleculares dos carboxilatos trinucleares de rutênio sob simetria D_{3h}	7
Figura 9 - Representação dos elementos de simetria, para o grupo de ponto C_{2v} para um complexo assimétrico	8
Figura 10 - Representação do diagrama de orbitais moleculares do CO	9
Figura 11 - Estrutura das sondas utilizadas para obter a escala SPP	14
Figura 12 - Estrutura das sondas utilizadas para obter a escala SB	15
Figura 13 - Estrutura das sondas utilizadas para obter a escala SA	16
Figura 14 - Esquema da reação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})]$	30
Figura 15 - Esquema da reação de formação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$, onde $\text{L} = \text{py}$ e dmpz	31
Figura 16 - Espectro eletrônico do cluster mãe (10^{-5} mol/L) em metanol	32
Figura 17 -Espectro eletrônico da espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{S}]$ (10^{-5} mol/L) em acetonitrila, onde $\text{S} = \text{solvente}$	33
Figura 18 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	34
Figura 19 - Espectros eletrônicos dos complexos em acetonitrila (10^{-5} mol/L) (A) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{ampy})_2]$, (B) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$, (C) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	35
Figura 20 - Mapas de diferença de densidade eletrônica (EDDMs) para a estrutura otimizada do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	38

Figura 21 - Geometria otimizada e mapas de potencial eletrostático da molécula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ nos estados fundamental e excitados.....	39
Figura 22 - Espectros na Região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ (A) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (B) obtidos em pastilha de KBr	42
Figura 23 - Espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$	45
Figura 24 - Espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	45
Figura 25 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	48
Figura 26 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	48
Figura 27 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	49
Figura 28 - Espectro eletrônico das espécies (10^{-5} mol/L) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2(\text{S})]^+$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2(\text{S})]$ e do fotoproduto obtido na fotólise realizada em diclorometano	52
Figura 29 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	53
Figura 30 - Espectros eletrônicos inicial e final do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-5} mol/L) em solução de diclorometano durante a fotólise com irradiação com luz contínua por 370 min.	54
Figura 31 - Espectro eletrônico final do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-5} mol/L) em solução desaeada com Ar de diclorometano durante a fotólise com irradiação contínua por 360 min.....	54
Figura 32 - Dependência do rendimento quântico da liberação fotoinduzida de monóxido de carbono com o valor do parâmetro SPP dos solventes utilizados	56
Figura 33 - Dependência do rendimento quântico da liberação fotoinduzida de monóxido de carbono com o valor do parâmetro SPP dos solventes utilizados (com exceção do DMSO)	57
Figura 34 - Gráficos de primeira ordem para a reação de fotoliberação de CO em acetonitrila e dimetilsulfóxido.....	59
Figura 35 - Espectro de soluções 10^{-5} mol/L do complexo $\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ em solventes de diferentes polaridades.....	61
Figura 36 - Correlação do máximo da banda TCCL com a permissividade relativa (ϵ) (esquerda) e parâmetro SPP (direita) dos solventes utilizados.....	63
Figura 37 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes utilizados	64

Figura 38 - Representação das transições de transferência de carga metal-ligante para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{CO}]$ em situações diferentes: sem efeito de solvatação (esquerda) e com efeito de solvatação (direita)	65
Figura 39 - Titulação de solução 10^{-5} mol/L em acetonitrila do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ com solução aquosa de HCl 0,01 mol/L.....	65
Figura 40 – Solvatação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ em uma mistura de acetonitrila e metanol.....	66
Figura 41 - Espectro de soluções 10^{-5} mol/L do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em solventes de diferentes polaridades	67
Figura 42 - Correlação do máximo da banda TCCL com a permissividade relativa (ϵ) (esquerda) e parâmetro SPP (direita) dos solventes utilizados.....	69
Figura 43 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes utilizados	70
Figura 44 - Representação das transições de transferência de carga metal-ligante para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em situações diferentes: sem efeito de solvatação (esquerda) e com efeito de solvatação (direita)	71
Figura 45 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes próticos utilizados	72
Figura 46 - Titulação de solução 10^{-5} mol/L em acetonitrila do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ com solução aquosa de HCl 0,01 mol/L.....	73
Figura 47 - Solvatação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em uma mistura de acetonitrila e metanol e dimetilsulfóxido e metanol.....	74
Figura 48 - Espectro de soluções 10^{-5} mol/L do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ em solventes de diferentes polaridades	75
Figura 49 - Correlação do máximo da banda TCCL com a permissividade relativa (ϵ) (esquerda) e parâmetro SPP (direita) dos solventes utilizados.....	76
Figura 50 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes utilizados.	77
Figura 51 - Titulação de solução 10^{-5} M em acetonitrila do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ com solução aquosa de HCl 0,01 M.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e ε / L mol ⁻¹ cm ⁻¹ da banda IC do cluster [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] em diferentes solventes.....	37
Tabela 2 – Comparação dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e ε / L /mol . cm observados em acetonitrila para os complexos sintetizados e dados da literatura	37
Tabela 3 - Distribuição de carga dos complexos [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₃] e [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂]	40
Tabela 4 - Valores de frequência observados na região de 4000-500 cm ⁻¹ para os complexos [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] e [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂]	43
Tabela 5 - Valores de deslocamento químico ¹ H-RMN para os complexos [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] e [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂]	46
Tabela 6 - Valores de máximo de absorção das bandas IC, das novas bandas e dos pontos isosbéticos formados durante a fotólise do complexo [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (dmpz) ₂ CO].....	50
Tabela 7 - Rendimento quântico das fotólises para o complexo [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (dmpz) ₂ CO] em soluções de diferentes solventes e $\lambda_{\text{irr}}=377$ nm....	56
Tabela 8 - Dados da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis para o complexo [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] (10 ⁻⁵ mol/L) em diferentes solventes	62
Tabela 9 - Dados da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis para o complexo [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (ampy) ₂ CO] em diferentes solventes	68
Tabela 10 - Dados da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis para o complexo [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] em diferentes solventes.	75

LISTA DE ESTRUTURAS APRESENTADAS NA DISSERTAÇÃO

FÓRMULA MOLECULAR / NOME

FÓRMULA ESTRUTURAL

C_5H_5N piridina

Ligante py

$C_6H_8N_2$ 2,6-dimetilpirazina

Ligante dmpz

$C_5H_6N_2$ 4-aminopiridina

Ligante ampy

$[Ru_3O(CH_3COO)_6(CH_3OH)_3]CH_3COO$

cluster mãe

$[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(CH_3OH)_2]$

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC	Acetona
Ac	Acetato
ACN	Acetonitrila
ampy	4 - aminopiridina
BuOH	1 – Butanol
CPCM	Do inglês “ <i>conductor-like polarizable continuum model</i> ”
CO	Monóxido de carbono
CORM	Do inglês “ <i>CO- Releasing Molecules</i> ”
DCM	Diclorometano
DMF	N-N-Dimetilformamida
dmpz	2,6 - dimetilpirazina
DMSO	Dimetilsulfóxido
DOM	Diagrama de orbital molecular
EDDM	Do inglês “ <i>electron difference density maps</i> ”
EtOH	Etanol
EPR	Do inglês “ <i>electron paramagnetic spectroscopy</i> ”
Hex	Hexano
IC	Transição Intra Cluster
IV	Região do Infra-vermelho do espectro eletromagnético
IL	Transição intraligante
MeOH	Metanol
PrOH	2 - propanol
py	Piridina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SA	Do inglês “scale of acidity”
SB	Do inglês “scale of basicity”
SPP	Do inglês “scale of polarity/polarizability”
TCCL	Transição de Transferência de Carga Cluster Ligante
TD-DFT	Do inglês “ <i>time-dependent density functional theory</i> ”
THF	Tetraidrofurano
Tris	Solução tampão de tris(hidrometil)aminometano

UV-vis	Região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético
k	Constante cinética aparente
ν	Frequência de onda
Φ	Rendimento quântico
λ_{max}	Comprimento de onda de absorção máxima
η	Rendimento
δ	Deslocamento químico
ϵ	Permissividade relativa
ϵ	Coefficiente de absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Carboxilatos trinucleares de rutênio	1
1.2 Diagrama de orbitais moleculares	4
1.3 Clusters de rutênio e Monóxido de Carbono	9
1.4 Liberação fotoinduzida de CO (photoCORMs).....	11
1.4 Parâmetros de solvente	13
2 – OBJETIVOS	18
3. PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 Procedências dos solventes e reagentes.....	20
3.1.1 – Purificação do Hexano.....	21
3.2 Sínteses dos complexos	21
3.2.1 Síntese do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$	21
3.2.2 Síntese do complexo assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CO})]$	22
3.2.3 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$	22
3.2.4 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	23
3.3 Equipamentos e Métodos utilizados.....	23
3.3.1 Espectroscopia eletrônica UV – visível.....	23
3.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN.....	24
3.3.3 Fotólises.....	24
3.3.4 – Cálculos teóricos	28
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 – Discussão das sínteses realizadas	29
4.1.1 Síntese do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ - cluster mãe	29
4.1.2 Síntese do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	29
4.1.3 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$	30
4.1.4 Síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	31

4.2 – Espectroscopia eletrônica UV-Visível.....	32
4.2.1 – Espectro eletrônico do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ - cluster mãe	32
4.2.2 – Espectro eletrônico do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	33
4.2.2 – Espectros eletrônicos dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$, onde L = py, dmpz e ampy.....	34
4.2.2.1 – Modelagem molecular do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	38
4.3 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho	41
4.3.1 Espectros de IV do compostos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$	41
4.4 Ressonância Magnética Nuclear.....	44
4.4.1 – Espectros de RMN de ^1H dos compostos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})(\text{py})_2]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	44
4.5 – Liberação fotoinduzida de monóxido de carbono	47
4.5.1 Irradiação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ com laser em 377nm	47
4.5.2 Rendimento quântico de liberação do CO	55
4. 6 - Solvatocromismo	60
4.6.1 Solvatocromismo apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$	61
4.6.2 Solvatocromismo apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$.	67
4.6.2 Solvatocromismo apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$...	75
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
6 – ANEXO.....	82
7 – REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 Carboxilatos trinucleares de rutênio

Os carboxilatos trinucleares de rutênio constituem uma família de compostos de rutênio de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$, onde L= solvente ou ligante N-heterocíclico. Eles vêm sendo estudados desde a década de 30 por Mond (MOND, A.W., 1930), mas ganharam destaque na década de 70 com o trabalho de Spencer e Wilkinson (SPENCER, A., WILKINSON, G., 1972) onde a rota sintética que é utilizada até os dias de hoje foi descrita pela primeira vez e em seguida por Baumann e colaboradores (BAUMANN, J.A et al., 1978). A formação destes complexos é considerada uma reação de auto-organização, onde ao se reagir cloreto de rutênio III ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com acetato de sódio ($\text{NaRCO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) em etanol e com o respectivo ácido carboxílico (RCO_2H), os íons de rutênio se auto organizam em um arranjo trigonal, ligados em ponte pelo oxigênio central e pelos grupos acetatos, (SPENCER, A., WILKINSON, G., 1972; TOMA, H.E et al., 2001).

Figura 1 - Esquema da reação de formação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{S})_3]^+$

Fonte: Adaptado de SILVA, C.F.N., 2015

Ainda em 1972 Cotton e Norman deram um grande passo no estudo destes compostos propondo uma estrutura, por meio de medidas de raios X de mono-cristal, onde a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ é planar, com o íon oxigênio fazendo ponte no centro dos íons Ru que ocupam os vértices de um triângulo (Figura 2) (COTTON, F. A.; NORMAN, J. G, 1972). No caso de complexos que apresentam os três ligantes iguais (complexos simétricos) e os íons rutênio encontram-se no estado de oxidação +3, a carga formal do

composto é +1 (complexo oxidado) e assume-se que o composto apresenta estrutura de triângulo equilátero. Esta disposição sofre mudança com a presença de alguns tipos de ligantes, como a molécula de CO ou um isocianeto, por exemplo, que são ligantes fortemente π -aceitadores. Por apresentarem esta característica, os carboxilatos trinucleares de rutênio contendo estes ligantes só são formados quando um dos centros metálicos apresenta estado de oxidação +2, portanto a carga formal do composto passa a ser 0 (complexo reduzido). Como resultado há a distorção na estrutura que passa a ser melhor descrita como um triângulo isósceles (COTTON, F.A, NORMAN, J.G.,1972; TOMA, H.E et al.,2001; NIKOLAOU, S.,2002).

Figura 2- Estrutura de difração de raio X do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PPh}_3)_3]$

Fonte: COTTON, F. A.; NORMAN, J. G, 1972

Estes compostos são denominados predominantemente na literatura por clusters. De acordo com a definição química rigorosa de clusters esta classe de complexos não poderia ser assim denominada, uma vez que não possuem os íons metálicos ligados entre si por ligação metal-metal. Entretanto, a mistura entre os orbitais dos íons metálicos e o oxigênio central e, como considerado na literatura, em menor extensão

pelas pontes de acetato é tão grande que assim ficaram conhecidos como clusters, devido à comunicação eletrônica entre os centros metálicos na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, que faz com este centro se comporte como um único íon metálico. A mistura orbital existente para estes compostos é explicada em termos do diagrama qualitativo de orbitais moleculares desenvolvido por Cotton e posteriormente discutido por Meyer e, assim como as sínteses, ainda é altamente aceito na literatura (COTTON, F.A et al.,1972; BAUMANN, J.A et al.,1978).

Por conta destas características, os carboxilatos trinucleares de rutênio apresentam propriedades eletrônicas e eletroquímicas importantes, por exemplo, este tipo de complexo pode alcançar um grande número de estados de oxidação, sendo pelo menos três deles observados nos estudos de voltametria cíclica. Essas e outras propriedades podem ser moduladas pelos ligantes periféricos como foi mostrado por Toma e colaboradores e, recentemente pelo nosso grupo de pesquisa, onde estudou-se a influência da natureza ácida ou básica dos ligantes terminais em inúmeras propriedades, como por exemplo, os potenciais redox desses compostos. Por meio desse tipo de investigação os autores mostraram que a natureza básica dos ligantes N-heterocíclicos estabiliza estados de oxidação maiores enquanto ligantes ácidos conduzem a estados de oxidação mais baixos (TOMA, H.E.; CUNHA, C.J.; CIPRIANO, C., 1988; TOMA, H.E., et al., 2001; MOREIRA, M.B., et al., 2016; POSSATO, B., et al., 2017).

Por sua versatilidade, esses complexos têm sido estudados em diferentes áreas, por exemplo, como unidade de montagem em sistemas supramoleculares (TOMA, S.H. et al., 2012; FORMIGA, A.L.B., et al., 2008), na construção de dispositivos fotoativos (ABE,M. et al., 2005; FURTADO,L.F.O., et al., 2006), em transferência eletrônica fotoinduzida (KOSHIYAMA, T. et al., 2011), em sistemas de valência mista (HENDERSON, J.; KUBIAK,C.P., 2014) e para fins biológicos (CARNEIRO, Z.A. et al., 2014; TAUCHMAN, J. et al., 2014 ;CACITA,N. et al., 2015;POSSATO, B. et al., 2017; NIKOLAOU, S.; SILVA, C.F.N, 2018).A variedade de ligantes terminais com que esta classe de compostos pode interagir, como ligantes de natureza π -aceitadora, por exemplo o monóxido de carbono (CO), leva a uma extensa química de valência mista, além de propriedades catalíticas importantes (TOMA, H.E., et.al., 2001; INATOMI, A.; ABE, M.; HISAEDA, Y.,2009).

1.2 Diagrama de orbitais moleculares

Como dito anteriormente, quando se têm os carboxilatos trinucleares de rutênio com os três ligantes periféricos iguais, diz-se que o composto é simétrico e quando um dos ligantes é diferente, denomina-se, para estes complexos, que este é assimétrico. É de se considerar então que estes apresentem diferentes simetrias.

Para os complexos simétricos, ao se realizar as operações de simetria, pode-se concluir que idealmente pertencem ao grupo de ponto D_{3h} (Figura 3), uma vez que possuem 3 eixos C_2 perpendiculares ao eixo de rotação principal (C_3) e plano horizontal σ_h (NIKOLAOU, S., 2002).

Figura 3- Representação dos elementos de simetria, para o grupo de ponto D_{3h} para um complexo simétrico

Fonte: Adaptado de SILVA, C.F.N, 2015

O diagrama de orbitais moleculares proposto por Cotton leva em consideração a combinação entre os orbitais dos três íons metálicos e do íon de oxigênio central, além das interações metal-metal e as interações entre a unidade $[Ru_3O]$ e os ligantes periféricos, ou seja, não é considerada a contribuição dos orbitais dos carboxilatos que se encontram em ponte. Assume-se que a unidade $[Ru_3O]$ é planar estando no plano σ_{xy} e que o oxigênio central possui hibridização sp^2 . Na Figura 4 pode-se observar os sistemas de coordenadas utilizadas para a construção do DOM onde x' , y' e z' são coordenadas locais (COTTON, F. A.; NORMAN, J. G., 1972; NIKOLAOU, S., 2002).

Figura 4 - Sistema de coordenadas utilizado na construção do diagrama de orbitais moleculares da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$

Fonte: Adaptado de NIKOLAOU, S., 2002

Como o oxigênio central apresenta hibridização sp^2 , ocorre a formação de uma ligação σ com cada um dos íons Ru, fazendo com que o orbital de simetria π (p_z) esteja livre, o qual possui simetria para interagir com os orbitais $d_{y'z'}$ dos três íons de rutênio. Estas interações ocorrem no plano perpendicular à unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e geram dois orbitais a_2'' , um antiligante com caráter metálico e outro ligante com caráter de oxigênio; origina ainda dois orbitais degenerados e'' não ligantes (Figura 5)(NIKOLAOU, S., 2002; TOMA, H.E., ALEXIOU, A.D.P., DOVIDAUSKAS, S.,2002).

Figura 5 - Combinação dos orbitais $d_{y'z'}$ dos íons rutênio e p_z do oxigênio central perpendicular ao plano da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$

Fonte: A autora

As interações metal-metal envolvem os orbitais $d_{x'z'}$ de cada íon Ru que interagem no plano da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, gerando dois orbitais degenerados ligantes e' e um orbital antiligante a'_2 (Figura 6).

Figura 6 - Combinação dos orbitais $d_{x'z'}$ dos íons rutênio no plano da unidade $[Ru_3O]$

Fonte: A autora

A terceira combinação considerada é também metal-metal e envolve os orbitais $d_{x^2-y^2}$ de cada íon metálico que origina dois orbitais degenerados e' e um a'_1 , todos não ligantes devido a maior distância destes orbitais no espaço (Figura 7).

Figura 7 - Combinação dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ dos íons rutênio perpendicular ao plano da unidade $[Ru_3O]$

Fonte: A autora

Por fim sabe-se que os ligantes piridínicos possuem orbitais π e π^* com simetria adequada para interagir com os orbitais dos íons rutênio. Quando o anel piridínico se encontra perpendicular ao plano da unidade $[Ru_3O]$ pode ocorrer a interação com os orbitais de simetria e' e a'_2 (orbitais $d_{x'z'}$). Quando o anel piridínico se encontra paralelo

confirmado por medidas de EPR. Além disso foi demonstrado nos estudos de RMN que esses compostos sofrem o fenômeno de anisotropia paramagnética (ALEXIOU, A.D.P.,1993; NIKOLAOU, S., 2002; TOMA, H.E. et al., 2001; TOMA, H.E et al.,2002).

Conhecendo o diagrama para moléculas sob simetria D_{3h} dos clusters é possível estender seu uso para complexos trinucleares de rutênio menos simétricos, como é o caso dos complexos assimétricos que apresentam um ligante diferente na esfera de coordenação. Estes compostos apresentam simetria C_{2v} , uma vez que a molécula tem um eixo de rotação principal C_2 e 2 planos verticais, σ_v (Figura 9) (NIKOLAOU, S., 2002; TOMA, H.E et al.,2002).

Figura 9 - Representação dos elementos de simetria, para o grupo de ponto C_{2v} para um complexo assimétrico

Fonte: A autora

Por abaixamento de simetria, os orbitais antes degenerados e'' e e' se desdobram gerando os orbitais $a_2 + b_1$ e $a_1 + b_2$, respectivamente (NIKOLAOU, S., 2002; TOMA, H.E et al.,2002).

Embora o diagrama de orbitais moleculares simplificado e qualitativo explique de forma satisfatória uma série de características dos clusters em questão, ele apresenta limitações importantes. Por exemplo, considerou-se que a simetria dos complexos simétricos é D_{3h} , porém dados de difração de raio-X mostraram que as distâncias Ru_{central} não são todas iguais, sendo uma delas mais longa, ou seja, a simetria que melhor se adéqua para este caso é a C_{2v} (POWELL, G.; RICHENS, D.T.; BINO, A.,1995; POSSATO, B. et al., 2017). Além disso, dados de DFT de diferentes compostos, simétricos e assimétricos, evidenciam que os orbitais moleculares com caráter de metal

possuem contribuição importante dos orbitais dos carboxilatos. Tal mistura orbital gera uma comunicação entre o centro metálico e as pontes acetato, como foi verificado por dados de RMN e espectroscopia vibracional (CACITA, N. et. al., 2015; ZHANG, H.X. et al., 2014; MOREIRA, M.B. et al., 2016; POSSATO, B. et al., 2017).

1.3 Clusters de rutênio e Monóxido de Carbono

Monóxido de carbono (CO) é um gás diatômico, inodoro e incolor que de acordo com a teoria dos orbitais moleculares possui distribuição eletrônica $(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(3\sigma)^2$, o que caracteriza uma molécula diamagnética, pois seus elétrons mantêm-se emparelhados.

Figura 10 - Representação do diagrama de orbitais moleculares do CO

Fonte: Adaptado de MIESSLER, G.L. TARR, D.A., 1991

Como pode ser visto na Figura 10, os orbitais de fronteira são o HOMO (3σ) totalmente preenchido e o LUMO (π^*) duplamente degenerado, disponível para receber

elétrons, o qual participa de ligações com centros metálicos envolvendo retrodoação. Este fato o caracteriza como π -aceitador, ou seja, uma base de Lewis fraca. Por apresentar estas características, a molécula de monóxido de carbono se comporta como um bom ligante e se coordena a metais com baixos estados de oxidação ou até mesmo neutros (MIESSLER, G.L. TARR, D.A., 1991).

Os carboxilatos trinucleares de rutênio contendo um ligante CO apresentam carga formal 0, onde os íons rutênio possuem estados de oxidação Ru^{III} Ru^{III} Ru^{II} . É possível encontrar na literatura diversos trabalhos, onde a síntese, caracterização, propriedades e aplicações foram estudadas e estabelecidas (ABE, M. et al., 2003; ABE, M. et al., 2005; INATOMI, A. et al., 2009; GLOVER, S.D et al., 2010; MATSUSE, R., et al., 2013; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

Porém, um ponto que deve ser destacado é de que a descrição da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ como sendo deslocalizada se comportando como um único centro metálico não é válida quando se têm o complexo assimétrico reduzido com o ligante CO coordenado, neste caso o complexo possui valência localizada. Além disso, possuem simetria C_{2v} e, por apresentarem um elétron a mais se comparados com os clusters oxidados, são diamagnéticos (BAUMANN, J.A et al., 1978 ; INATOMI, A. et al., 2009).

Estudos relacionando as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e fotoquímicas de uma série de complexos desta classe com a basicidade ou acidez dos ligantes L e da retrodoação com o ligante CO foram realizados no grupo de pesquisa da Prof. Sofia Nikolaou (MOREIRA, M.B., et al., 2016). Neste trabalho é possível encontrar as estruturas de uma série de complexos obtidas por meio da difração de raio-X e, a partir destas, é possível observar que a distância entre a ligação $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ (aproximadamente 3,42 Å) é maior que a ligação entre $\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ (aproximadamente 3,30 Å), fato que corrobora a localização de valência destes compostos. Além disso, a distância da ligação $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{CO}$ (aproximadamente 1,83 Å) é consideravelmente menor que a distância entre $\text{Ru}^{\text{III}} - \text{N}$ do ligante piridínico (aproximadamente 2,12 Å), evidenciando a retrodoação existente. Dados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (IV) e voltametria cíclica da série de compostos utilizados no referido trabalho também corroboram a descrição de localização de valência, porém demonstram que a porção $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{CO}\}$ é influenciada pelas características dos ligantes L. Por exemplo, por meio do RMN mostrou-se que o aumento no pKa dos ligantes L blinda os grupos CH_3 dos acetatos coordenados aos íons Ru^{III} , enquanto que o fragmento $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{CO}\}$ desblinda os acetatos

dos carboxilatos coordenados a ele. Isto acontece pois, à medida que estes ligantes doam densidade eletrônica para a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^0$, a retrodoação com o ligante carbonil é reforçada, desblindando então esses grupos metila. A influência de diferentes ligantes piridínicos na liberação fotoinduzida de CO em um único solvente (acetonitrila) também foi estudada. Neste estudo, pôde-se confirmar que ligantes σ -doadores favorecem a liberação, uma vez que o rendimento quântico foi maior. Isto ocorre porque há uma transferência de carga do núcleo do cluster para os orbitais vazios π^* do CO, que enfraquece a retrodoação entre o metal e o CO, liberando este último. Desta forma o estado excitado leva à formação de um núcleo de valência $\text{Ru}_3(\text{III},\text{III},\text{III})$, que é estabilizado por ligantes σ -doadores.

Estes compostos contendo CO despertam interesse por conta de sua versatilidade, pois apresentam uma química redox de valência mista rica, capacidade de transferência eletrônica fotoinduzida, são precursores sintéticos chave para preparação de derivados e estruturas supramoleculares, e também apresentam propriedades catalíticas importantes. Além disso, são utilizados como componentes moleculares aplicados na construção de arquiteturas 3D e até mesmo como biossensores (INATOMI, A et al., 2009; GLOVER, S.D et al., 2010; FELD, D.J.; HSU. H, ECKERMANN, A.L.; MEADE, T.J., 2012; COHN, J.N.; MACINNES, G.T; SHEPHERD, A.M, 2011; TOMA, H.E et al., 2002).

1.4 Liberação fotoinduzida de CO (photoCORMs)

Um *photoCORM* é uma molécula que libera CO em resposta à estimulação pela luz, desta forma ela não pode liberar CO ou reagir de qualquer maneira até que seja exposta à luz (WRIGHT, M.A.; WRIGHT, J.A., 2015; BISCHOF, C. et al., 2013).

Estudos mostraram que o CO pertence à família de moléculas de sinalização, sendo produzido endogenamente através da degradação do grupo heme pela enzima oxigenase heme (WANG, D. et al., 2014; HEINEMANN, S.H. et al., 2014; PAI, S. et al., 2014). Estudos apontam que a inalação de CO gasoso sob condições controladas alivia os sintomas de hipertensão pulmonar e desempenha papel importante na proteção dos órgãos vitais, como o cérebro, coração, pulmão e fígado durante a isquemia e transplante de órgãos, além da promoção de cicatrização de feridas, ação bactericida, resposta ao stress oxidativo e relaxação de vasos reduzindo a pressão sanguínea. Mas,

apesar de todos os benefícios citados, existem riscos no processo de inalação direta de CO (WRIGHT, M.A.; WRIGHT, J.A., 2015; YAN; MOTTERLINI, R.; OTERBBEIN, L. E., 2010; JIANG, X. et al., 2015). Neste contexto, o desenvolvimento e identificação de moléculas que liberam CO, CO-RMs do inglês CO Releasing Molecules, vem crescendo visando uma alternativa para o fornecimento controlado e seguro de CO. Este fornecimento é ativado por um evento biológico ou químico que ocorre *in vivo* no alvo desejado após a administração, controlando o processo para minimizar a quantidade de CO em circulação (RUGGI, A.; ZOBİ, F., 2015; PAI, S. et al., 2014; JIANG, X. et al., 2015).

Quando ocorre o processo de absorção de luz na região do visível ou ultravioleta por uma espécie química, esta pode ser levada a um estado eletronicamente excitado, cujo tempo de vida é variável e tem propriedades químicas diferentes da espécie inicial (PORTER, G.B., 1983). Dependendo das condições, o estado excitado pode retornar ao estado fundamental ou dar origem ao(s) produto(s) da reação, que neste caso é a liberação de CO.

Os complexos com metais de transição são fortes candidatos à moléculas liberadoras de CO por meio da fotoliberação devido às suas propriedades eletrônicas e de seus estados excitados (CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S.J.; MASCHARAK, P.K., 2014; FORD, P.C.; LAVERMAN, E., 2005). O processo de fotólise promove uma transição eletrônica, que é necessariamente acompanhada por uma variação de densidade de carga, ocasionando uma mudança no momento de dipolo do estado excitado em relação ao estado fundamental da molécula em questão. Neste contexto o solvente pode estabilizar ou desestabilizar o estado excitado, dependendo de sua característica, como polaridade e capacidade de realizar ligações de hidrogênio (BURGET, D.; JACQUES, P., 1991; LANDIS, R.F. et al., 2014). Tendo isto em vista, o solvente pode influenciar o rendimento quântico da fotoliberação de CO. Uma maneira eficaz de realizar a quantificação desta liberação de CO é utilizando o processo químico de actinometria, o qual permite medir a intensidade das radiações (WATANABE, W.F., 2007; GASPARI, A.P.S., 2013).

O desenvolvimento de *photoCORMs* acelerou rapidamente na última década e os trabalhos reportados nesta área utilizam como radiação o ultravioleta (UV), visível, infravermelho e mais recentemente, sistemas que funcionam bem sob luz ambiente, que compreende comprimentos de onda do UV e visível (NIESEL, J. et al., 2008; PFEIFFER, H. et al., 2008; BISCHOF, C. et al., 2013).

1.4 Parâmetros de solvente

A influência da polaridade de solventes em uma determinada reação é de grande importância em estudos referentes à velocidade de reações químicas, criação e extinção de cargas em espécies químicas reativas e em reações de transferência de elétrons. A polaridade de solventes é um termo complicado de ser definido e expresso quantitativamente, desta forma, diferentes parâmetros de polaridade de solvente foram propostos (REICHARDT, C.,1994).

Um parâmetro físico amplamente utilizado para expressar polaridade de solventes é a constante dielétrica ou permissividade relativa (ϵ). Esta propriedade reflete a simetria molecular do solvente e seu valor é estabelecido a partir de uma medida relativa ao vácuo. O efeito é produzido pela orientação de dipolos ao longo de um campo elétrico aplicado externamente e pela separação de cargas em moléculas apolares. Essa orientação provoca a polarização das moléculas e uma queda na força do campo elétrico (WYPYCH, G.,2001).

Quando se utiliza as constantes físicas próprias do solvente, como a permissividade relativa, o momento de dipolo e índice de refração deve-se ter em mente que esta é uma descrição simples a respeito de modelos eletrostáticos que consideram o solvente como um meio contínuo, descrevendo-o de forma macroscópica. No entanto, as interações existentes entre soluto e solvente são microscópicas, em um meio descontínuo e que apresenta interações específicas. Portanto, algumas vezes é mais favorável definir a polaridade do solvente como sua capacidade de solvatação geral, que por sua vez depende da ação de todas as interações intermoleculares possíveis, inespecíficas e específicas (por exemplo, forças coulômbicas, de dispersão, ligações de hidrogênio) (GRIFFITHS, T.R.; PUGH, D.C.,1979; REISSE, J. et al.,1983 ; REICHARDT, C.,1994).

A falta da previsão de efeitos dos solventes sobre a reatividade química e a inadequação da definição da polaridade do solvente levou à introdução dos chamados parâmetros empíricos da polaridade dos solventes. A polaridade de solventes tem sido extensivamente estudada por meio da energia de transição de corantes que apresentam características solvatocrômicas importantes. Estas moléculas de corante apresentam bandas de absorção na região do visível do espectro e sofrem deslocamento à medida que a polaridade do meio se altera. Desta forma, estes parâmetros empíricos de

polaridade de solventes podem ser obtidos através de medidas de UV-Vis (NOVAKI, P.L.; EL SOUD, O.A., 1997).

Neste contexto, o grupo de pesquisa de Catalán (CATÁLAN, J. et al., 1995) propôs sua escala de polaridade baseada nas propriedades solvatocrômicas das sondas 2-dimetilamino-7-nitrofluoreno (DMANF) e 2-fluoro-7-nitrofluoreno (FNF) (Figura 11), chamada de escala SPP, uma vez que relaciona a polaridade/polarizabilidade dos solventes.

Figura 11 - Estrutura das sondas utilizadas para obter a escala SPP

Fonte: Adaptado de WYPYCH, G., 2001

Foi observado que ao aumentar a polaridade dos solventes ocorreu para as duas sondas um deslocamento batocrômico da primeira banda de absorção, que é usada para acessar a propriedade de polaridade dos solventes, sendo que para a DMANF este deslocamento foi mais pronunciado (CATÁLAN, J. et al., 1995; WYPYCH, G., 2001). A polaridade do solvente na escala SPP é dada pela diferença entre o solvatocromismo das duas sondas [$\Delta\nu(\text{solvente}) = \nu_{\text{FNF}} - \nu_{\text{DMANF}}$] e pode ser avaliada em uma escala fixa de 0 para a fase gasosa, ou seja, na ausência de solvente e 1 para o solvente DMSO, utilizando a seguinte equação:

$$SPP = \frac{\Delta\nu(\text{solvente}) - \Delta\nu(\text{gás})}{\Delta\nu(\text{DMSO}) - \Delta\nu(\text{gás})} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde $\Delta\nu$ é o número de onda do máximo das bandas.

O parâmetro SPP pode ser considerado como sendo uma escala geral dos solventes. Como escalas específicas temos SB e SA que são, respectivamente, as escalas de basicidade e acidez (REICHARDT, C.; WELTON, T., 2010).

A escala de basicidade SB foi obtida por meio de dados de espectroscopia UV-Vis das sondas 5-Nitroindolina (NI) e 1-Metil-5-nitroindolina (MNI) (**Error! Reference source not found.**). A sonda NI atua como doadora de ligação de hidrogênio com solventes aceitadores, enquanto a MNI não possui esta propriedade. Portanto, a disponibilidade de um par de elétrons do solvente, ou seja, sua basicidade, é aferida indiretamente a partir da sua capacidade de realizar ligação de hidrogênio com a sonda.

Figura 12 - Estrutura das sondas utilizadas para obter a escala SB

Fonte: Adaptado de WYPYCH, G.,2001

Estas duas moléculas possuem características ácidas em seus estados fundamentais, além disso em seus estados excitados suas propriedades ácidas aumentam, desta forma suas transições são sensíveis à basicidade do meio. Esses são os requisitos principais para uma sonda a ser utilizada para aferir basicidade de solventes. Neste caso, observa-se que acontece um desvio batocrômico na banda de absorção de interesse ao aumentar a basicidade do meio (CATALÁN, J. et al., 1996).

Ambas as sondas exibem a mesma sensibilidade na polaridade/polarizabilidade do solvente, portanto registram apenas a mudança na basicidade do mesmo. A diferença da energia da banda avaliada para os dois compostos [$\Delta\nu(\text{solvente}) = \nu_{\text{NI}} - \nu_{\text{MNI}}$] é utilizada para o cálculo do parâmetro SB. É utilizado uma escala fixa de 0 para a fase gasosa, ou seja, na ausência de solvente e 1 para o solvente tetrametilguanidina (TMG), utilizando a seguinte equação (CATALÁN, J. et al., 1996):

$$SB = \frac{\Delta\nu(\text{solvente}) - \Delta\nu(\text{gás})}{\Delta\nu(\text{TMG}) - \Delta\nu(\text{gás})} \quad \text{Eq. 2}$$

A escala de acidez, por sua vez, foi obtida por meio de dados de espectroscopia UV-Vis das sondas o-tert-Butilestilbazólio Betaína (DTBSB) e o,o'-Di-tert-butilestilbazólio Betaína (TBSB) (Figura 13).

Figura 13 - Estrutura das sondas utilizadas para obter a escala SA

Fonte: Adaptado de WYPYCH, G.,2001

Os requisitos principais para uma sonda ser utilizada com o propósito de propor uma escala de acidez de solvente são: possuir características básicas em seu estado fundamental e estas características aumentarem em seu estado excitado, desta forma suas transições são sensíveis à acidez do meio. Observou-se um desvio batocrômico na banda de absorção de interesse ao aumentar a acidez do meio. Além disso, pelo menos um dos dois pares do oxigênio da sonda TBSB podem interagir com solventes doadores de ligação de hidrogênio, já na sonda DTBSB isto não acontece, pois o oxigênio se apresenta com impedimento estérico (CATALÁN, J.; DÍAZ, C., 1997).

Foi observado que, para solventes que não possuíam capacidade de formar ligações de hidrogênio com o par de elétrons do oxigênio, a primeira banda de absorção (utilizada para a determinação da escala) é bem estruturada, enquanto que para solventes capazes de realizar ligações de hidrogênio a banda perdia sua estrutura.

Para estabelecer a escala SA foi comparado o solvatocromismo das sondas DTBSB e TBSB utilizando o método de Kamlet e Taft (KAMLET, M.J.; TAFT, R.W., 1976). Neste método o solvatocromismo da DTBSB em um solvente é utilizado como referência e dada como zero de acidez, consequentemente solventes não ácidos obedecem a equação a seguir (Eq.3), obtida por meio da regressão linear da relação da frequência da banda de absorção das duas sondas em cerca de 50 solventes.

$$\nu_{TBSB} = 1,4049\nu_{DTBSB} - 6288,7 \quad \text{Eq. 3}$$

Utilizando esta equação para solventes não ácidos foi calculado a acidez dos demais solventes, onde o valor de 0,4 foi dado ao etanol que apresentou seu comportamento solvatocrômico ácido em 1299,8 cm⁻¹, por meio da equação 4.

$$SA = \frac{\nu_{TBSB} - (1,4049\nu_{DTBSB} - 6288,7)}{1299,8} \cdot 0,4 \quad \text{Eq. 4}$$

Cada uma destas escalas (SPP, SB e SA) foram comparadas com outras escalas de solvente relatadas na literatura e foram consideradas escalas puras para os respectivos efeitos observados.

2 – OBJETIVOS

1. Estudar a influência de diferentes solventes na liberação fotoinduzida de CO a partir do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$;
2. Analisar do efeito do solvente no espectro eletrônico, ou seja, os efeitos solvatocrômicos dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_2(\text{CO})]$, onde $\text{L}=\text{dmpz}, \text{ampy}$ e py e eventuais efeitos de solvatação preferencial para melhor compreender os sistemas nos estados fundamental e excitado. Esses ligantes foram escolhidos pois apresentam naturezas e estruturas diferentes, as quais influenciam no comportamento químico dos complexos. No caso do dmpz, o ligante apresenta impedimento estérico de seu heteroátomo de N não ligado ao complexo, o que pode dificultar a interação do solvente com o par de elétrons deste. O ligante ampy apresenta o grupo amino, que pode desempenhar o papel de doador ou aceitador de ligações de hidrogênio. O complexo com ligante piridina, que não possui nenhum substituinte, fornece parâmetro de comparação para a interpretação dos dados dos demais complexos.
 - Para cumprir os objetivos mencionados acima, algumas etapas necessitam ser executadas, entre elas: Sintetizar e purificar os complexos de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_2(\text{CO})]$, onde $\text{L}=\text{dmpz}$ e py e caracterizá-los por meio de espectroscopia de absorção na região UV-visível, na região do Infravermelho e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H . Esses compostos não são inéditos e, portanto, essa caracterização se faz necessária para controle da natureza do material obtido nas sínteses. Ressalta-se que o complexo contendo ligante ampy foi sintetizado e caracterizado por uma aluna de doutorado do grupo da Prof. Sofia (MOREIRA, M.B., 2016).;
 - Estudar a liberação fotoinduzida do monóxido de carbono (CO) a partir do carboxilato trinuclear de rutênio de fórmula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{CO}]$ em diferentes solventes sendo eles: hexano, diclorometano, acetona, acetonitrila, 1-butanol, dimetilsulfóxido, etanol, metanol e água, além de soluções de pH fisiológico (tampão tris) por acompanhamento espectrofotométrico com investigação da influência do

solvente na liberação das moléculas de CO, sendo o rendimento quântico calculado por meio de actinometria química.

- Estudar o efeito do solvente e solvatação preferencial a partir da aquisição dos espectros eletrônicos dos complexos em questão em diferentes solventes e confecção de curvas de correlação com diferentes parâmetros de solvente como SPP,SB e SA.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Procedências dos solventes e reagentes

Reagentes	Procedências
Solventes	
Acetona	Sigma Aldrich
Acetonitrila	J.T.Baker
Acetonitrila deuterada	Sigma Aldrich
Diclorometano	Merck
Etanol	Synth
Éter etílico	Chemco
Metanol	Synth
Hexano	Quemis
Dimetilsulfóxido	
MerckDimetilsulfóxido deuterado	Sigma
Aldrich	
1- Butanol	Vetec
THF	Vetec
DMF	Merck
Propanol	J.T. Baker
Ligantes	
piridina	Sigma Aldrich
2,6 - dimetilpirazina	Sigma Aldrich
Outros	
Tris(hidrometil)aminometano	Sigma Aldrich
Ácido acético glacial	Synth
Ácido fórmico	Merck
Ácido sulfúrico	Chemco
Ácido clorídrico	J.T. Baker
Cloreto de rutênio trihidratado	Sigma Aldrich
Cloreto de mercúrio	Sigma Aldrich
Acetato de sódio trihidratado	Sigma Aldrich
Alumina neutra	Sigma Aldrich

Sílica	Sigma Aldrich
Carbonato de sódio	Merck
Cloreto de cálcio	Vetec
Peneira Molecular	Sigma Aldrich

3.1.1 – Purificação do Hexano

Realizou-se a purificação do hexano de acordo com o descrito na literatura (ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L., 2009).

Este foi agitado com sucessivas porções de H_2SO_4 concentrado até que a camada inferior (ácida) permanecesse incolor. O hexano foi então lavado sucessivamente com água deionizada, solução aquosa a 10% de Na_2CO_3 e seco com CaCl_2 . Em seguida foi destilado.

3.2 Sínteses dos complexos

Neste item serão descritos os procedimentos de síntese de dois dos complexos utilizados neste trabalho, sendo eles: $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COOH})_6(\text{py})_2(\text{CO})]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COOH})_6(\text{dmpz})_2(\text{CO})]$, uma vez que o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COOH})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ foi sintetizado e caracterizado por uma colega do grupo de pesquisa da Prof. Sofia (MOREIRA, M.B. et al., 2016). Deve-se ressaltar também que todos os complexos estudados neste trabalho não são inéditos, portanto seus processos de síntese, purificação e caracterização estão disponíveis na literatura, porém algumas adaptações foram realizadas nos processos originais dos mesmos (SPENCER, A. WILKINSON, G., 1972; BAUMANN et al., 1978; NIKOLAOU, S., 2002; MOREIRA, M.B. et al., 2016).

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

Em um balão de 500 mL dissolveu-se 5 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MM=260,84 g/mol 19,2 mmol) e 10 g de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MM=136,03 g/mol; 73,5 mmol) em uma mistura de 125 mL de etanol e 125 mL de ácido acético glacial. O meio reacional foi mantido em refluxo por 4 horas a 80°C . A solução foi mantida em repouso na geladeira por uma noite para decantar o excesso de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o qual foi separado por

meio de filtração. A fração líquida foi rotaevaporada até a formação de um óleo e nesta fração foram adicionados 100 mL de metanol e rotaevaporado até a secagem, repetindo este procedimento três vezes. Em seguida adicionou-se 200 mL de acetona para a precipitação do cluster de coloração verde, o qual foi isolado por meio de filtração, com sucessivas lavagens com éter etílico e seco ao ar sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 4,54g do cluster mãe (MM= 830,88 g /mol; 5,5mmol).

3.2.2 Síntese do complexo assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CO})]$

Foram realizadas duas sínteses do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CO})]$, sendo que em uma delas o cluster mãe foi previamente purificado por meio de cromatografia de adsorção em coluna utilizando alumina neutra como fase estacionária e etanol como fase móvel.

Em um balão de 100 mL de três bocas, sob abrigo de luz, adicionou-se 35 mL de metanol e 1 g do cluster mãe não purificado (1,2 mmol), enquanto que para a síntese com o cluster mãe purificado partiu-se de 0,6 g (0,72 mmol) e 25 mL de metanol. Acoplado ao balão conectou-se um sistema de geração de CO, que consiste no gotejamento de ácido fórmico (HCOOH) sobre ácido sulfúrico (H_2SO_4). Ambos os sistemas foram desaerados com argônio por 20 minutos e mantidos em agitação. Em seguida saturou-se o meio reacional com CO por 20 minutos e adicionou-se 8 pastilhas de amálgamas de zinco recém preparadas. Pode-se observar, após alguns minutos, a mudança de coloração de verde para violeta. O meio reacional foi mantido imerso em banho de gelo e protegido da luz com borbulhamento contínuo de CO durante 5 horas. Após este período de tempo, a solução resultante foi rotaevaporada até a secagem e o sólido seco foi guardado em dessecador com sílica gel. Obteve-se 0,90 g do complexo (MM = 767,84 g/mol; 1,2 mmol; $\eta=97\%$) para a síntese sem purificação prévia e 0,54 g do complexo (0,70 mmol; $\eta=97\%$) para a síntese com purificação prévia do precursor.

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

Em um balão de fundo redondo de 100 mL dissolveu-se 0,90 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CO})]$ (1,2 mmol) - cujo precursor (cluster mãe) não foi purificado - em 50 mL de metanol e 0,28 mL de piridina (3,5 mmol), proporção de 1:3.

Desaerou-se a solução resultante por 20 minutos com Ar e manteve-a ao abrigo de luz em temperatura ambiente e agitação por 23 horas. A cor do composto mudou do violeta inicial para azul. Em seguida a solução foi guardada na geladeira por 24 horas e o sólido precipitado foi isolado por centrifugação. O complexo foi purificado por meio de cromatografia em coluna, utilizando-se como fase móvel sílica com poros de 60 Å e fase móvel 70% de DCM e 30% de ACN. Posteriormente o mesmo foi lavado com metanol gelado e separado por centrifugação. Obteve-se 0,22 g do composto (MM = 861,87 g/mol; 0,26 mmol; η =22%).

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

Em um balão de fundo redondo de 100 mL dissolveu-se 0,54 g do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CO})]$ (0,70 mmol) – cujo precursor (cluster mãe) foi previamente purificado - em 45 mL de metanol e 0,18 g de 2,6-dimetilpirazina (1,7 mmol), excesso de 0,3 mmol de ligante. A solução resultante foi desaerada por 20 minutos com Ar e mantida ao abrigo de luz em temperatura ambiente e agitação por 7 horas. A cor do composto mudou do violeta inicial para azul. Em seguida a solução foi guardada na geladeira por 12 horas, porém não houve precipitação, desta forma rotaevaporou-se a solução. O composto foi lavado com água deionizada gelada e separado por centrifugação e o sólido obtido foi seco até massa constante sob vácuo em dessecador contendo sílica gel. Obteve-se 0,38 g do composto (MM = 863,86 g/mol ; 0,44 mmol; η =63%).

3.3 Equipamentos e Métodos utilizados

3.3.1 Espectroscopia eletrônica UV – visível

Os espectros eletrônicos foram registrados em espectrofotômetro Agilent 8453, com faixa espectral na região de 190 a 1100 nm, espectrofotômetro Shimadzu 3101PC, na região de 200 a 800 nm e espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, na região de 190 a 1100 nm. Nas análises utilizou-se cubeta de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm, a partir de soluções de concentração 10^{-5} mol/L com os diferentes solventes trabalhados.

Calculou-se também o coeficiente de absortividade molar do composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ nos diferentes solventes utilizados nas fotólises. Prepararam-se várias soluções de concentrações conhecidas e com os espectros de absorção obtidos, trataram-se os dados com aplicação da Lei de Lambert-Beer na qual o coeficiente angular da reta obtida corresponde ao coeficiente de absortividade molar.

As constantes de velocidade das reações de fotoliberação de CO em acetonitrila e dimetilsulfóxido foram determinadas monitorando a variação de absorbância da banda em 590 nm (A_t^{590}) ocasionada pela irradiação do laser em 377nm. A constante de velocidade da reação de primeira ordem foi obtida plotando $\ln\{(A_t^{\lambda_{\text{máx}}} - A_{\infty}^{\lambda_{\text{máx}}})/(A_0^{\lambda_{\text{máx}}} - A_{\infty}^{\lambda_{\text{máx}}})\}$ em função do tempo de irradiação. As intensidades de absorção nos comprimentos de onda máximo em $t = 80\text{min}$ e $t = 115\text{ min}$ para acetonitrila e dimetilsulfóxido, respectivamente, foram utilizadas para $A_{\infty}^{\lambda_{\text{máx}}}$.

Para os ensaios de solvatação preferencial dos complexos estudados utilizou-se misturas de diferentes proporções de um solvente aprótico com um solvente prótico com concentração final do composto de 10^{-5}mol/L e registrou-se os espectros eletrônicos de absorção. Para o estudo da eventual protonação dos compostos, utilizou-se uma solução de HCl $0,01\text{ mol/L}$ em soluções 10^{-5}mol/L contendo o complexo.

3.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Os espectros de ^1H -RMN e COSY foram registrados em um equipamento Bruker Avance DRX-500 500 MHz. As análises de RMN foram realizadas no Departamento de Química da FFCLRP-USP. Prepararam-se soluções de concentração final 10^{-2}mol/L dos complexos em acetonitrila e dimetilsulfóxido deuterados, sendo o solvente utilizado de acordo com a solubilidade do composto.

3.3.3 Fotólises

Os ensaios de fotólises do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{CO}]$ foram realizados em acetonitrila, acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido, hexano, metanol, etanol, 1-butanol, água e solução aquosa de tampão tris pH=7,4, todos com concentração 10^{-5}mol/L . Para os experimentos em água e tampão, preparou-se uma

solução estoque do complexo em acetonitrila (10^{-3}mol/L) e uma alíquota de 30 μL dessa solução estoque foi adicionada a 2970 μL das soluções aquosas, uma vez que o composto é pouco solúvel neste solvente. As soluções foram agitadas continuamente durante os experimentos e a irradiação foi feita utilizando um laser da marca Colibri Quantum Tech com comprimento de onda de 377 nm com potência de 7,5 mW (equipamento disponível para uso no laboratório do Prof. Roberto Santana na FCFRP), medido com o equipamento Power Meter, além de uma lâmpada de Hg comum. Os tempos de fotólises e intervalos de registro dos espectros variaram para cada solvente utilizado. O rendimento quântico para a liberação de CO foi calculado por meio da mudança espectral observada para os complexos durante o tempo de fotólise, utilizando actinometria química.

3.3.3.1 Actinometria com tris oxalato ferrato (III) de potássio

O actinômetro de tris oxalato ferrato (III) de potássio, quando irradiado na faixa de 250-500nm, sofre a seguinte reação de fotoredução (SIMA,J.; MAKÁNOVÁ, J. 1997; IUPAC., 1996):

Os íons Fe^{2+} formados podem ser determinados espectrofotometricamente fazendo-se uso de um reagente seletivo, a 1-10 fenantrolina (phen), que em meio ácido forma um complexo de coloração vermelha com os íons em questão.

A formação do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ pode ser acompanhada por espectrofotometria na região do UV-Visível, pois possui alta absorvidade molar (ϵ) ($1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ em 510 nm). Sendo assim, este actinômetro foi utilizado para medir o fluxo da luz no comprimento de onda de 377 nm. Para a obtenção dos dados do actinômetro são necessárias três soluções (MONTALTI, M. et al., 2006).

Solução 1: Tris oxalato ferrato (III) de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ preparado por meio da mistura de uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ com uma

solução aquosa de $K_2C_2O_4$ $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção de 1:3, respectivamente. O complexo apresenta uma tonalidade verde esmeralda e sua precipitação foi imediata. Este foi recolhido em funil de Büchner e lavado com água quente (60°C) três vezes. Foi mantido em dessecador à vácuo para secar ao abrigo da luz. A solução do sal citado para o actinômetro foi preparada utilizando água deionizada e concentração de $6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Solução 2: Preparada pela mistura de 600 mL de solução aquosa de acetato de sódio 1 mol L^{-1} e 360 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , e diluída para 1 L.

Solução 3: 1,10-fenantrolina 0,1% (m/v): dissolveu-se 0,1 g de 1,10-fenantrolina em 100 mL de água destilada a quente ($\sim 70^\circ\text{C}$).

Ressalta-se que a solução 1 necessita ser concentrada com o objetivo de garantir que a luz incidida está sendo consumida pelo cromóforo.

Transferiu-se 3 mL (V_1) da solução 1 para uma cubeta de quartzo de caminho óptico 1 cm e 2 mL para um balão volumétrico de 10 mL (solução controle). A solução da cubeta foi mantida em agitação e irradiada no comprimento de onda de 377 nm por 5 minutos. Desta solução irradiada foram transferidos 2 mL (V_2) para um balão volumétrico de 10 mL (V_3). Nas soluções irradiada e controle adicionou-se 2,5 mL da solução 2 e 1 mL da solução 3. Os balões foram completados com água deionizada até o volume de 10 mL. As soluções foram agitadas, reservadas em escuro por uma hora e em seguida mediu-se a absorbância das soluções dos balões. As medidas foram realizadas em triplicata. O número de íons de Fe^{2+} foi encontrado de acordo com a Equação 5 (MONTALTI, M. et al., 2006; BISCHOF, C. et al., 2013).

$$nFe = \frac{6,02 \times 10^{23} \cdot A_{510} \cdot V_1 \cdot V_3}{V_2 \cdot l \cdot \varepsilon} \quad \text{Eq. 5}$$

nFe = número de íons de Fe^{2+} formados na solução do actinômetro

A_{510} = absorbância em 510 nm da solução irradiada

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

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

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

l = caminho ótico

ϵ = valor do coeficiente de absorvidade molar do complexo de Fe^{2+} com 1.10 fenantrolina em 510 nm ($1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

A partir desta informação, é possível calcular o fluxo da luz emitida pelo laser utilizando a equação abaixo (Equação 6) (MONTALTI, M. et al., 2006).

$$I = \frac{nFe}{\Phi_{Fe} \cdot t \cdot (1 - 10^{-A})} \quad \text{Eq. 6}$$

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

Φ_{Fe} = rendimento quântico de formação de Fe^{2+} ($\Phi_{\text{Fe}} = 1,25$ (Pure & Appl. Chem., 1989))

t = tempo de irradiação

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

3.3.3.2 Cálculo do rendimento quântico para liberação fotoinduzida de CO

O rendimento quântico para a liberação de CO foi calculado por meio da mudança espectral observada para os complexos durante a fotólise. Deve-se ressaltar que a mudança espectral considerada para os cálculos foi de 10%, ou seja, após variação de 10% no valor de absorvância com relação a amostra inicial (sem irradiação) a fim de garantir que somente o reagente está absorvendo a luz incidida. Utilizou-se para os cálculos a Equação 7 (WATANABE, F.W., 2007).

$$\Phi_{\text{CO}} = \frac{nL}{I \times t \times (1 - 10^{-A})} \quad \text{Eq. 7}$$

nL = número de mol de CO liberado pela reação fotoquímica determinado através da alteração da banda de absorção do complexo

I = intensidade da luz incidente

t = tempo de fotólise

$1 - 10^{-A}$ = quantidade de luz absorvida pela amostra, onde A é o valor de absorvância da amostra no comprimento de onda da irradiação (377nm).

3.3.4 – Cálculos teóricos

A modelagem molecular para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ foi realizada como trabalho de parceria com a doutora Ana Paula Lima Batista e o Prof. Dr. Antônio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho, ambos do Departamento de Química da FFCLRP. Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG, P., KOHN, W., 1964; KOHN, W., SHAM, L.J., 1965; KOHN, W., 1999). O nível de cálculo DFT/D3(BJ)BP86/def2-TZVP foi empregado para realizar a otimização de geometria do complexo em fase gasosa (sem considerar os efeitos do solvente) (PERDEW, J.P., 1986; WEIGEND, F.; AHLRICHS, R., 2005; WEIGEND, F., 2006; GRIMME, S. et al., 2010; GRIMME, S.; EHRILICH, S.; GOERIGK, L.J., 2011;). Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no pacote de programas ORCA (versão 4.0.0.2) (NEESE, F., 2012).

A fim de obter o espectro de absorção e realizar as atribuições das transições eletrônicas, cálculos TD-DFT para 50 estados eletrônicos foram realizados com o nível de teoria TD-DFT/B3LYP/def2-SVP (VOSCO, S.H., WILK, L., NUSAIR, M., 1980; LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G., 1988; BECKE, A.D., 1993; WEIGEND, F.; AHLRICHS, R., 2005; WEIGEND, F., 2006). Esse cálculo empregou a geometria otimizada no nível DFT/D3(BJ)BP86/def2-TZVP, como descrito anteriormente e o efeito do solvente acetonitrila foi levado em consideração por meio do modelo de solvatação CPCM, conforme implementando no ORCA (BARONE, V.; COSSI, M., 1998; TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R., 2005). Para realizar as atribuições eletrônicas, mapas da diferença de densidade eletrônica (EDDMs) foram empregados. Todos os mapas foram construídos empregando uma superfície de isodensidade de 0.001 au.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Discussão das sínteses realizadas

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

A reação do primeiro precursor (cluster mãe) foi acompanhada por espectros eletrônicos registrados a cada hora. Na reação, os íons de rutênio se organizam espacialmente de forma espontânea em um arranjo trigonal, conectados por um oxigênio central em ponte e por grupos acetatos também em ponte (COTTON, F.A.; NORMAN, J.G., 1972).

Após as 4 horas de refluxo, observou-se que houve a formação do cluster mãe por conta do aparecimento de uma coloração verde petróleo, assim como descrito na literatura e também devido às bandas características no espectro eletrônico (SPENCER, A. WILKINSON, G., 1972; BAUMANN, J.A et al., 1978).

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

Como dito anteriormente, para ocorrer a coordenação do ligante que apresenta natureza π -aceitadora (CO) o cluster necessita passar por uma etapa de redução, a fim de favorecer este processo. Portanto, nesta etapa obteve-se o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$, após redução do cluster mãe por amálgama de zinco e borbulhamento simultâneo de CO no sistema. Após alguns minutos de reação, notou-se a mudança de coloração do verde inicial para violeta, porém manteve-se o sistema reagindo por 5 horas para garantir o maior rendimento na formação do complexo desejado. O sólido obtido apresenta coloração violeta com bandas características no espectro eletrônico. O esquema da reação pode ser visto a seguir (Figura 14).

Figura 14 - Esquema da reação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})]$

Fonte: Adaptado de SILVA, C.F.N., 2015

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

Esta etapa consiste na reação de substituição de ligantes terminais, a qual é favorecida pela labilidade das moléculas de solvente coordenadas aos íons metálicos (Figura 15). Após 23 horas de agitação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ com piridina e 24 horas na geladeira, obteve-se um precipitado de coloração azul, com bandas características no espectro eletrônico que será apresentado no item de discussão dos espectros eletrônicos. Porém, a partir de dados de RMN de ^1H constatou-se que o composto não estava puro, desta forma foram realizados testes preliminares de cromatografia de camada delgada, com sílica como fase estacionária e fases móveis variando proporções de DCM e ACN (CACITA, N et al., 2015). A análise dos resultados obtidos nas placas cromatográficas mostrou que a melhor fase móvel para separar o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ de suas impurezas (excesso de ligante, contaminação com diferentes produtos), foi a 7:3 DCM:ACN. Mesmo após a purificação em coluna cromatográfica de adsorção o composto apresentava como impureza o ligante livre (piridina), portanto realizou-se lavagens no mesmo com metanol gelado, uma vez que a piridina é solúvel neste solvente e o cluster é pouco solúvel. Análises de RMN mostraram que o composto se apresentou puro após estes processos.

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

Para síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ optou-se por purificar o cluster mãe previamente, a fim de aumentar o rendimento da síntese e não realizar coluna cromatográfica ao fim da rota reacional, onde a mistura de compostos (impurezas) é maior, dificultando assim a purificação.

Após 7 horas de agitação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ com 2,6 – dimetilpirazina observou-se a mudança de coloração do violeta inicial para azul e manteve-se a solução na geladeira por 12 horas. Observou-se que após o período de repouso na geladeira a solução apresentava uma coloração azul esverdeada e que não houve formação de precipitado, portanto isolou-se o composto por rotaevaporação. Para retirar o ligante em excesso optou-se por lavar o sólido com água deionizada gelada e neste momento observou-se que a fração verde era solúvel neste solvente, desta forma realizou-se as lavagens até que a porção verde fosse totalmente retirada do sólido. Análises de RMN mostraram que o composto se apresentou puro após este processo.

Figura 15- Esquema da reação de formação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$, onde L= py e dmpz

Fonte: A autora

Neste ponto, destaca-se que a purificação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ foi mais simples comparada à purificação do composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$, uma vez que somente foi feita a lavagem com água deionizada. Além disso, o rendimento da síntese deste primeiro se mostrou consideravelmente maior. Por conta destas observações, pode-se concluir que a purificação do primeiro precursor (cluster-mãe) e a diminuição de excesso de ligante na síntese são importantes para a obtenção do complexo de interesse com maior rendimento.

4.2 – Espectroscopia eletrônica UV-Visível

Os clusters desta classe apresentam bandas de absorção características que são modificadas de acordo com a carga formal do complexo e a natureza dos ligantes que estão nele coordenados, além de apresentarem coeficientes de absortividade também característicos. Desta forma, a técnica de espectroscopia eletrônica UV-Visível fornece informações importantes sobre os compostos sintetizados (BAUMANN, J.A et al.,1978; TOMA, H.E; CUNHA, C.J.; CIPRIANO, C.,1988).

4.2.1 – Espectro eletrônico do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ - cluster mãe

O espectro eletrônico dos carboxilatos trinucleares de rutênio oxidados de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^+$, onde os íons rutênio possuem estados de oxidação $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$, apresenta duas bandas características, uma banda larga com máximo de absorção na região de 600-700 nm referente às transições intracluster (IC) e ombros na região de 300-400 nm que são atribuídos às transições de transferência de carga cluster-ligante (TCCL) (BAUMANN, J.A. et al., 1978 ; TOMA, H.E. et al., 2001). Por meio da Figura 16 é possível observar a presença de duas bandas características para a fração não purificada, uma em 689 nm correspondente à transição IC, ou seja, transições eletrônicas que ocorrem na unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^+$ e um ombro na região de 385 nm referente à TCCL para o complexo sintetizado neste trabalho, confirmando a obtenção do mesmo.

Figura 16 - Espectro eletrônico do cluster mãe (10^{-5}mol/L) em metanol

4.2.2 – Espectro eletrônico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

Para os complexos reduzidos (carga formal 0), onde os íons rutênio possuem estados de oxidação $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ocorre um deslocamento batocrômico das bandas IC e TCCL que passam a aparecer na região de 900 e 400-500 nm, respectivamente como pode ser observado na Figura 17 (ABE, M. et al.,1996).

Figura 17 -Espectro eletrônico da espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{S}]$ (10^{-5}mol/L) em acetonitrila, onde S=solvente

Para os complexos reduzidos de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_2(\text{CO})]$ observa-se um deslocamento hipsocrômico da banda IC que passa a aparecer em torno de 600 nm. Este deslocamento hipsocrômico pode ser explicado pela retrodoação que existe entre a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e o ligante CO que é π -receptor, possuindo orbitais π^* vazios, disponíveis para acomodar elétrons do metal. Isto faz com que a unidade metálica fique deficiente em elétrons, estabilizando os níveis $d\pi$ do metal o que aumenta a energia da transição, ou seja, para ocorrer a coordenação do CO no cluster mãe este precisa primeiramente passar por uma redução com amálgama de zinco. Desta forma é possível verificar que existe influência da natureza dos ligantes terminais na estrutura eletrônica destes clusters. O espectro eletrônico do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ pode ser observado na Figura 18, o qual apresenta uma banda em 557 nm (IC) e a banda TCCL em 383 nm.

Figura 18 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (10^{-5}mol/L) em acetonitrila

4.2.2 – Espectros eletrônicos dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$, onde L = py, dmpz e ampy

O espectro eletrônico dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$, onde L=py, dmpz e ampy são mostrados na Figura 19, no qual pode-se observar bandas largas na região de 600 nm atribuída à transição IC, de bandas na região de 382-333 nm referentes às transições TCCL e de bandas em regiões de maior energia que são atribuídas às transições internas do ligante. Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura, demonstrando que os compostos de interesse foram obtidos de forma satisfatória (ABE, M et al., 1996; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

Figura 19 - Espectros eletrônicos dos complexos em acetonitrila (10^{-5} mol/L) (A) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{ampy})_2]$, (B) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$, (C) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$

Nota-se que a energia da transição IC não varia de forma significativa, já os máximos das bandas de absorção da TCCL dos três complexos utilizados apresentam variação mais importante. De acordo com a literatura (MOREIRA, M.B., et al., 2016), para os clusters trinucleares de rutênio contendo ligante carbonil há uma separação na dependência dos máximos da banda TCCL com a natureza do ligante (ácido ou básico). Os ligantes básicos (maior pKa) doam densidade eletrônica para a unidade $[Ru_3O]$, fazendo com que haja maior repulsão intereletrônica nos orbitais metálicos diminuindo a energia das bandas TCCL, ou seja, dentro de uma série de ligantes básicos, quanto maior o pKa menor a energia da transição. O contrário ocorre para os ligantes ácidos (menor pKa), estes retiram densidade eletrônica da unidade $[Ru_3O]$, estabilizam os orbitais do metal e por consequência é observado um aumento na energia das transições TCCL, ou seja, dentro de uma série de ligantes ácidos, quanto menor o pKa maior é a energia da transição eletrônica. Também se observou que a energia da transição para o grupo de ligantes ácidos é inferior à energia do grupo dos ligantes básicos e levantou-se a hipótese dos grupos substituintes nos ligantes ácidos estenderem a conjugação π , diminuindo a energia dos orbitais π^* dos ligantes e consequentemente a energia da transição TCCL.

Por meio da Figura 19 constata-se que o observado para os compostos utilizados neste trabalho seguem a mesma tendência, uma vez que o complexo contendo o ligante ácido dmpz (pKa = 2,26) apresenta a menor energia para a transição TCCL e os clusters contendo os ligantes mais básicos ampy (pKa = 9,39) e py (pKa = 5,21) apresentam maiores energias para a transição TCCL, sendo que esta é maior para o cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(py)_2]$ que é menos básico.

Para o cálculo do rendimento quântico da liberação fotoinduzida de CO é necessário conhecer a absortividade molar (ϵ) da banda IC (que é a banda analisada) do complexo e este valor varia de acordo com o solvente, uma vez que sabe-se que a natureza do solvente influencia na absorbância de um analito. Desta forma fez-se necessário o cálculo da absortividade molar da banda IC do cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(dmpz)_2]$ nos solventes utilizados nas fotólises. Porém, por problemas de solubilidade do composto em hexano e água, não foi possível determinar o valor da absortividade molar nestes solventes, por este motivo o cálculo do rendimento quântico para estes não foi realizado.

Tabela 1 - Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹ da banda IC do cluster [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(dmpz)₂] em diferentes solventes

Solvente	$\lambda_{\text{máx/nm}}(\text{IC})$	ϵ / L mol ⁻¹ cm ⁻¹
Acetona	584	5132
Diclorometano	592	4828
Acetonitrila	590	4680
Metanol	589	4446
Butanol	588	4375
Etanol	592	4392
Dimetilsulfóxido	585	4242

Além disso, os valores de coeficiente de absorvidade molar dos compostos sintetizados neste trabalho foram comparados com os valores disponíveis na literatura para os mesmos complexos, como pode ser observado a seguir.

Tabela 2 – Comparação dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ / nm e ϵ / L mol⁻¹cm⁻¹ observados em acetonitrila para os complexos sintetizados e dados da literatura

Complexo	$\lambda_{\text{máx/nm}}$	ϵ / L mol ⁻¹ cm ⁻¹
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] ^a	590 – IC	4680
	382 - TCCL	7256
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] ^b	591 – IC	4684
	386 - TCCL	7288
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] ^a	583 – IC	4950
	336 - TCCL	6680
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] ^c	585 – IC	4910
	337 - TCCL	6600

^a Dados deste trabalho ; ^b Dados retirados de (MOREIRA, M.B., et al., 2016);

^c (AKASHI, D., et al., 2004).

Nota-se que os ϵ das bandas dos complexos sintetizados neste trabalho estão coerentes com os reportados na literatura para os mesmos complexos e para análogos (BAUMANN, J.A., et al., 1978 ; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

4.2.2.1 – Modelagem molecular do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$

Como vem sendo discutido, quando uma molécula de CO se coordena aos carboxilatos trinucleares de rutênio a estrutura eletrônica destes sofre grandes alterações. Para melhor compreender a natureza das transições eletrônicas para os clusters desta classe realizou-se cálculos TD-DFT para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$. Os resultados podem ser vistos na Figura 20.

Por meio dos cálculos obtidos foram identificados como principais transições as do tipo IC (menos energéticas) e TCCL (mais energéticas), como mostrado na Figura 20, onde as atribuições foram feitas com base nos mapas de diferença de densidade eletrônica. Nos EDDMs, a cor amarela indica redução na densidade eletrônica e verde indica aumento na densidade eletrônica, permitindo inferir a “direção” dessas transferências nas transições eletrônicas. Por meio destes é possível notar que as transições de transferência de carga observadas nos espectros são coerentes com as atribuições encontradas na literatura, uma vez que elas são predominantemente do cluster para os ligantes periféricos. Neste caso, como os compostos em estudos são assimétricos, pode-se constatar que há transições como a $S_0 \rightarrow S_{22}$, $S_0 \rightarrow S_{27}$ e $S_0 \rightarrow S_{28}$, que são transições TCCL para os ligantes pirínicos, já a transição $S_0 \rightarrow S_{46}$, por exemplo, também é uma transição TCCL, porém para o ligante carbonil. Esse resultado sugere que a transferência de carga para o ligante CO é uma transição de energia maior do que as transferências de carga para os ligantes piridínicos.

Deve-se ressaltar dos resultados obtidos por TD-DFT que as transições IC, que usualmente são atribuídas como sendo transições dentro da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ por conta do diagrama de orbitais moleculares qualitativo (Seção 1.2 desta dissertação e COTTON, F.A et al., 1972; BAUMANN, J.A et al., 1978), se mostraram como transições principalmente dos acetatos para a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Este fato corrobora a discussão de que não é possível desconsiderar a mistura eletrônica entre os orbitais metálicos e os de acetato, pois esta é uma simplificação que gera grandes limitações no entendimento da natureza eletrônica destes complexos (POSSATO, B. et al., 2017).

Os mapas de potencial eletrostático (MEP) da molécula no estado fundamental e alguns dos estados excitados encontrados anteriormente foram calculados e podem ser vistos na Figura 21.

Figura 20 - Mapas de diferença de densidade eletrônica (EDDMs) para a estrutura otimizada do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$

Figura 21 - Geometria otimizada e mapas de potencial eletrostático da molécula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ nos estados fundamental e excitados.

Analisando a figura dos MEPs, onde as regiões com densidade de carga positiva estão em azul e negativa em vermelho (escala é dada em u.a.), é possível observar que a molécula em seu estado fundamental é polar, possuindo densidade de carga negativa na porção $\{\text{Ru}^{\text{II}} - \text{CO}\}$ da molécula. Este fato já foi observado por outros pesquisadores (ZHANG, H.X., et al., 2014), onde foi feito cálculo DFT dos clusters reduzidos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$ e examinado a distribuição de carga do núcleo $[\text{Ru}_3\text{O}]$ dos complexos (Tabela 3).

Tabela 3 - Distribuição de carga dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$

Complexo	Ru^{I} $^{\text{I}}(\text{CO})$	Ru^{II} $^{\text{II}}(\text{py})$	R^{III} $^{\text{III}}(\text{py})$	R^{IV} $^{\text{IV}}(\text{py})$	μ $-\text{O}$
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$	-	0,7 04	0, 704	0 ,706	0,683
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]^{\text{a}}$	0,5 44	-	0, 779	0 ,830	0 ,676

^a Dados retirados de ZHANG, H.X., et al., 2014

O padrão de distribuição de carga para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ é claramente diferente do padrão observado para o $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$. A carga positiva do Ru coordenado ao CO é significativamente menor do que a dos Ru coordenados à piridina. Enquanto que nenhuma diferença apreciável na distribuição de carga dos três íons Ru é encontrada para o cluster simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]$.

Estes resultados observados nos cálculos realizados neste trabalho e da literatura suportam claramente o caráter localizado anteriormente sugerido para o complexo contendo carbonila, onde a carga positiva significativamente menor do Ru coordenado ao CO é favorável para a retrodoação existente. Em contraste a carga positiva pode ser considerada deslocalizada sobre o núcleo $[\text{Ru}_3\text{O}]$ no caso do complexo simétrico de piridina, mesmo ele sendo reduzido.

Por meio da Figura 21, nota-se também que não há diferença significativa da polaridade do composto no seu estado fundamental e estados excitados, independente da natureza destes (IC ou TCCL), uma vez que a polaridade dos estados eletrônicos não sofrem mudança significativa, como mostra os mapas de potencial eletrostático.

Por fim, com a análise dos EDDMs (Figura 20) para as transições IC há o indício da localização eletrônica que ocorre nos complexos carboxilatos trinucleares de rutênio contendo CO como ligante. A transição $S0 \rightarrow S12$ pode ser descrita como sendo a transição eletrônica dos acetatos para os rutênios coordenados aos ligantes piridínicos (Ru^{III}) e o oxigênio central, enquanto que a transição $S0 \rightarrow S7$ ocorre predominantemente dos acetatos para o rutênio coordenado ao ligante carbonil (Ru^{II}) e o oxigênio central.

4.3 Espectroscopia vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados, analisados e comparados para os complexos sintetizados. Esta técnica foi utilizada principalmente para verificarmos a presença de alguns dos estiramentos do ligante carbonil. As bandas foram atribuídas por comparação com os complexos descritos na literatura (SPENCER, A.; WILKINSON, G., 1974; MOREIRA, M.B. et al., 2016).

4.3.1 Espectros de IV dos compostos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(dmpz)_2]$ e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(py)_2]$

Na Figura 22 é apresentado o espectro de Infravermelho dos compostos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(dmpz)_2]$ e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(py)_2]$. A molécula de monóxido de carbono livre apresenta estiramento bastante característico em 2155 cm^{-1} , mas quando coordenada esta frequência é deslocada para valores menores, na região entre $2100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ (NAKAMOTO, K., 1997). Nos espectros vibracionais dos compostos em questão podem ser observadas bandas de forte intensidade com frequências em 1950 cm^{-1} e 1939 cm^{-1} para $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(dmpz)_2]$ e $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(py)_2]$, respectivamente, as quais são características do estiramento do CO coordenado. É possível também observar estiramentos referentes às pontes acetatos, sendo os valores encontrados próximos dos valores apresentados no acetato livre, além de estiramentos atribuídos aos ligantes N-heterocíclicos (NAKAMOTO, K., 1997).

Figura 22 -Espectros na Região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ (A) e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (B) obtidos em pastilha de KBr

Os valores encontrados estão em concordância com valores reportados na literatura para estes complexos, como pode ser visto na

Tabela 4.

Tabela 4- Valores de frequência observados na região de 4000-500 cm⁻¹ para os complexos [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(dmpz)₂] e [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(py)₂]

Compostos	Banda (cm ⁻¹)	Atribuição
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] ^a	1950	ν (CO)
	1609	ν _{as} (COO)Ac
	1563	ν _{as} (COO)Ac
	1418	ν _s (COO)Ac
	1352	δ (CH ₃)Ac
	1253	δ (anel dmpz)
	1036	δ (CH)Ac
	770	δ (CH) dmpz
	688	δ (OCO)
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] ^b	1945	ν (CO)
	1609	ν _{as} (COO)Ac
	1569	ν _{as} (COO)Ac
	1420	ν _s (COO)Ac
	1348	δ (CH ₃)Ac
	1253	δ (anel dmpz)
	1032	δ (CH)Ac
	772	δ (CH) dmpz
	688	δ (OCO)
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] ^a	1939	ν (CO)
	1605	ν _{as} (COO)Ac
	1571	ν _{as} (COO)Ac
	1424	ν _s (COO)Ac
	1347	δ (CH ₃)Ac
	1216	δ (CH) py
	1073	δ (CH) py
	1041	δ (CH)Ac
	684	δ (OCO)
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] ^c	1930	ν (CO)
	1959	ν _{as} (COO)Ac
	1565	ν _{as} (COO)Ac

^a Dados deste trabalho ; ^b Dados da referência (MOREIRA, M.B., et al., 2016) ; ^c Dados da referência (SPENCER, A.; WILKINSON, G., 1974).

Por meio dos valores mostrados na

Tabela 4 é possível observar que ocorre um pequeno deslocamento do estiramento do CO para os complexos sintetizados (11 cm^{-1}). Este deslocamento pode ser racionalizado em termos do efeito da natureza dos ligantes terminais na retrodoação. Ligantes mais ácidos são capazes de deslocar a densidade eletrônica da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, ocasionando a diminuição da retrodoação existente na ligação $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-CO}$ e consequentemente fortalecendo a ligação C-O. Isto faz com que a energia requerida para que o estiramento do CO ocorra seja maior, por este motivo a frequência de estiramento observada para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ é superior do que a do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$, uma vez que o ligante dmpz é ácido.

4.4 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear é bastante utilizada para caracterizar os acetatos trinucleares de rutênio, sendo possível encontrar na literatura diversos dados para as diferentes estruturas destes complexos, sendo assimétricos, simétricos, oxidados, reduzidos e de valência mista (BAUMANN, J.A. et al., 1978 ; SASAKI, Y. et al., 1993 ; ALEXIOU, A.D.P.; TOMA, H., 1997 ; CACITA, N., et al., 2015). Neste trabalho esta técnica foi utilizada para avaliar a natureza dos compostos sintetizados, uma vez que não são inéditos e seus espectros de RMN de ^1H conhecidos, desta forma, as atribuições forem realizadas comparando os valores obtidos com a literatura (ABE, M. et al., 1996; MARIETE, M.B., et al., 2016).

4.4.1 – Espectros de RMN de ^1H dos compostos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})(\text{py})_2]$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$

É sabido, a partir da literatura, que os sinais dos ligantes coordenados à unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ sofrem influência do estado de oxidação dos íons rutênio. Esta influência pode ser explicada em termos da mudança da propriedade magnética dos clusters frente a mudança dos estados de oxidação dos íons rutênio. Quando se têm o cluster oxidado, onde os íons rutênio apresentam estados de oxidação $\text{Ru(III)Ru(III)Ru(III)}$, há um elétron desemparelhado fazendo com que o composto apresente paramagnetismo. Já os clusters reduzidos com estados de oxidação $\text{Ru(III)Ru(III)Ru(II)}$ são diamagnéticos,

desta forma os sinais dos ligantes coordenados apresentam-se próximos aos dos ligantes livres, assim como pode ser visto nos espectros de RMN dos compostos utilizados neste trabalho (NIKOLAOU, S.,2002; TOMA, H.E et al.,2001).

Figura 23 - Espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ (10^{-2}mol/L) em solução de dimetilsulfóxido deuterado

Figura 24 - Espectro de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-2}mol/L) em solução de acetonitrila deuterada

É possível observar também que há desdobramento nos sinais das metilas dos acetatos para os compostos sintetizados, por conta da assimetria do cluster que gera uma diferença no ambiente químico dos grupos CH₃, sendo possível observar dois sinais referentes a metila, sendo as que são denominadas de (a) encontradas entre o ligante piridínico e o ligante CO e as metilas (b) encontram-se entre os ligantes piridínicos (NIKOLAOU, S.,2002).

Na Tabela 5 encontram-se os valores observados dos deslocamentos químicos (δ ppm) para os complexos e a comparação com a literatura. Os picos foram devidamente calibrados com os deslocamentos químicos dos solventes deuterados utilizados.

Tabela 5- Valores de deslocamento químico ¹H-RMN para os complexos [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(dmpz)₂] e [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(py)₂]

	CH ₃ Ac(a)	CH ₃ Ac(b)	H _{α}	H _{β}	H _{γ}
Acetato livre ^a (1)	2,10	2,10	-	-	-
dmpz livre ^b (1)	-	-	8,32	2,35	-
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] ^c (1)	2,04	1,85	8,58	2,75	-
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(dmpz) ₂] ^b (1)	2,02	1,84	8,53	2,63	-
py livre ^a (1)	-	-	8,60	7,20	7,60
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] ^c (2)	1,96	1,74	9,01	8,26	8,39
[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (CO)(py) ₂] ^d (1)	2,16	2,10	9,14	8,13	8,31

^a Dados da referência (NIKOLAOU, S., 2002) ; ^b Dados da referência (MOREIRA, M.B., et al., 2016) ; ^c Dados deste trabalho ; ^d Dados da referência (ABE, M. et al.,

1992); ⁽¹⁾ CD₃CN ; ⁽²⁾ (CD₃)₂SO

Como dito anteriormente, por meio da Tabela 5 é possível observar que os deslocamentos químicos dos ligantes coordenados são próximos dos ligantes livres, pois os complexos são diamagnéticos, porém também é possível notar que os sinais referentes aos ligantes N-heterocíclicos apresentam um deslocamento para campo baixo (mais desblindado), se comparado ao ligante livre e isto pode ser explicado em termos da remoção da densidade eletrônica pela unidade [Ru₃O].

Por fim, observa-se que os valores de δ dos complexos sintetizados neste trabalho estão em concordância com os valores encontrados na literatura. É importante destacar que para o complexo [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(py)₂] o deslocamento observado entre os picos do composto sintetizado e os da literatura pode ser explicado pela mudança de solvente utilizado. Além disso, por meio das

Figura 23 e

Figura 24 é possível concluir que não há picos de intensidade significativa não atribuídos, indicando que o composto apresentou pureza suficiente para a utilização nos estudos deste trabalho.

4.5 – Liberação fotoinduzida de monóxido de carbono

As fotólises do complexo [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(dmpz)₂] foram realizadas em acetonitrila, acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido, metanol, etanol, 1-butanol, água e solução aquosa de tampão tris pH=7,4a fim de simular o meio fisiológico. Para isso irradiou-se as soluções dos complexos com laser disponível no laboratório do Prof. Dr. Roberto Santana da Silva (FCFRP-USP).

4.5.1 Irradiação do complexo [Ru₃O(CH₃COO)₆(CO)(dmpz)₂] com laser em 377nm

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram registrados ao longo do tempo de irradiação em $\lambda=377$ nm. A variação espectral durante o tempo de cada fotólise realizada é mostrada nos espectros eletrônicos dos complexos nas Figura 25,

Figura 26 e Figura 27.

Paralelamente aos ensaios de irradiação, para verificar se a mudança espectral ocorreu mediante a irradiação com laser, alíquotas destas soluções foram mantidas em repouso no escuro e sem irradiação. Com isso verificou-se que não houve alteração espectral no mesmo período de tempo que houve a irradiação nas outras amostras, logo é possível inferir que a irradiação é o componente principal que influencia na alteração espectral dos complexos.

Figura 25 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (em solução de acetonitrila, água, dimetilsulfóxido e tampão tris (pH=7,4) durante a fotólise com irradiação em 377 nm com diferentes tempos de irradiação

Figura 26 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ em solução de metanol e acetona durante a fotólise com irradiação em 377 nm com diferentes tempos de irradiação

Figura 27 - Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ em solução de etanol, diclorometano, hexano e 1-butanol durante a fotólise com irradiação em 377 nm com diferentes tempos de irradiação

Com a análise dos espectros eletrônicos apresentados acima, é possível observar claramente a diminuição da banda na região de 600 nm (IC) para todos os solventes e o surgimento de banda(s) em maior comprimento de onda. Porém, pode-se observar que, dependendo do solvente utilizado e o tempo de irradiação, o fotoproduto obtido foi diferente, uma vez que o perfil de bandas encontrado não foi igual em todas as fotólises. Nota-se também a presença de pontos isobésticos em todos os espectros coletados (Tabela 6). O aparecimento de pontos isobésticos indica a ocorrência de um equilíbrio químico (AKASHI, D. et al., 2004).

Tabela 6 - Valores de máximo de absorção das bandas IC, das novas bandas e dos pontos isobésticos formados durante a fotólise do complexo [Ru₃O(CH₃COO)₆(dmpz)₂CO]

Solvente	IC (nm)	Nova(s) banda(s) (nm)	Ponto isobéstico 1	Ponto isobéstico 2	Ponto isobéstico 3
ACN	590	908	694	513	-
Água	592	887	673	529	398
DMSO	585	891	642	537	-
Tris	592	890	725	495	416
MeOH	589	706 / 904	645	536	-
AC	584	701/879	658	516	414
EtOH	592	695	641	530	444
DCM	592	681	649	493	-
Hex	591	717	658	550	432
BuOH	588	690	650	501	372

Estas alterações espectrais indicam que houve a liberação fotoinduzida da molécula de CO, pois complexos trinucleares de acetato de rutênio contendo monóxido de carbono coordenado possuem banda IC na região de 600 nm. Ao ocorrer a labilização do CO, há a formação de novas bandas, em alguns casos (Figura 25) ela está localizada na região de 900 nm, que é característica de complexos trinucleares reduzidos (carga formal 0), onde os íons rutênio apresentam estado de oxidação Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II} e obedece a reação de fotosubstituição dada na literatura (Esquema 1), onde a molécula de CO ao ser liberada é substituída por moléculas de solvente (AKASHI, D. et al., 2004; ZOU, W. et al., 2005; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

Esquema 1 – Reação de fotosubstituição dos complexos [Ru₃O(CH₃COO)(CO)(L)₂].

Por meio da reação representada acima entende-se que, após a irradiação ocorre uma transição eletrônica de um orbital $d\pi$ da unidade $[Ru_3O]$ do complexo para os orbitais π^* do CO. Este fato causa enfraquecimento da retrodoação existente entre Ru(II)-CO, ocasionando a substituição da molécula de monóxido de carbono por uma molécula de solvente, por este motivo diz-se que o estado excitado simula um complexo oxidado. O complexo retorna ao estado fundamental por relaxamento não radiativo, desta forma o fotoproduto é uma espécie reduzida, conforme mostra a Figura 25 (AKASHI, D. et al., 2004; ZOU, W. et al., 2005; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

É importante ressaltar que de acordo com a literatura e estudos recentes do grupo da Prof^a Sofia Nikolaou, a fotosubstituição da molécula de monóxido de carbono ocorre por meio da irradiação na banda de transferência de carga cluster-ligante, pois foi observado que a reação não ocorre quando complexos desta classe são irradiados em 660 nm. Desta forma, é possível concluir que a transição TCCL desempenha um papel importante nas reações de fotosubstituição e que a transição IC não influencia diretamente na liberação fotoinduzida de CO, ou seja, a transição eletrônica que desempenha papel mais significativo no processo de liberação fotoinduzida de CO dos clusters em questão é justamente a transição para o ligante carbonil (AKASHI, D. et al., 2004; INATOMI, A., ABE, M., HISAEDA, Y., 2009; SILVA, C.F.N., 2015; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

Nas

Figura 26 e **Figura 27** é possível perceber que uma nova banda na região de 700 nm é formada. É sabido que esta classe de compostos com estado de oxidação $Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III}$ (complexo oxidado) apresenta uma banda larga na região de 600-700 nm referente às transições intracluster. Desta forma, acredita-se que o fotoproduto seja o complexo oxidado sem CO coordenado para as fotólises da **Figura 27** e uma mistura dos dois fotoprodutos citados até agora neste trabalho para as fotólises da

Figura 26 (BAUMANN, J.A. et al., 1978 ; TOMA, H.E. et al., 2001).

A **Figura 28** mostra o espectro eletrônico de absorção do cluster reduzido (carga formal 0), oxidado (carga formal +1) e do fotoproduto obtido na fotólise em diclorometano. A partir dele pode-se observar que o fotoproduto apresenta banda característica de cluster oxidado.

Figura 28 - Espectro eletrônico das espécies (10^{-5} mol/L) $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2(\text{S})]^+$, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2(\text{S})]$ e do fotoproduto obtido na fotólise realizada em diclorometano

Na literatura não estão descritas fotólises de complexos semelhantes, onde o perfil obtido foi de um cluster oxidado. Portanto, com o objetivo de verificar se o fotoproduto oxidado obtido foi gerado por possíveis impurezas contidas nos solventes utilizados, realizou-se a purificação do hexano como descrito na literatura (seção 3.1.1). Realizou-se a purificação deste solvente primeiro, uma vez que acreditava-se que este poderia se encontrar em más condições devido seu tempo de armazenamento, o que poderia levar à reação do fotoproduto com alguma impureza e, por este motivo gerar fotoproduto diferente do reportado na literatura (cluster reduzido).

Repetiu-se a fotólise nas mesmas condições realizadas anteriormente, porém com menor tempo de irradiação, uma vez que o objetivo deste ensaio foi comparar a natureza dos fotoprodutos nas fotólises realizadas no solvente não purificado e purificado. O resultado da liberação fotoinduzida de CO em hexano purificado pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-5}mol/L) em solução de hexano purificado durante a fotólise com irradiação em 377nm

Nota-se que a mudança espectral encontrada após a irradiação para o hexano não purificado e purificado são iguais, indicando que a formação do fotoproduto oxidado não ocorreu por conta de possíveis impurezas, por este motivo não realizou-se a purificação dos demais solventes.

A fim de identificar o fotoproduto obtido fez-se o ensaio da fotoliberação de CO exaustiva em diclorometano com uma lâmpada de Hg e o espectro obtido pode ser visto na Figura 30.

Pode-se notar que a fotólise exaustiva na luz contínua da lâmpada de Hg por 370 min originou uma espécie diferente da fotólise na luz laser, uma vez que o perfil das bandas são distintos. Constata-se que a banda IC na região de 600 nm diminuiu e uma banda na região de 700 nm surgiu, assim como relatado anteriormente. Porém ocorre um deslocamento hipsocrômico da banda TCCL e o surgimento de uma banda na região de 500 nm.

Figura 30 - Espectros eletrônicos inicial e final do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-5}mol/L) em solução de diclorometano durante a fotólise com irradiação com luz contínua por 370 min.

Com o intuito de determinar se a oxidação do complexo era devido ao oxigênio proveniente do ar, realizou-se o ensaio de fotoliberação de CO desaerando-se a solução 10^{-5}mol/L do complexo em diclorometano com Argônio por 30 minutos e irradiando-a com uma lâmpada de Hg. O espectro obtido após 360 min de irradiação nestas condições pode ser visto a seguir.

Figura 31 - Espectro eletrônico final do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-5}mol/L) em solução desaerada com Ar de diclorometano durante a fotólise com irradiação contínua por 360 min

Observa-se que o perfil encontrado neste ensaio é o mesmo perfil mostrado na Figura 30, portanto pode-se concluir que a oxidação não ocorreu por conta do oxigênio do ar atmosférico.

Outra hipótese levantada neste ponto é que a oxidação do cluster em solução pode ser um processo fotoinduzido, ou seja, quando expostos à luz soluções do cluster (possuindo ou não CO em sua estrutura) passariam por um processo de fotooxidação, uma vez que por observações nota-se que a cor da solução muda após serem expostos à luz comum, sendo que para os diferentes solventes essa oxidação pode ocorrer em diferentes tempos. Para provar esta hipótese e compreender o mecanismo de fotoliberação de CO nos diferentes solventes, numa próxima etapa deste trabalho pretende-se realizar a irradiação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{S}]^0$, sendo S solvente, a fim de verificar se ocorre a oxidação do cluster nas mesmas condições das fotólises realizadas para o cluster contendo CO.

4.5.2 Rendimento quântico de liberação do CO

Uma vez que foi observada a liberação de CO, para mensurar a quantidade de moléculas liberadas nesta reação de fotossustituição deve-se calcular o rendimento quântico utilizando como actinômetro o ferroxilato de potássio por meio das equações apresentadas no item 3.2.1.

Em posse dos valores de absorvidade molar (seção 4.2.2) e da actinometria química, calculou-se o rendimento quântico de liberação de CO e estes valores podem ser observados na Tabela 7.

Os valores de rendimentos quânticos obtidos para o complexo em estudo estão em concordância com valores reportados na literatura (AKASHI, D. et al., 2004 ; MOREIRA, M.B., et al., 2016).

Tabela 7 - Rendimento quântico das fotólises para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{CO}]$ em soluções de diferentes solventes e $\lambda_{\text{irr}} = 377 \text{ nm}$

Solvente	$\Phi_{\text{CO}} (10^{-3})$
Acetonitrila	5,0
Dimetilsulfóxido	3,3
Metanol	2,7
Etanol	2,7
Diclorometano	2,4
Acetona	1,9
1-Butanol	0,89

Com o objetivo de analisar termodinamicamente como o solvente influencia na liberação fotoinduzida de CO a partir deste cluster, realizou-se a correlação com o parâmetro de polaridade do solvente, a qual pode ser observada a seguir.

Figura 32 - Dependência do rendimento quântico da liberação fotoinduzida de monóxido de carbono com o valor do parâmetro SPP dos solventes utilizados

Nota-se que não se obteve uma boa correlação com o parâmetro de polaridade/polarizabilidade dos solventes ($r^2=0,2017$). Porém destaca-se que uma correlação sem o solvente DMSO apresentaria uma melhor reta, como pode ser visto na Figura 33, onde o $r^2 = 0,52427$.

Figura 33 - Dependência do rendimento quântico da liberação fotoinduzida de monóxido de carbono com o valor do parâmetro SPP dos solventes utilizados (com exceção do DMSO)

A tendência obtida mostra que com o aumento do valor do parâmetro SPP dos solventes há também o aumento do rendimento quântico obtido na fotoliberação de CO, ou seja, a labilização da molécula de monóxido de carbono ocorre mais facilmente quando o solvente utilizado é mais polar/polarizável. Embora a tendência de aumento seja clara, a correlação ainda é pobre.

Este resultado sugere que solventes polares estabilizam o estado excitado responsável pela fotoliberação do CO, favorecendo sua saída. Como se verá no item 4.6.1, no estudo de solvatocromismo ficou demonstrado que o estado excitado de separação de carga é menos polar que o estado fundamental da molécula fato que, em princípio, é incompatível com a dependência do rendimento quântico com a polaridade dos solventes utilizados. Contudo cabe destacar que a transição responsável pela liberação de CO é a transição de transferência de carga cluster – CO e que esta, segundo os dados de modelagem molecular (item 4.2.2.1) é pouco intensa em comparação com a transição de transferência de carga cluster – dmpz e ocorre numa região de energia maior do que o comprimento de onda da irradiação utilizada nas fotólises. Ou seja, na fotólise a irradiação não foi seletiva para essa transição, mesmo com a utilização de luz monocromática. Já as propriedades endereçadas no estudo de solvatocromismo estão predominantemente relacionadas com a variação dos máximos da banda que chamamos de modo geral de TCCL, que é larga e intensa e se relaciona, predominantemente, com a

transferência cluster – ligante. Ou seja, fotólise e solvatocromismo são, de modo geral, resultados de transições diferentes e, portanto, suas interpretações não podem ser diretamente correlacionados.

Além disso, uma hipótese para o fato do solvente DMSO sair da tendência observada é a de que o monóxido de carbono apresenta menor solubilidade neste dentro da série de solventes utilizada, pois de acordo com a literatura a solubilidade do CO é ordenada da seguinte forma: dimetilsulfóxido < acetonitrila < butanol < acetona < diclorometano < etanol < metanol (LORIMER, J.W., 1990). Uma vez pouco solúvel no meio onde se encontra, a molécula de CO pode recombinar-se em maior extensão com as moléculas de cluster contidas em solução, diminuindo então o rendimento quântico, como foi observado para o solvente em questão.

Um ponto a se destacar é que os valores de rendimento quântico para o carboxilato trinuclear de rutênio estudado são baixos, demonstrando baixa eficiência do processo de fotoliberação de monóxido de carbono por este composto e de compostos similares disponíveis na literatura (AKASHI, D. et al., 2004 ; MOREIRA, M.B., et al., 2016). Em termos cinéticos, este fato pode indicar que o estado excitado formado durante o processo fotolítico decai de forma eficiente, ou seja, o estado excitado responsável pela fotodissociação de CO pode apresentar tempo de vida curto e não existir por tempo suficiente para que a reação ocorra e/ou que a contribuição a reação de recombinação de CO é grande.

O fato das correlações obtidas não serem boas indicam que a polaridade dos solventes, que foi o fator termodinâmico tratado neste trabalho, influencia de forma pouco significativa a reação de fotoliberação de CO neste sistema. Deste modo, sugere-se que fatores cinéticos sejam mais significativos para este processo. Por este motivo realizou-se um estudo preliminar da cinética da liberação de CO a partir dos dados das fotólises realizadas em ACN e DMSO, com o objetivo de calcular as constantes de velocidade das reações de substituição de CO nesses dois solventes que apresentaram os maiores rendimentos quânticos e fotoprodutos semelhantes (complexo reduzido). Estas observações indicam que o mecanismo para ambos é semelhante.

Figura 34 - Gráficos de primeira ordem para a reação de fotoliberação de CO em acetonitrila e dimetilsulfóxido

As constantes das reações de primeira ordem foram $k = 1,605 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $k = 9,782 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para as fotólises realizadas em ACN e DMSO, respectivamente. Nota-se que os valores das constantes são semelhantes, ou seja, considerou-se que a diferença existente não é significativa. Este fato, juntamente com a variação nos valores de rendimento quântico que não foi considerada significativa, indica que a reação se processa por um mecanismo dissociativo, onde a clivagem da ligação Ru-CO é a etapa lenta e, portanto determinante da velocidade. A taxa de liberação de CO é independente do solvente, assim como foi observado por AKASHI e colaboradores para o composto análogo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ (AKASHI, D. et al, 2004). Mesmo não havendo grande variação nos valores de rendimento quântico, pode-se observar que os rendimentos encontrados para a acetonitrila e dimetilsulfóxido foram os maiores para a série estudada. Racionalizando em termos da reação de recombinação de CO, é de se esperar que o solvente influencie o processo.

É possível encontrar na literatura outros exemplos de diferentes compostos fotoliberadores de CO que apresentam baixo rendimento de saída quando irradiados na região do ultravioleta (RIMMER, R.D.; PIERRI, A.E.; FORD.P.C., 2012 ; MARHENKE, J. ; TREVINO, K.; WORKS, C., 2015 ; POPOVA, M. et al., 2017). No trabalho de Rimmer e colaboradores (RIMMER, R.D.; PIERRI, A.E.; FORD.P.C., 2012), medidas de espectroscopia resolvida no tempo (*flash photolysis*) mostraram que para o composto $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{DPPQ})$, sendo DPPQ o ligante 8-(difenilfosfina)quinolina a cinética de recombinação é rápida ($\tau = \sim 3 \text{ ms}$). Desta forma concluem que o baixo

rendimento pode ser atribuído à rápida reação de recombinação de CO com o composto de origem.

Neste ponto, é importante ressaltar que o tratamento cinético foi realizado utilizando os dados das fotólises, desta forma o tempo no infinito foi 80 min para a acetonitrila e 115 para o dimetilsulfóxido, pois estes foram os tempos máximos de irradiação utilizados. Além disto, mesmo sendo possível encontrar trabalhos na literatura que utilizam tratamento cinético convencional para reações fotoquímicas (AKASHI, D. et al, 2004; INATOMI, A.; ABE, M.; HISAEDA, Y., 2009), quando há a irradiação luminosa, a reação local é dependente da potência da fonte e este fator não é considerado na lei cinética, além do fato da reação em questão acontecer no estado excitado e não no estado fundamental. Portanto sabe-se que o tratamento cinético apresentado acima possui limitações importantes, porém acredita-se que seja legítimo realizar comparações entre os valores das constantes cinéticas obtidas neste trabalho, uma vez que os fatores interferentes são os mesmos nos dois casos estudados.

Portanto, os dados obtidos demonstram que aspectos cinéticos como as velocidades de saída e reação de recombinação do monóxido de carbono prevalecem sobre os aspectos termodinâmicos considerados, como o papel do solvente na estabilização do estado excitado responsável pela saída de CO. Os resultados das fotólises e os cálculos de rendimento quântico indicam que o solvente não influencia de forma significativa na eficiência do processo de fotoliberação de CO nos clusters carboxilatos trinucleares de rutênio, mas possuem influência na natureza do fotoproduto obtido.

Por fim, pode-se concluir que, por meio da estratégia estudada neste trabalho estes compostos não apresentam boas características para possíveis CORM's, uma vez que a eficiência da liberação de CO com radiação UV utilizada é baixa.

4. 6 - Solvatocromismo

É sabido que diferentes complexos de metais de transição apresentam comportamento solvatocrômico resultante da dependência das energias das bandas de absorção de transferência de carga com o solvente (FORD, P.C. et al., 1968; ADAMS, C.J. et al., 2006 ; GOLCHOBAN, H.; REZAEI, E., 2013)

A fim de estudar as propriedades solvatocrômicas dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$, onde $\text{L} = \text{ampy}, \text{dmpz}$ e py , preparou-se soluções 10^{-5} mol/L destes em diferentes solventes. É importante ressaltar que utilizou-se solventes polares e apolares, próticos e apróticos, mas todos foram não-aromáticos, desta forma interações soluto-solvente do tipo π não foram analisadas.

4.6.1 Solvatocromismo apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$

Qualitativamente, os perfis das bandas são semelhantes, independentemente da natureza do solvente utilizado (Figura 35).

Figura 35 - Espectro de soluções 10^{-5} mol/L do complexo $\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2$ em solventes de diferentes polaridades

Na tabela a seguir pode-se encontrar os valores dos máximos das bandas IC e TCCL para o complexo em diferentes solventes.

Tabela 8 - Dados da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ (10^{-5} mol/L) em diferentes solventes

Solvente	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm}) / (\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm}) / \text{cm}^{-1}$
Hex	412 (24272)	591 (16920)
THF	399 (25063)	583 (17153)
BuOH	398 (25126)	588 (17007)
EtOH	398 (25126)	592 (16892)
PrOH	397 (25189)	582 (17182)
MeOH	389 (25707)	589 (16978)
DMSO	393 (25445)	585 (17094)
DMF	393 (25445)	580 (17241)
DCM	391 (25575)	592 (16891)
AC	391 (25575)	584 (17123)
ACN	382 (26178)	590 (16949)
Água	361 (27700)	592 (16892)

Observa-se que a energia do máximo da banda TCCL sofreu um deslocamento de 3428 cm^{-1} do hexano à água, demonstrando a influência do solvente nesta transição. Por outro lado, a banda IC sofre pequeno deslocamento (350 cm^{-1}), o que indica que esta transição não é influenciada de forma significativa pelo meio. Este fato era esperado, uma vez que é a transição TCCL que gera uma mudança na distribuição de carga da molécula, fazendo com que haja uma reorganização da esfera de solvatação.

A partir destes dados foi possível estabelecer correlações com parâmetros dos solventes utilizados para TCCL que foi a transição que apresentou solvatocromismo.

Deve-se ressaltar que, de acordo com a Figura 21, a molécula em seu estado fundamental possui polaridade comparável com o estado excitado de separação de carga assim como discutido na seção (4.2.2), por este motivo os efeitos solvatocrômicos observados para esta classe de compostos não são tão intensos quanto o observado para outros compostos de coordenação e as correlações obtidas são mais limitadas. Além disso, de acordo com a Figura 20, observa-se que a banda TCCL possui maior contribuição de transições cluster-ligante piridínico, desta forma, esta transição é a que será avaliada nesta e nas próximas seções.

Figura 36 - Correlação do máximo da banda TCCL com a permissividade relativa (ϵ) (esquerda) e parâmetro SPP (direita) dos solventes utilizados

Por meio da Figura 36 nota-se que houve melhor correlação com a permissividade relativa ($r^2=0,76239$) comparada com o parâmetro SPP ($r^2= 0,40573$), isto indica que o efeito solvatocrômico observado para este sistema deve-se principalmente às interações eletrostáticas que ocorrem entre o soluto e o solvente (WYPYCH, G., 2001). É possível observar também que não há mudança na tendência para os solventes próticos, apontando que não há ligações de hidrogênio sendo formadas entre o soluto e o solvente.

De acordo com as correlações, observa-se que, ao aumentar os valores do parâmetro SPP e permissividade relativa, a energia da transição TCCL também aumenta, caracterizando um solvatocromismo hipsocrômico. Este fato sugere que a excitação da banda TCCL leva a uma diminuição do momento dipolar do complexo, desta forma os solventes mais polares estabilizam o estado fundamental (mais polar) e desestabilizam o estado excitado (menos polar), aumentando a diferença de energia entre estes. Isto leva ao desvio hipsocrômico observado (FANTACCI, S.; de ANGELIS, F.; SELLONI, A., 2003 ; KÖNIG, B., 2013).

Com o objetivo de analisar o tipo de solvatação que preferencialmente ocorre neste sistema foram feitas correlações com o máximo da banda e os parâmetros SA e SB.

Figura 37 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes utilizados

A correlação com o parâmetro SA apresentou melhor ajuste $r^2 = 0,55476$ comparado à correlação com SB, onde $r^2 = 0,15592$. É esperado que os solventes ácidos possuam maior afinidade pela região negativa da molécula ($\text{Ru}^{\text{II}} - \text{CO}$) (Figura 21) e, como foi demonstrando por Zhang e colaboradores (ZHANG, H.X., et al., 2014) a partir de cálculos de DFT, o Ru coordenado ao ligante carbonil possui maior contribuição no nível HOMO das moléculas desta classe. Desta forma, a interação dos solventes ácidos com esta porção do complexo estabilizaria o nível HOMO da molécula, aumentando então a energia da transição eletrônica observada (Figura 38). Além disso, esperava-se que houvesse interação entre os solventes ácidos e o par de elétrons não ligados do ligante piridínico, porém não se observou uma separação na tendência entre solventes próticos e apróticos com o parâmetro geral dos solventes (Figura 36), o que indica que não há ligação de hidrogênio ocorrendo. Isto fornece um indício de que estes elétrons não ligados não estão disponíveis para realizar interação com os solventes. Este indício é corroborado pela correlação com SA, uma vez que a interação dos solventes ácidos com o ligante piridínico tornaria este ligante mais ácido, diminuindo em energia o nível π^* deste, resultando na diminuição da energia da transição eletrônica, o inverso ao observado para o composto em questão (WÄCHTLER, M., et al., 2013).

Figura 38 - Representação das transições de transferência de carga metal-ligante para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{CO}]$ em situações diferentes: sem efeito de solvatação (esquerda) e com efeito de solvatação (direita)

Para analisar de forma mais sistematizada a disponibilidade dos elétrons do átomo de N não coordenado do ligante dmpz, realizou-se uma titulação qualitativa do cluster em questão em solução de acetonitrila utilizando como fonte de H^+ uma solução de HCl 0,01 mol/L em água (Figura 39). A protonação pode ser monitorada pela técnica de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis uma vez que, ao ocorrer, modifica a energia dos níveis π^* do ligante, fazendo a energia das bandas de transferência de carga variar (SALM, H. et al., 2015; KENNEDY, S.R., et al., 2016).

Figura 39- Titulação de solução 10^{-5} mol/L em acetonitrila do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ com solução aquosa de HCl 0,01 mol/L

É possível notar que não houve mudança importante no espectro eletrônico após a titulação com ácido clorídrico, indicando que não ocorreu a protonação do átomo de nitrogênio não coordenado em extensão significativa.

Após observação de que não ocorreu a protonação do cluster, realizou-se o estudo da solvatação preferencial do mesmo utilizando soluções com diferentes proporções de acetonitrila (solvente aprótico) e metanol (solvente prótico) a fim de analisar se a formação de ligações de hidrogênio para este sistema de fato não é importante. A Figura 40 mostra os máximos da banda TCCL e a fração molar de MeOH e ACN utilizadas em cada solução.

Figura 40 – Solvatação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ em uma mistura de acetonitrila e metanol

Observa-se que a relação das energias da banda de transição de transferência de carga versus a composição do solvente encontrada para o composto em estudo foi uma reta. Este fato reflete que a esfera de solvatação em volta do complexo na mistura utilizada tem a mesma composição que o restante da solução, ou seja, quando não ocorre nenhuma solvatação preferencial a relação encontrada é uma reta (FRANKEL, L.S.; LANGFORD, C.H.; STENGLE, T.R., 1970).

Esta observação corrobora a afirmação anteriormente realizada, onde não foi possível observar separação entre solventes apróticos e próticos nas correlações da Figura 36.

Assim como foi observado que não houve protonação do ligante (Figura 39), também não ocorre a formação preferencial de ligações de hidrogênio entre o complexo e o metanol. Isto pode ser explicado devido ao impedimento estérico no átomo de nitrogênio disponível para realizar ligação de hidrogênio. Pelo fato deste se encontrar entre dois grupos metilas o acesso se torna dificultado.

4.6.2 Solvatocromismo apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$

Por meio da Figura 41, pode-se notar que a banda referente à transição TCCL muda seu perfil de acordo com a natureza do solvente, por exemplo, em diclorometano ela se apresenta como um ombro pouco intenso, enquanto que em metanol e acetonitrila ela se mostra mais bem definida.

Figura 41 - Espectro de soluções 10^{-5}mol/L do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em solventes de diferentes polaridades

Por este motivo, para analisar o máximo da banda de transição eletrônica TCCL nos diferentes solventes realizou-se deconvolução destas utilizando o programa OriginLab. Na tabela a seguir pode-se encontrar os valores dos máximos das bandas de absorção deconvoluídas do complexo em diferentes solventes. As deconvoluções podem ser encontradas no anexo deste trabalho.

Tabela 9 - Dados da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em diferentes solventes

Solvente	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})/(\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm}) / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm}) / \text{cm}^{-1}$
Água	301 (33222)	380 (26316)	592 (16892)
DMSO	308 (32468)	373 (26810)	589 (16978)
BuOH	-	371 (26954)	594 (16835)
DMF	307 (32573)	368 (27174)	580 (17241)
MeOH	303 (33003)	367 (27248)	585 (17094)
EtOH	303 (33003)	367 (27248)	585 (17094)
PrOH	301 (33222)	365 (27397)	594 (16835)
THF	300 (33333)	353 (28329)	580 (17241)
ACN	303 (33003)	351 (28490)	585 (17094)
DCM	298 (33557)	347 (28818)	585 (17094)

Para iniciar o estudo de solvatocromismo deste composto foi necessário analisar se a banda na região de 300 nm era referente à uma transição TCCL. Por meio dos dados sumarizados na Tabela 9, pode-se notar que esta não varia de forma significativa nos diferentes solventes, indicando que não é uma banda de transição TCCL. De acordo com a literatura, o ligante 4-aminopiridina apresenta transições intraligantes (IL) na região de 200-340 nm, desta forma a transição observada no complexo em questão é referente à transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (YIP, J.H.K., SUWARNO, VITTAL, J.J., 2000 ; AL-HASHIMI, N.A.; HASSAN, K.A.; NOUR, M., 2005).

É possível observar que, assim como anteriormente, a energia do máximo da banda IC (na região de 600 nm) sofre pequeno deslocamento ao longo da série de solventes utilizada (406 cm^{-1}), o que indica que esta transição não é influenciada de forma significativa pelo meio. Por outro lado, a banda TCCL sofreu um deslocamento de 2502 cm^{-1} , demonstrando a influência do solvente nesta transição.

A partir destes dados foi possível estabelecer correlações com parâmetros dos solventes utilizados para a banda TCCL que foi a transição que apresentou solvatocromismo.

É possível notar por meio da Figura 42 que as correlações obtidas com os dois parâmetros de solvente são diferentes: a correlação com o parâmetro SPP apresentou separação entre solventes próticos e apróticos, enquanto que a permissividade relativa não.

Figura 42 - Correlação do máximo da banda TCCL com a permissividade relativa (ϵ) (esquerda) e parâmetro SPP (direita) dos solventes utilizados

Esta observação pode ser explicada pelo fato de que a permissividade relativa considera o solvente como um meio contínuo onde interações específicas, como ligação de hidrogênio, não são consideradas, ou seja, descrevem o meio de forma macroscópica (GRIFFITHS, T.R.; PUGH, D.C., 1979; REISSE, J. et al., 1983 ; REICHARDT, C., 1994). No nível microscópico, de acordo com o parâmetro SPP, o efeito do solvente pode ser atribuído a ligações de hidrogênio entre as moléculas do complexo e os solventes próticos. Analisando a estrutura do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ é esperado que ligações de hidrogênio possam acontecer, uma vez que este apresenta um grupo amina sem impedimento estérico para realizar a interação. Estudos solvatocrômicos de complexos contendo aminas coordenadas mostram um comportamento semelhante, onde é possível observar a dependência com as ligações de hidrogênio (LAIDLAW, W.M.; DENNING, R.G., 1994; ADAMS, C.J. et al., 2006). Para os solventes apróticos, a interação pode ser racionalizada em termos da polaridade/polarizabilidade do solvente. Nota-se também que os solventes próticos apresentaram os menores valores de energia da transição TCCL, isto pode ser explicado em termos da estabilização do nível π^* do ligante ao interagir com o solvente prótico, simulando assim uma protonação (CRUTCHELEY, R.J.; KRESS, N.; LEVER, A.B.P., 1983; WÄCHTLER, M. et al., 2013).

De acordo com as correlações, observa-se que ao aumentar os valores de SPP e permissividade relativa, a energia da transição TCCL diminui, o que caracteriza solvatocromismo positivo (ou batocrômico). Este fato sugere que a excitação da banda TCCL leva a um aumento no momento dipolar do complexo, desta forma os solventes

mais polares estabilizam este estado excitado de separação de carga e desestabilizam o estado fundamental, o resultado deste fenômeno é o desvio batocrômico observado (REICHARDT, C.; WELTON, T., 2010; WEISSMAN, A., et al., 2018).

Com o objetivo de analisar com maiores detalhes a influência da natureza do solvente neste sistema fez-se correlações entre o máximo da banda TCCL e os parâmetros SA e SB dos solventes (Figura 43).

Figura 43 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes utilizados

Com a análise das correlações acima, é possível observar que o parâmetro SA se relaciona melhor com os valores dos máximos de absorção da banda TCCL nos diferentes solventes, enquanto que a relação com o parâmetro SB forneceu como ajuste quase uma reta paralela ao eixo x do gráfico, indicando que este parâmetro influencia de forma pouco significativa a solvatação do cluster. Observa-se que quanto maior o valor de SA do solvente, menor é a energia da transição TCCL. Como dito anteriormente, os solventes ácidos possuem forte afinidade pela região mais negativa da molécula ($\text{Ru}^{\text{II}} - \text{CO}$). Porém os solventes ácidos possuem também grande afinidade pelo ligante básico que possui par de elétrons não ligados, o que faz com que o nível aceitador (π^*) seja estabilizado, resultando na diminuição da energia da transição eletrônica, como é observado na tendência (Figura 44). É importante ressaltar que o efeito global observado é resultado dos dois fatores citados acima, mas neste caso, por meio da correlação obtida pode-se considerar que o efeito que mais contribui para a solvatação deste composto é a interação entre os solventes ácidos e o ligante piridínico (TOMA, H.E.; TAKASUGI, M.S., 1983; WÄCHTLER, M. et al., 2013).

Neste ponto pode-se notar que a natureza do ligante influencia de forma significativa as propriedades dos clusters estudados, uma vez que como mostrado no item anterior (4.6.1) o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ apresenta comportamento inverso ao observado para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$. Estes ligantes possuem naturezas contrárias em termos das suas capacidades de doação ou aceitação de densidade eletrônica (conforme seus valores de pKa, 2,26 e 9,39, respectivamente). Pelo fato do ligante dmpz possuir características ácidas, este retira densidade eletrônica da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ tornando os íons Ru^{3+} ainda mais ácidos. Este efeito, somado com a localização de carga proporcionada pela retrodoação existente com o ligante carbonil, fazem com que o estado fundamental do complexo contendo este ligante seja mais polar que o seu estado excitado de separação de carga. Desta forma solventes mais polares estabilizam o estado fundamental, acarretando no deslocamento para o azul observado. Por outro lado, o ligante ampy possui características básicas, ou seja, doa densidade eletrônica para a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, atenuando a acidez dos íons Ru^{3+} o que faz com que a polaridade do estado fundamental do cluster contendo este ligante seja menor em comparação com o complexo de dmpz. Este efeito faz com que o estado excitado de separação de carga deste cluster seja mais polar que seu estado fundamental, desta forma solventes mais polares estabilizam este estado excitado acarretando no deslocamento para o vermelho observado.

Figura 44 - Representação das transições de transferência de carga metal-ligante para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em situações diferentes: sem efeito de solvatação (esquerda) e com efeito de solvatação (direita)

Espera-se que a análise da correlação dos parâmetros SA e SB com o máximo da banda TCCL nos solventes próticos possam fornecer informações sobre as ligações de hidrogênio formadas, uma vez que o parâmetro SA reflete a capacidade doadora de ligação de hidrogênio do solvente e o parâmetro SB a capacidade aceitadora de ligação de hidrogênio pelo solvente (REICHARDT, C.; WELTON, T., 2010). Estas correlações podem ser vistas na Figura 45.

Figura 45 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes próticos utilizados

Por meio da Figura 45 pode-se notar que a correlação dos dois parâmetros são muito próximas, sendo o $r^2 = 0,68134$ e $0,70457$ para SB e SA, respectivamente. Racionalizando em termos das tendências observadas, quanto mais doador de ligação de hidrogênio é o solvente (maior SA) menor a energia da transição eletrônica, ou seja, quando este retira densidade eletrônica do ligante piridínico pelo efeito da protonação, diminui a energia do nível π^* e consequentemente diminui a energia da transição. O inverso ocorre para o parâmetro SB, isso quer dizer que ao aumentar a capacidade aceitadora de ligação de hidrogênio do solvente (maior SB) maior é a energia da transição eletrônica, uma vez que ao doar densidade eletrônica para o ligante piridínico ele se torna menos π -aceitador, aumentando a energia do nível π^* o que resulta no aumento da energia da transição eletrônica TCCL (TOMA, H.E.; TAKASUGI, M.S., 1983; WÄCHTLER, M. et al., 2013).

Para demonstrar que de fato o ligante ampy pode realizar ligações de hidrogênio, realizou-se a protonação de uma solução do mesmo em acetonitrila utilizando como fonte de H^+ uma solução de HCl 0,01 mol/L (Figura 46).

Figura 46 - Titulação de solução 10^{-5} mol/L em acetonitrila do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ com solução aquosa de HCl 0,01 mol/L

Analisando a figura acima, é possível notar que houve um leve deslocamento batocrômico de 36 nm e uma diminuição da banda em 351 nm (banda TCCL) e dois pontos isobésticos um em 283 e outro em 392 nm, sendo estas mudanças atribuídas à protonação do ligante ampy coordenado. O deslocamento observado é resultado de dois fatores: a estabilização dos níveis $d\pi$ do metal por conta do envolvimento do ligante ampy em uma ligação com o H^+ , que resulta na diminuição de densidade eletrônica no centro metálico; por outro lado a protonação do ligante piridínico aumenta o caráter π -aceitador do mesmo abaixando o nível π^* , facilitando a sobreposição com a unidade metálica (CRUTCHLEY, R.J.; KRESS, N.; LEVER, A.B.P., 1983). Neste caso, o deslocamento para o vermelho deve-se principalmente ao aumento do caráter π -aceitador do ligante, o que diminui a energia do nível π^* , fazendo com que a energia da transição diminua. Nota-se também que a transição IL na região de 300 diminuiu de intensidade e a transição IL em 240 nm também sofre um deslocamento batocrômico, corroborando a afirmação realizada acima. Com a análise das Figura 45 e Figura 46, nota-se que o processo de protonação do ligante piridínico origina um deslocamento para o vermelho para a banda de transferência de carga, ou seja, o cluster atua como doador de elétrons (base) e o solvente como aceitador de elétrons (ácido). Desta forma, conclui-se que o complexo em questão é aceitador de ligações de hidrogênio.

Uma vez que a protonação foi observada para este sistema, realizou-se o estudo da solvatação preferencial do mesmo, a fim de analisar se a formação de ligações de hidrogênio para este sistema é de fato importante, para isto utilizou-se soluções com diferentes proporções de acetonitrila e metanol, além de dimetilsulfóxido e metanol (Figura 47).

Figura 47 - Solvatação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$ em uma mistura de acetonitrila e metanol e dimetilsulfóxido e metanol.

Observa-se que o comportamento espectroscópico observado para este composto é influenciado pela solvatação preferencial nos meios mistos, uma vez que quando não há solvatação preferencial espera-se que os dados sigam uma dependência linear em relação à fração molar da mistura, a qual não foi observada para este caso (FRANKEL, L.S.; LANGFORD, C.H.; STENGLE, T.R., 1970). O desvio do comportamento linear sugere que a molécula prefere interagir com o solvente prótico, pois mesmo na faixa de baixa concentração de MeOH houve uma mudança mais importante no máximo das bandas, apontando então que fortes interações soluto-solvente favorecem a solvatação preferencial, que neste caso pode ser atribuída às ligações de hidrogênio. É importante ressaltar que, por conta de limitação de solubilidade não foi possível realizar este ensaio com outros solventes. Além disso, pelo fato do complexo não apresentar um comportamento solvatocrômico intenso, a diferença do máximo da banda TCCL nos solventes utilizados para este estudo (entre acetonitrila e metanol; dimetilsulfóxido e metanol) também não são grandes, dificultando o estudo aprofundado destas interações.

4.6.2 Solvatocromismo apresentado pelo cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$

Por meio da Figura 48 pode-se notar que, de forma qualitativa, o perfil das bandas nos diferentes solventes são semelhantes.

Figura 48 - Espectro de soluções 10^{-5}mol/L do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ em solventes de diferentes polaridades

Na tabela a seguir pode-se encontrar os valores dos máximos das bandas IC e TCCL para o complexo em diferentes solventes.

Tabela 10 - Dados da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ em diferentes solventes.

Solvente	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{máx.}}(\text{nm})$
	$/(\text{cm}^{-1})$	$/\text{cm}^{-1}$
THF	349 (28653)	583 (17153)
BuOH	348 (28736)	593 (16863)
EtOH	340 (29412)	581 (17212)
PrOH	342 (29240)	589 (16978)
MeOH	337 (29674)	580 (17241)
DMSO	340 (29412)	581 (17212)
DMF	339 (29498)	581 (17212)
DCM	346 (28902)	586 (17065)
ACN	336 (29762)	583 (17152)

Para o complexo em questão observa-se que a transição IC não sofre alteração significativa (348 cm^{-1}) com relação à natureza do solvente e a transição TCCL apresentou maior deslocamento (1377 cm^{-1}), assim como nos complexos relatados anteriormente. Porém em comparação com os outros clusters apresentados neste trabalho, este deslocamento foi o menor, demonstrando que o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ é o menos influenciado pelo solvente. Acredita-se que pelo fato do ligante piridina não possuir substituintes não há algum tipo de solvatação específica neste, fazendo então com que o efeito global seja menor.

A partir dos dados obtidos foi possível estabelecer correlações com parâmetros dos solventes utilizados para a banda TCCL.

Figura 49 - Correlação do máximo da banda TCCL com a permissividade relativa (ϵ) (esquerda) e parâmetro SPP (direita) dos solventes utilizados.

Nota-se que houve melhor correlação com a permissividade relativa ($r^2=0,70828$) do que com o parâmetro SPP ($r^2= 0,31323$), isto indica que o efeito solvatocrômico observado para este sistema deve-se principalmente às interações eletrostáticas que ocorrem entre o soluto e o solvente (WYPYCH, G., 2001). Assim como observado para o composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$, não houve separação na tendência entre solventes próticos e apróticos, apontando que não há ligações de hidrogênio sendo formadas entre o soluto e o solvente.

Novamente observa-se que com o aumento dos valores do parâmetro SPP e permissividade relativa dos solventes, a energia da transição eletrônica aumenta. Este fato caracteriza um solvatocromismo negativo (ou hipsocrômico) , sugerindo que a

excitação da banda TCCL leva a uma diminuição do momento dipolar do complexo, desta forma os solventes mais polares estabilizam o estado fundamental (mais polar), aumentando a diferença de energia entre este estado e o estado excitado. Isto leva ao desvio hipsocrômico observado (FANTACCI, S.; de ANGELIS, F.; SELLONI, A., 2003 ; KÖNIG, B., 2013) (Figura 38). Entretanto esta diferença de polaridade pode ser considerada menor se comparada aos complexos relatados anteriormente, uma vez que o fenômeno de solvatação observado foi menos significativo para este caso, ou seja, a polaridade do estado excitado e fundamental para este composto são similares.

Com o objetivo de melhor compreender a influência do solvente no processo de solvatação do cluster foi feita, para a banda TCCL, correlações com o máximo da banda e os parâmetros SA e SB.

Figura 50 - Correlação do máximo da banda TCCL com o parâmetro SA (esquerda) e SB (direita) dos solventes utilizados.

A correlação com o parâmetro SA forneceu um ajuste de 0,29973 e o SB de 0,22392, demonstrando que não houve boa correlação com o máximo da banda TCCL. Este fato aponta novamente que interações específicas significativas com os solventes não ocorrem para este composto. Em termos das tendências observadas, pode-se notar que a energia da transição eletrônica analisada aumenta com o aumento do parâmetro SA e diminui com o aumento do valor de SB. Isto sugere que a retirada de densidade eletrônica pelos solventes ácidos na molécula estabiliza o nível HOMO, aumentando a energia da transição eletrônica e o contrário acontece para os solventes básicos.

Como dito anteriormente, o ligante piridina não possui nenhum substituinte em sua estrutura, portanto não possui nenhum grupo capaz de sofrer protonação. Para

provar este fato realizou-se o ensaio de protonação, onde utilizou-se uma solução 0,01 mol/L de HCl, o resultado pode ser visto na Figura 51.

Figura 51 - Titulação de solução 10^{-5} M em acetonitrila do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ com solução aquosa de HCl 0,01 M

Com a análise da figura acima, observa-se que não houve mudança no espectro de absorção da molécula após a titulação com HCl, demonstrando que de fato o ligante não sofre protonação, ou seja, interações entre a molécula do cluster e solventes próticos não são regidas por ligações de hidrogênio, como pôde ser observado para o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2\text{CO}]$. Desta forma estudos de solvatação preferencial a fim de analisar a importância das ligações de hidrogênio para este sistema não foram realizados.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das técnicas de caracterização utilizadas e a comparação com os dados disponíveis na literatura foi possível comprovar que os compostos de interesse foram sintetizados de forma satisfatória e possuíam pureza adequada para os estudos realizados, uma vez que os espectros eletrônicos apresentaram bandas características desta classe de compostos, a análise de Infravermelho mostrou a presença do ligante carbonil nos complexos sintetizados e por meio dos espectros de ^1H -RMN pôde-se observar a presença de picos característicos, sem picos referentes a impurezas. Destaca-se que a síntese onde o primeiro precursor (cluster-mãe) foi purificado previamente apresentou maior rendimento e a purificação do composto de interesse foi facilitada, desta forma conclui-se que a purificação do primeiro precursor se mostra importante para a obtenção do complexo de interesse com maior rendimento.

Os experimentos de fotólise indicaram que o complexo libera CO quando irradiado na região do UV, sendo que a labilização ocorreu para todos os solventes utilizados, porém os fotoprodutos obtidos mostraram ser dependentes do solvente e tempo de irradiação, sugerindo que existem mecanismos diferentes para as reações de fotoliberação de CO para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$. Além disso, o rendimento quântico da fotoliberação de CO mostrou ser pouco dependente do solvente utilizado, uma vez que os valores obtidos foram relativamente próximos e apresentaram uma dependência discreta com a polaridade do solvente. Este fato indica que fatores termodinâmicos causam pequenos impactos no processo de fotoliberação, mas que fatores cinéticos são mais importantes. Por meio dos dados cinéticos apresentados pode-se inferir que o mecanismo da reação é dissociativo, ou seja, a etapa lenta é a dissociação do ligante carbonil. Por fim, os rendimentos quânticos de fotoliberação de CO do composto estudado apresentaram concordância com a literatura, porém estes são muito pequenos, demonstrando então que estes compostos não são bons candidatos à CORM's.

Com os cálculos teóricos realizados foi possível observar que o estado fundamental da molécula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ possui momento de dipolo elétrico comparável ao momento de dipolo elétrico do estado excitado de separação de carga, uma vez que existe localização eletrônica centrada no rutênio coordenado ao ligante carbonil, fazendo com que esta porção da molécula apresente densidade de carga

negativa. Além disso, com os dados teóricos observou-se que as transições IC, que são consideradas na literatura como transições dentro da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ (por conta do diagrama de orbitais moleculares qualitativo desenvolvido para estes complexos) são, na realidade, transições entre os acetatos em ponte e o centro metálico. Desta forma, fica claro que a simplificação realizada para a construção do DOM acarreta em erros no entendimento das propriedades eletrônicas destes complexos.

Os dados de solvatocromismo apresentados pelo complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{dmpz})_2]$ mostraram que esta molécula neutra é mais polar em seu estado fundamental do que em seu estado excitado de separação de carga, porém a diferença de polaridade entre estes estados não é muito extensa, como foi corroborado pelas EDDMs obtidas nos cálculos teóricos. Por meio da correlação realizada com o parâmetro SPP foi possível observar que ligações de hidrogênio não estavam sendo formadas entre o nitrogênio não coordenado do ligante dmpz e os solventes próticos, o que foi comprovado pelos ensaios de protonação com HCl e solvatação preferencial. Isto indica que os elétrons não ligados do nitrogênio não coordenado do ligante dmpz não estão disponíveis para realizar interações com os solventes, uma vez que este se apresenta impedido estericamente pelos grupos metilas. Além disso, foi possível definir que solventes mais ácidos interagem com a porção negativa da molécula $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{-CO}\}$ de forma mais significativa, uma vez que ao aumentar o valor do parâmetro SA a energia da transição TCCL também aumentou, o que pode ser explicado em termos da estabilização do nível HOMO da molécula, que possui maior contribuição justamente do rutênio coordenado ao CO.

Para o composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{ampy})_2(\text{CO})]$ pôde-se confirmar que a banda na região de 300 nm não é referente a uma transição TCCL e sim a uma transição IL. Os dados de solvatocromismo revelaram que o estado excitado de separação de carga é mais polar que o estado fundamental, mas mais uma vez a diferença de polaridade dos dois estados não é extensa. Por meio da correlação realizada com o parâmetro SPP foi possível observar que houve separação nas tendências observadas para os solventes próticos e apróticos, revelando que ligações de hidrogênio foram formadas entre o grupo amina do ligante ampy e os solventes próticos. Notou-se que a energia da transição TCCL para os solventes próticos são menores que para os solventes apróticos, sendo consistente com a formação de ligação de hidrogênio nestes primeiros, uma vez que a protonação diminui a energia do nível π^* do ligante. Além disso, foi possível definir que solventes mais ácidos interagem com os elétrons do grupo amina do ligante

piridínico de forma mais significativa se comparado com a interação com a porção {Ru^{II}-CO} negativa da molécula, uma vez que com o aumento do parâmetro SA a energia da transição TCCL diminui. Isto indica que o nível π^* do ligante diminui em energia com o aumento da acidez do solvente. Por fim, a correlação dos solventes próticos com os parâmetros SA e SB, com adição do ensaio de protonação do cluster, forneceram informações com relação à natureza da ligação de hidrogênio formada. Pôde-se concluir que o cluster atua como aceitador de ligações de hidrogênio e o solvente como doador.

O composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CO})(\text{py})_2]$ apresentou solvatocromismo batocrômico, onde a molécula no estado excitado é menos polar que a molécula no estado fundamental, mas para esta molécula o efeito solvatocrômico é menos significativo. Por meio da correlação com o parâmetro SPP foi possível observar que ligações de hidrogênio não estavam sendo formadas, o que era esperado, uma vez que o ligante py não possui sítios para este tipo de interação. Este fato foi confirmado pelo ensaio de protonação com HCl, onde não foi observada mudança espectral. As correlações com os parâmetros SA e SB não forneceram bom ajuste, demonstrando que não houveram boas correlações com os máximos da banda TCCL. Este fato aponta que interações específicas significativas com os solventes não ocorrem para este composto.

Visto isto, observa-se que as tendências obtidas foram diferentes para cada composto, revelando a influência do ligante periférico nas propriedades dos compostos desta classe.

Como trabalhos futuros, pretende-se realizar a fotólise do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{dmpz})_2\text{S}]$ a fim de verificar se ocorre a oxidação do cluster nas mesmas condições das fotólises realizadas para o cluster contendo CO e desta forma melhor compreender o processo de fotoliberação destas moléculas. Além disso pretende-se realizar estudos de cálculos teóricos para os demais complexos utilizados neste trabalho com o objetivo de melhor compreender a influência dos ligantes nas propriedades eletrônicas destes.

6 – ANEXO

Espectros deconvoluídos em diferentes solventes para o composto

7 – REFERÊNCIAS

ABE, M., SASAKI, Y.; NAGASAWA, A.; ITO, T. **Kinetic Studies on the Terminal Pyridine Exchange Reactions of Some Oxo-Acetate Bridged Trinuclear Ruthenium Complexes. Influence of the Metal Oxidation State and Non-Leaving Terminal Ligand (CO)**, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 65 (1992) 1411.

ABE, M.; SASAKI, Y.; YAMADA, Y.; TSUKAHARA, K.; YANO, S.; YAMAGUCHI, T.; TOMINAGA, M.; TANIGUCHI, I.; ITO, T. **Oxo-Centered Mixed-Ligand Triruthenium Complexes Having Redox-Active N-Methyl-4,4'-bipyridinium Ions (mbpy+). Reversible Multistep Electrochemical Properties of $[\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{mbpy}^+)_2(\text{CO})]^{2+}$ and $[\text{Ru}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{mbpy}^+)_2(\text{L})]^{3+}(\text{L} = \text{H}_2\text{O and N-Heterocyclic Ligands})$** , *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6724-6734.

ABE, M.; MACHI, T.; SATO, A.; KONDO, T.; ZHOU, W.; YE, S.; UOZAKI, K.; SASAKI, Y. **Electrochemically Controlled Layer-by-Layer Deposition of Metal-Cluster Molecular Multilayers on Gold**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2912 – 2915.

ABE, M.; TAKUYA, M.; KONDO, T.; UOZAKI, K.; SASAKI, Y. **Photoconversion of a Redox-Active Self-Assembled Monolayer: In Situ Probing of Photoinduced CO Dissociation from a Triruthenium Cluster Center on Gold**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 416 – 419.

ADAMS, C.J.; CONNELLY, N.G.; GOODWIN, N.J.; HAYWARD, O.D.; ORPEN, A.G.; WOOD, A.J. **Metal-metal charge transfer and solvatochromism in cyanomanganese carbonyl complexes of ruthenium and osmium**, *Dalton Trans.*, 2006, 3584-3596.

AKASHI, D.; KIDO, H.; ABE, M.; SASAKI, Y.; ITO, T. **Photodissociation of CO from $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OOCCH}_3)_6(\text{CO})\text{L}_2]$ in acetonitrile, where L = pyridine, 4-cyanopyridine and methanol**, *Dalton Trans.*, 2004, 2883-2889.

ALEXIOU, A. D. P. **Síntese, caracterização e reatividade de clusters trigonais de acetato de rutênio**. Universidade de São Paulo, 1993.

ALEXIOU, A.D.P.; TOMA, H. **NMR Spectroscopic Correlations for a Series of Triangular m-Oxoruthenium Acetate Clusters containing Substituted Pyridine Ligands**, *J. Chem. Research (S)*, 1997, 338–339.

AL-HASHIMI, N.A.; HASSAN, K.A.; NOUR, M. **Electronic, infrared, and Raman spectral studies of the reaction of iodine with 4-aminopyridine**, *Spectrochimica Acta Part A* 62 (2005) 317–321.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of laboratory chemicals**. Butterworth-Heinemann, 2009.

BARONE, V.; COSSI, M. **Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model**, *Phys. Chem. A* 1998, 102 (11), 1995–2001.

BAUMANN, J.A.; SALMON, D.J.; WILSON, S.T.; MEYER, T.J.; HATFIELD, W.E.. **Electronic Structure and Redox Properties of the Clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]^{\text{n}+}$.** *Inorganic Chemistry*, Vol. 17, No. 12, 1978.

BECKE, A.D. **Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.** *J. Chem. Phys.* 1993, 98 (7), 5648–5652.

BISCHOF, C.; JOSHI, T.; DIMRI, A.; SPICCIA, L.; SCHATZSCHNEIDER, U.. **Synthesis, Spectroscopic Properties, and Photoinduced CO-Release Studies of Functionalized Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes: Versatile Building Blocks for Development of CORM–Peptide Nucleic Acid Bioconjugates.** *Inorg. Chem.* 2013, 52, 9297–9308.

BURGET, D.; JACQUES, P. **Interprétation des effets de solvants sur la fluorescence de la thioxantone en fonction des paramètres solvatochromiques π^* , α et β .** *J. Chim. Phys.*, 1991, v. 88, p. 675–688.

CACITA, N.; POSSATO, B.; SILVA, C.F.N.; PAULO, M.; FORMIGA, A.L.B.; BENDHACK, L.; NIKOLAOU, S. **Investigation of a novel trinuclear μ -oxo ruthenium complex as a potential nitric oxide releaser for biological purposes.** *Inorganica Chimica Acta*, v. 429, p. 114–121, 2015.

CARNEIRO, Z. A.; BIAZOTTO, J.C.; ALEXIOU, A.D.P.; NIKOLAOU, S. **Nitric oxide photorelease from a trinuclear ruthenium nitrosyl complex and its in vitro cytotoxicity against melanoma cells.** *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 134, p. 36–38, maio 2014.

CATÁLAN, J.; LÓPEZ, V.; PÉREZ, P.; VILLAMIL, R.M.; RODRÍGUEZ, J., G. **Progress Towards a Generalized Solvent Polarity Scale: The Solvatochromism of 2-(Dimethylamino)-7-nitrofluorene and Its Homomorph 2-Fluoro-7-nitrofluorene.** *Liebigs Ann.* 1995, 241–252.

CATALÁN, J.; DÍAZ, C.; LÓPEZ, V.; PÉREZ, P.; PAZ, J.L.G.; RODRÍGUEZ, J.G. **A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-nitroindoline.** *Liebigs Ann.* 1996, 1785–1794.

CATALÁN, J.; DÍAZ, C. **A Generalized Solvent Acidity Scale: The Solvatochromism of o-tert-Butylstilbazolium Betaine Dye and Its Homomorph o,o'-Di-tert-butylstilbazolium Betaine Dye.** *Liebigs Ann. Recueil*, 1997, 1941–194.

CHAKRABORTY, I.; CARRINGTON, S.J.; MASCHARAK, P.K. **Design Strategies To Improve the Sensitivity of Photoactive Metal Carbonyl Complexes (photoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to Biological Targets.** *Acc. Chem. Res.* 2014, v. 47, p. 2603–2611.

COHN, J.N.; MACINNES, G.T.; SHEPHERD, A.M. **Direct-acting vasodilators.** *The Journal of Clinical Hypertension*, 9, 690–692, 2011.

COTTON, F. A.; NORMAN, J. G. **Structural characterization of a basic trinuclear ruthenium acetate.** *Inorganica Chimica Acta.* 6, 3, 411–419, 1972.

CRUTCHLEY, R.J.; KRESS, N.; LEVER, A.B.P. **Protonation equilibria in excited-state tris(bipyrazine)ruthenium(II).** *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105 (5), pp 1170–1178

FANTACCI, S.; de ANGELIS, F.; SELLONI, A. **Absorption Spectrum and Solvatochromism of the [Ru(4,4'-COOH-2,2'-bpy)₂(NCS)₂] Molecular Dye by Time Dependent Density Functional Theory.** *Journal of American Chemical Society*, 125, 4381-4387, 2003.

FELD, D.J.; HSU, H.; ECKERMANN, A.L.; MEADE, T.J. **Hydroxo-Bridged Dimers of Oxo-Centered Ruthenium(III) Triangle: Synthesis and Spectroscopic and Theoretical Investigations.** *Langmuir*, 28, 939-949, 2012.

FORD, P. C.; RUDD, P.D.; GAUNDER, R.; TAUBE, H. **Synthesis and properties of pentaamminepyridineruthenium(II) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90 (5), pp 1187–1194.

FORD, P.C.; LAVERMAN, E. **Reaction Mechanisms Relevant to the Formation of Iron and Ruthenium Nitric Oxide Complexes.** *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 391, 2005.

FORMIGA, A.L.B.; NOGUEIRA, A.F.; ARAKI, K.; TOMA, H.E. **Contrasting photoelectrochemical behaviour of two isomeric supramolecular dyes based on meso-tetra(pyridyl)porphyrin incorporating four (μ₃-oxo)- triruthenium(III) clusters.** *New J. Chem.*, 2008, 32, 1167-1174.

FRANKEL, L.S.; LANGFORD, C.H.; STENGLE, T.R. **Nuclear magnetic resonance techniques for the study of preferential solvation and the thermodynamics of preferential solvation.** *J. Phys. Chem.*, 1970, 74 (6), pp 1376–1381.

FURTADO, L.F.O.; ALEXIOU, A.D.P.; GONÇALVES, L.; TOMA, H.E.; ARAKI, K. **TiO₂-Based Light-Driven XOR/INH Logic Gates.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3143–3146.

GASPARI, S.A.P, **Considerações sobre a liberação fotoquímica de óxido nítrico, sensibilizada por corantes, a partir de um nitrosilo de rutênio,** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2013.

GLOVER, S.D.; GOELTZ, J.C.; LEAR, B.J.; KUBIAK, C.P. **Inter- or intramolecular electron transfer between triruthenium clusters: we'll cross that bridge when we come to it.** *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 331-345, 2010.

GOLCHOBIAN, H.; REZAEI, E. **Synthesis, characterization and solvatochromism studies of two new mixed-chelate copper(II) complexes containing β-ketoamine and diamine ligands.** *Polyhedron*, 55, 2013, 162-168.

GRIFFITHS, T.R.; PUGH, D.C. **Correlations among solvent polarity scales, dielectric constant and dipole moment, and a means to reliable predictions of polarity scale values from current data.** *Coordination Chemistry Reviews*, 29 (1979) 129-211.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. **A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu.** *J. Chem. Phys.* 2010, 132 (15), 154104.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L.J. **Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory.** *J. Comp. Chem.* 2011, 32 (7), 1456–1465.

HEINEMANN, S.H.; HOSHI, T.; WESTERHAUSEN, M.; SCHILLER, A. **Carbon monoxide – physiology, detection and controlled release.** *ChemComm* 2014, v.50, p.3644-3660.

HENDERSON, J.; KUBIAK, C. P. **Photoinduced mixed valency in zinc porphyrin dimer of triruthenium cluster dyads.** *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 20, p. 11298–11306, 2014.

HOHENBERG, P., KOHN, W. **Inhomogeneous Electron Gas.** *Phys. Rev.* 1964, 136 (3B), B864–B871.

INATOMI, A., ABE, M., HISAEDA, Y. **Carboxylato-Modified New Oxo-Centred Triruthenium Cluster Compounds with CO and Solvent Ligands: The X-ray Structure of [Ru₃O(C₂H₅CO₂)₆(CO)(THF)₂].** *European Journal of Inorganic Chemistry*, 4830-4836, 2009.

IUPAC, Pure and Applied Chemistry - **Glossary of terms used in photochemistry**, 68 2223-2286, 1996.

JIANG, X. CHEN, L.; WANG, X.; LONG, L.; XIAO, Z.; LIU, X. **Photoinduced Carbon Monoxide Release from Half-Sandwich Iron(II) Carbonyl Complexes by Visible Irradiation: Kinetic Analysis and Mechanistic Investigation.** *Chemistry - A European Journal*, 2015, v.21, p.13065 -13072.

KAMLET, M.J.; TAFT, R.W. **The Solvatochromic Comparison Method. I. The β scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98 (2), pp 377–383.

KENNEDY, S.R.; GOVAL, P.; KOZAR, M.N.; YENNAWAR, H.P.; HAMMES, S.S.; LEAR, B.J. **Effect of Protonation upon Electronic Coupling in the Mixed Valence and Mixed Protonated Complex, [Ni(2,3-pyrazinedithiol)₂].** *Inorg Chem.* 2016 Feb 15;55(4):1433-45.

KOHN, W., SHAM, L.J. **Self – Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** *J. Phys. Rev.* 1965, 140 (4A), A1133.

KOHN, W. **Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals.** *Rev. Mod. Phys.* 1999, 71 (5), 1253–1266.

KÖNIG, B. **Chemical Photocatalysis.** Alemanha: De Gruiter, 2013.386 p.

KOSHIYAMA, T.; SHIRAI, M.; HIKAGE, T.; TABE, H.; TANAKA, K.; KITAGAWA, S.; UENO, T. **Post-crystal engineering of zinc-substituted myoglobin to construct a long-lived photoinduced charge-separation system.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 21, p. 4849–4852, 2011.

LAIDLAW, W.M.; DENNING, R.G. **Synthesis and characterisation of cyanide-bridged heterobinuclear mixed-valence compounds based on cyclopentadienylorganophosphine-ruthenium(II) and -osmium(II) cyano and pentaammine-ruthenium(III) and -osmium(III) moieties.***J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994,0, 1987-1994

LANDIS,R.F.; YASDANI, M.; CRERAN, B.; YU,X.; NANDWANA, V.; COOKE, G.; ROTELLO, V.M. **Solvatochromic probes for detecting hydrogen-bond-donating solvents.** *Chem. Commun.*, 2014, v.50, p.4579—4581.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density.** *Phys. Rev. B*1988, 37 (2), 785–789.

MARHENKE, J ; TREVINO, K.; WORKS, C. **The Chemistry, Biology and Design of Photochemical CO Releasing Molecules and the Efforts to Detect CO for Biological Applications,** *Coordination Chemistry Reviews*, 2015.

MATSUSE, R.; ABE, M.; TOMIYASU, Y.; INATOMI, A.; YONEMURA, H.; YAMADA, S.; HISAEDA, Y. **Metallopolymer Films Exhibiting Three-Color Electrochromism in the UV/Vis and Near-IR Region: Remarkable Utility of Trimetallic Clusters Bearing Thienyl Pendants and Their Mixed-Valent Charge Transfer Transitions.** *J. Inorg Organomet Polym*, 23, 136–146, 2013.

MESSLER, G.L.; TARR, D.A. **Inorganic Chemistry.** Pearson. 3 ed., 1991, p.136.

MOND, A. W. **The acetates of ruthenium.** *Journal of the Chemical Society*, n. 0, p. 1247–1249, 1930

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI, M.T. **Handbook of Photochemistry.** Terceira Edição. CRC Press – Taylor & Francis Group. 2006. Cap. 12. p. 601.

MOREIRA, M.B.; SILVA, C.F.; PESCI,R.B.; DEFLON, V.M.; NIKOLAOU, S. **Revisiting oxo-centered carbonyl-triruthenium clusters: investigating CO photorelease and some spectroscopic and electrochemical correlations.** *Dalton Trans.*, 2016.25;45(42):16799-16809.

MOTTERLINI,R.;OTERBBEIN,L,E. **The therapeutic potential of carbon monoxide.***Nature Reviews Drug Discovery*. Set. 2010, p.728.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compunds.**5th ed. John Wiley & Sons INC, 1997.

NEESE, F. **The ORCA program system.***Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*2012,2(1), 73–78.

NIESEL, J.; PINTO, A.; N'DONGO, H.W.P.; MERZ, K.; OTT, I.; GUST, R.; SCHATZSCHNEIDER, U. **Photoinduced CO release, cellular uptake and cytotoxicity of a tris(pyrazolyl)methane (tpm) manganese tricarbonyl complex.** *Chem. Commun.*, 2008, p.1798–1800.

NIKOLAOU, S. **Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares baseadas em Cluster Trinucleares e Complexos Poliimínicos de Rutênio: unidades de montagem em Química Supramolecular.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2002.

NIKOLAOU, S.; SILVA, C.F.N. **CONSIDERAÇÕES SOBRE TEXTOS QUE TRATAM DO DESENVOLVIMENTO DE METALOFÁRMACOS DE RUTÊNIO.** QUIMICA NOVA, v. 00, p. 1-6, 2018.

NOVAKI, L.P.; SEOU, O.A. **Solvatochromism in Alcohol-Water Mixtures: Effects of the Molecular Structure of the Probe.** *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101, IOS -113 (1997) No. 1.

PAI, S.; HAFFTLANG, M.; ATONGO, G.; NAGEL, C.; NIESEL, J.; BOTOY, S.; SCHMALZ, H.G.; YARD, B.; SXHATZSCHNEIDER, U. **New modular manganese(I) tricarbonyl complexes as PhotoCORMs: in vitro detection of photoinduced carbon monoxide release using COP-1 as a fluorogenic switch-on probe.** *Dalton Trans.*, 2014, v.43, p.8664- 8678.

PERDEW, J.P. **Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogenous electron gas.** *Phys. Rev. B* 1986, 33 (12), 8822–8824.

PFEIFFER, H.; ROIAS, A.; NIESEL, J.; SCHATZSCHNEIDER, U. **Sonogashira and “Click” reactions for the N-terminal and side-chain functionalization of peptides with [Mn(CO)3(tpm)]⁺-based CO releasing molecules (tpm = tris(pyrazolyl)methane).** *Dalton Trans.*, 2009, p.4292–4298.

POPOVA, M.; SOBOLEVA, T.; ARIF, A.M.; BARREAU, L.M. **Properties of a flavonol-based photoCORM in aqueous buffered solutions: influence of metal ions, surfactants and proteins on visible light-induced CO release.** *RSC Adv.*, 2017, 7, 21997-22007.

PORTER, G. B. **Introduction to inorganic photochemistry.** *Journal of the Chemical Education*, v. 60, p. 785-790, 1983.

POSSATO, B.; DEFLON, V.M.; NAAL, Z.; FORMIGA, A.L.B.; NIKOLAOU, S. **An extended π -system and enhanced electronic delocalization on symmetric [Ru₃O(CH₃COO)₆(L)₃]ⁿ complexes combined with azanaphthalene ligands.** *Dalton Trans.*, 2017, 46, 7926-7938.

POWELL, G.; RICHENS, D. T.; BINO, A. **The nature of μ_3 -oxohexakis (μ -acetato) triaquatruthenium cationic complexes isolated from aqueous perchloric acid. Crystal and molecular structure of [Ru₃O(O₃CCH₃)₆(OH₂)₃](ClO₄).2H₂O.** *Inorganica chimica acta*, v. 232, n. 1-2, p. 167-170, 1995.

Pure & Appl. Chem., Vol. 61, No. 2, pp. 187-210, 1989.

REICHARDT, C. **Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators.** *Chem. Rev.* 1994, v.94, p. 2319-2358.

REICHARDT, C.; WELTON, T.; **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010, pp 448.

REISSE, J. et al. **HETEROCYCLES AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS.** *Bull. SOC. Chim. Belg.* vol.92/no 9/1983.

RIMMER, R.D.; PIERRI, A.E.; FORD.P.C. **Photochemically activated carbon monoxide release for biological targets.Toward developing air-stable photoCORMs labilized by visible light.***Coordination Chemistry Reviews* 256 (2012) 1509–1519.

RUGGI, A.; ZOBI, F.**Quantum-CORMs: quantum dot sensitized CO releasing molecules.** *Dalton Trans.*, 2015, v.44, p.10928–10931.

SALM, H.; LARSEN, C.B.; McLAY, J.R.W.; HUFF, G.S.; GORDON, K.C. **Effects of protonation on the optical and photophysical properties of $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dppz-TAA})$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz-TAA})]^{2+}$.***Inorganica Chimica Acta* , V 428, 2015, Pages 1-7
SASAKI, Y.; NAGASAWA, A.; YAMAMOTO, A.T.; ITO, T. **Substitution of methanol-d, for the coordinated water in the trinuclear complexes, $[\text{M}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O}_3)]^+$ ($\text{M}_3 = \text{Ru}, \text{Rh}_3$ or Ru_2Rh) in methanol-d.***Chem. Lett.* 69, 1993.

SILVA, C.F.N. **Investigação comparativa da liberação controlada de CO e NO por carboxilatos trinucleares de rutênio contendo ligantes π -receptor e σ -doador.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto , 2015.

SIMA,J.; MAKÁNOVÁ, J. **Photochemistry of Iron(III) complexes.** *Coordination Chemistry Reviews*, 160 (1997)161-189.

SPENCER, A.; WILKINSON, G. **μ -Oxo-triruthenium carboxylate complexes.** *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 14, 1570, 1972.

SPENCER, A.; WILKINSON, G. **Reactions of μ - oxo-triruthenium Carboxylates with π -Acid Ligands.** *J.C.S. Dalton*, 1974, 786-792.

TAUCHMAN, J.; PAUL, L.E.H.; FURRER, J.; THERRIEN, B.; FINK, G.S. **Cationic triruthenium(III) oxo complexes of the type $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6\text{L}_3]^+$ containing imidazole, pyrazole, thiazole and oxazole ligands: Synthesis, molecular structure, and cytotoxicity.***Inorganica Chimica Acta*, v. 423, p. 16–20, 2014.

TOMA, H. E.; TAKASUGI, M. S. **Spectroscopic Studies On Preferential And Asymmetric Solvation In Substituted Cyanoiron Complexes.***JOURNAL OF SOLUTION CHEMISTRY.*, v. 12, n.1, p. 547-561, 1983.

TOMA, HENRIQUE E.; CUNHA, C. J.; CIPRIANO, C. **Redox Potentials of Trinuclear μ -oxo Ruthenium Acetate Clusters with Ligands.***Inorganica Chimica Acta.* 154, 63–66, 1988.

- TOMA, H.E. ARAKI, K.; ALEXIOU, A.D.P.; NIKOLAOU, S.; DOVIDAUSKAS, S. **Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters.** *Coordination Chemistry Reviews* 219–221 (2001) 187–234.
- TOMA, H. E., ALEXIOU, A. D. P., DOVIDAUSKAS. **Extended Electronic Interactions in a Triangular μ -Oxotruthenium Acetate Cluster Containing Nitric Oxide.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3010-3017, 2002.
- TOMA, S. H., SANTOS, J. J., NIKOLAOU, S., ARAKI, K., TOMA, H.E. **Direct assembly of a metallodendrimer encompassing seven triruthenium clusters units.** *Inorganica Chimica Acta*, 390 , 148-153, 2012.
- TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. **Quantum Mechanical Continuum Solvation Models.** *Chem. Rev.* 2005, 105 (8), 2999–3094.
- VOSCO, S.H., WILK, L., NUSAIR, M. **Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.** *J. Phys.* 1980, 58 (8), 1200–1211.
- WÄCHTLER, M.; MAIURI, M.; BRIDA, D.; POPP, J.; RAU, S.; CERRULO, G.; DIERZEK, B. **Utilizing Ancillary Ligands to Optimize the Photophysical Properties of 4H-Imidazole Ruthenium Dyes.** *ChemPhysChem*. 2013 Sep 16; 14(13):2973-83
- WANG, D.; VIENNOIS, E.; JI, K.; DAMERA, K.; DRAGANOV, A.; ZHENG, Y.; DAI, C.; MERLIN, D.; WANG, B. **A click-and-release approach to CO prodrugs.** *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, p. 15890- 15893.
- WATANABE, W.F. **Complexos de Óxido Nítrico com trans-tetraamino(trans-1,2-bis(4-piridil)etileno)rutênio e espécies correlatas.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2007.
- WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. **Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7 (18), 3297–3305.
- WEIGEND, F. **Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8 (9), 1057-1065.
- WEISSMAN, A.; AMIR, D.; ELIAS, Y.; PINKAS, I.; MATHIAS, J.L.; BENISVY, L.; SALOMON, A. **Bio-inspired Photocatalytic Ruthenium Complexes: Synthesis, Optical Properties, and Solvatochromic Effect.** *ChemPhysChem* 2018, 19, 220 – 226.
- WRIGHT, M.A.; WRIGHT, J.A. **PhotoCORMs: CO release moves into the visible.** *Dalton Trans.*, 2016, v. 45, p. 6801–6811.
- WYPYCH, G. **Handbook of Solvents.** William Andrew Publishing, 2001.
- YAN, J. et al. **Development of a colorimetric and NIR fluorescent dual probe for carbon monoxide.** *RSC Adv.*, 2016, v. 6, p. 65373–65376.
- YIP, J.H.K., SUWARNO, VITTAL, J.J. **Syntheses and Electronic Spectroscopy of [PtL(L')][ClO₄] Complexes (HL = 6-Phenyl-2,2'-bipyridine; L' = Pyridine, 4-**

Aminopyridine, 2-Aminopyridine, and 2,6-Diaminopyridine). *Inorg. Chem.* 2000, 39, 3537-3543.

ZHANG, H., SASAKI, Y., ZHANG, Y., YE, S., OSAWA, S., ABE, M., UOSAKI, K. **Synthesis and Properties of the Cyano Complex of Oxo-Centered Triruthenium Core [Ru₃(μ₃-O)(μ-CH₃COO)₆(pyridine)₂(CN)].***Inorg. Chem.*, 53, 1288–1294, 2014.

ZOU, W.; YE, S.; ABE, M.; NISHIDA, T.; UOSAKI, K.; OSAWA, M.; SASAKI, Y. **Oxidation States and CO Ligand Exchange Kinetics in a Self-Assembled Monolayer of a Triruthenium Cluster Studied by In Situ Infrared Spectroscopy.***Chem. Eur. J.* 2005, 11, 5040 – 5054.