UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE
RIBEIRÃO PRETO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOUGLAS BRAZ GONÇALVES MATEUS

***N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida e sua combinação com um cluster trinuclear de rutênio:
síntese, caracterização e investigação espectroscópica**

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

2020

DOUGLAS BRAZ GONÇALVES MATEUS

***N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida e sua combinação com um cluster trinuclear de rutênio:
síntese, caracterização e investigação espectroscópica**

Versão original

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**.

Orientador: Profa. Dra. Sofia Nikolaou

Ribeirão Preto

2020

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

Mateus, Douglas Braz Gonçalves

Complexos trinucleares de rutênio associados a 1,8-naftalimidaz
– síntese, caracterização e estudo de agregação em solução. Ribeirão
Preto, 2020.

125 p. : il. ; 30cm

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

Orientadora: Nikolaou, Sofia.

1. Química de coordenação. 2. Clusters trinucleares de rutênio. 3. 1,8-
Naftalimidaz. 4. Agregação em solução.

Dissertação de autoria de Douglas Braz Gonçalves Mateus, sob o título "**N-(4-piridil)-1,8-naftalimida e sua combinação com um cluster trinuclear de rutênio: síntese, caracterização e investigação espectroscópica**", apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-graduação em Química, na área de concentração Química Inorgânica, aprovada em ____ de ____ de _____ pela comissão julgadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Presidente

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

*Dedico este trabalho aos meus pais, Antônio e Marli, a minha avó Joana e a minha irmã
Fernanda, por investirem em mim o bem mais valioso do mundo, que faz todo o propósito da
vida valer a pena: o amor.*

Agradecimentos

Em um período de grande desmonte da educação e desvalorização dos Professores, dedico este meu primeiro agradecimento a todos os professores que participaram da minha formação, desde o jardim até o presente momento. Agradeço por todo conhecimento a mim transmitido, e por me mostrarem não só o quanto é prazeroso aprender, mas também o quão amável é a tarefa de compartilhar o conhecimento com o próximo.

Um agradecimento mais que especial a minha orientadora, Prof^a Sofia Nikolaou: um grande exemplo de Mulher, Professora, Pesquisadora, Orientadora e Amiga. É incrível como você é capaz de desempenhar com maestria todos esses papéis. Não consigo resumir em palavras o quão grato, orgulhoso e honrado eu me sinto por ter a oportunidade de trilhar o caminho da ciência ao seu lado, tendo como horizonte um dos melhores exemplos que eu já encontrei. Na ausência dessas palavras, um obrigado nunca teve uma carga de significado tão intensa. Obrigado!

A toda minha família, em especial a minha mãe Marli, meu pai Antônio, minha avó Joana, minha irmã Fernanda e meu cunhado Gustavo por todo o amor, suporte e confiança em mim investidos. Obrigado por me acompanharem por todas as etapas desta longa caminhada, por me motivarem e me acolherem nos bons e maus momentos. Vocês são o motivo de eu sempre seguir em frente!

Ao meu companheiro, Luiz Gustavo, por todo amor, carinho, compreensão e apoio ao longo de toda a duração do mestrado. Obrigado por ser meu porto seguro, por me ouvir e por compartilhar suas experiências de pós-graduação, não me deixando desanimar no meio do caminho.

Aos meus amigos de LABiQSC², em ordem alfabética, Amanda, Ana Paula, Bruno F./V., Camila, Carol, Dayane, Felipe, Gabriel, Gaby, Ingrid, Israel, Luís Guilherme, Natacha, Natália, Nicolle, Pedrinho (Gandhi), Pedro (Dengoso), Renato (Curupira), Renato P. e Sâmya, pela companhia, discussões – científicas ou não, momentos de descontração, cafés, por comemorar junto nos sucessos, e por não me permitirem desanimar nos insucessos da vida de laboratório. Vocês constituem uma peça importante na minha vida, e certamente este trabalho só se tornou realidade graças à contribuição de todos vocês. Sinto-me extremamente orgulhoso de integrar um grupo de pesquisa com pessoas tão incríveis como vocês.

À Dra. Ana Paula pela dedicação e esmero com que realizou a metodologia computacional, contribuindo muito positivamente para o trabalho. E também pela paciência e didática ímpar na hora relatar e discutir os resultados.

Ao Prof. Giuliano Clososki e todo seu grupo de pesquisa, por não só ceder a estrutura de seu laboratório, como também participarem ativamente nas etapas de síntese orgânica, compartilhando todo seu *expertise* na área conosco.

Aos técnicos do departamento, em especial à Dra. Ivana Borin e ao Me. Vinicius Palaretti pela dedicação, extrema cautela e constante contribuição ao nosso grupo de pesquisa. Vocês são profissionais incríveis os quais todo mundo deveria ter como exemplo a ser seguido. A atuação de vocês é imprescindível para o andamento da ciência no nosso departamento, e não posso agradecer o suficiente por todo o empenho de vocês.

Aos Profs. Drs. Grégoire Demets e Ana Paula Ramos pela enorme contribuição feita ao trabalho no exame de qualificação, e também por manterem a porta de seus laboratórios sempre aberta para a execução do trabalho.

Aos Profs. Drs. Rogéria Rocha e José Carlos Toledo pela supervisão nas monitorias de Química Inorgânica. Obrigado pela contribuição, não só de conteúdo, mas também de experiência didática, permitindo-me acompanhar de perto o processo de ensino. Guardarei comigo muitos ensinamentos que vocês me proporcionaram.

A todos os amigos que juntei durante minha jornada de formação em Química: amigos de turma, alunos de monitoria, amigos de outros grupos de pesquisa, aos meus amigos de café da manhã, meus parceiros de PET, aos amigos que obtive através do muay thai e amigos com quem convivi. Todos vocês são, certamente, um dos maiores presentes que a vida acadêmica me trouxe. Agradeço por estarem sempre presentes, constantemente me apoiando, ensinando, descontraindo-me e tornando a levada da vida acadêmica, muitas vezes tempestuosa, mais agradável.

Ao Departamento de Química da FFCLRP, seu corpo docente e seus funcionários e também à seção de pós-graduação da FFCLRP, por toda a dedicação e diligência ao atender nossas dúvidas e solicitações.

Às agências de fomento, CAPES, CNPq e FAPESP, pela bolsa concedida e por todo o financiamento da pesquisa.

E, por fim, ao leitor, que ao ler esta dissertação faz com que meu papel como cientista tenha sido cumprido.

*“Man, he took his time in the sun
Had a dream to understand
A single grain of sand
He gave birth to poetry
But one day'll cease to be
Greet the last light of the library”*

(The greatest show on Earth – Nightwish)

Resumo

MATEUS, Douglas Braz Gonçalves. ***N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida e sua combinação com um cluster trinuclear de rutênio: síntese, caracterização e investigação espectroscópica**. 2020. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2020.

Este estudo apresenta a síntese, purificação e caracterização estrutural do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida e do complexo trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$. Aprofundou-se a atribuição de bandas no espectro eletrônico de absorção para todas as espécies a partir da utilização de metodologia computacional, a partir de simulação de espectros a partir de TD-DFT e visualização das transições em termos dos orbitais naturais de transição envolvidos. Investigações acerca da ocorrência de solvatocromismo para a banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida (NI-py) mostraram que esta banda apresenta dependência com a polaridade de solvente medida em termos de $E_T(30)$ (parâmetro espectroscópico empírico de polaridade de solvente), e aponta que há uma distinção no comportamento entre os meios próticos e apróticos. Em termos do parâmetro empregado, detectou-se um solvatocromismo positivo para o ligante NI-py nestes ensaios de espectroscopia eletrônica de absorção. O mesmo comportamento solvatocrômico foi verificado em banda observada no espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$, banda esta atribuída à sobreposição das transições de transferência de carga cluster-ligante e intraligante da NI-py coordenada. Também se estudou o fenômeno de agregação tanto em sólido como em solução para o ligante não coordenado.

Palavras-chave: Química de coordenação. 1,8-Naftalimida. Acetato trinuclear de rutênio. Agregação em solução. Empilhamento π .

Abstract

MATEUS, Douglas Braz Gonçalves. ***N*-(4-pyridyl)-1,8-naphthalimide and its combination with a trinuclear ruthenium cluster**: synthesis, characterization and spectroscopic investigation. 2020. 125 p. Dissertation (Master of Science) – Faculty of Philosophy, Sciences and Letters at Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2020.

This study presents the synthesis, purification and structural characterization of the *N*-(4-pyridyl)-1,8-naphthalimide (NI-py) and the trinuclear ruthenium complex $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$. Through application of computational methods, the band attribution of the absorption electronic spectra of all species were further studied by means of time-dependent DFT spectra simulations and visualization of transitions in terms of the Natural Transition Orbitals involved. Investigation of solvatochromism for the $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption band of the *N*-(4-pyridyl)-1,8-naphthalimide ligand has shown dependence on the solvent polarity, measured in terms of the $E_T(30)$ parameter, with different behaviors being detected for protic and aprotic solvents. In terms of $E_T(30)$, a positive solvatochromism was detected for the NI-py ligand absorption band. The same solvatochromic behavior was observed for a band in the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ complex – the band attributed to the overlap of the coordinated NI-py intraligand and the cluster to ligand charge transfer band. Also, the assembly of aggregates in both solution and solid phase was studied for the non-coordinated ligand.

Keywords: Coordination chemistry. 1,8-naphthalimide. Trinuclear ruthenium acetate. Aggregates in solution. π stacking.

Lista de figuras

Figura 1 - Estrutura genérica de um cluster trinuclear de rutênio com ponte μ_3 -oxo	26
Figura 2 - Estrutura genérica de uma 1,8-naftalimida e a respectiva enumeração recomendada pela IUPAC.....	28
Figura 3 - Esquematização da estrutura molecular do DNA, evidenciando as forças intermoleculares que estabilizam sua estrutura	30
Figura 4 - (a) Variação do espectro eletrônico de absorção no UV-vis da acridina laranja com o aumento gradativo da concentração (b) espectros individuais das 12 espécies em solução propostas, obtidos a partir de deconvolução espectral dos espectros de absorção apresentados em (a)	38
Figura 5 - Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando todos os processos fotofísicos que podem ocorrer para um estado excitado	39
Figura 6 - Exemplificação da regra do espelho através de um diagrama de níveis energéticos representando os processos de absorção e emissão, e à direita, a visualização destes fenômenos no espectro eletrônico de absorção no UV-vis.....	42
Figura 7 – Espectros eletrônicos de absorção (curvas tracejadas) e de emissão (curvas de linha contínua) para dois corantes da classe dos boro-dipirrometenos, em acetonitrila (curvas em vermelho) e mistura acetonitrila:água 1:99 (v/v – curvas em azul) (Insets: fotografia das cubetas contendo soluções dos corantes em (A) acetonitrila (B) mistura acetonitrila:água 1:99 (v/v) – sob irradiação de luz ultravioleta – $\lambda = 365$ nm).....	43
Figura 8 - Espectros de ^1H RMN para três diferentes corantes triarilmetanos, em crescentes concentrações, evidenciando a ocorrência de formação de agregados em solução para os corantes <i>Light Green SF Yellowish</i> e <i>Acid violet 49</i> , enquanto o mesmo efeito parece não ocorrer para o corante <i>Patent Blue</i>	46
Figura 9 – (A) Espectros de ^1H RMN do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}$ conforme aumento da concentração do complexo (de cima para baixo) (B) $\Delta\delta$ para os sinais de biq coordenadas (esquerda) e não coordenada (direita)	47

Figura 10 - Representação dos orbitais n e π^* em uma molécula de piridina, evidenciando a diferença na distribuição espacial dos orbitais ao longo da molécula.....	49
Figura 11 - Estrutura do corante piridínio <i>N</i> -fenolato betaína, sonda de referência do parâmetro $E_T(30)$	51
Figura 12 - Esquema da síntese do ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida.....	61
Figura 13 - Esquema de síntese do cluster-mãe. As cores das representações dos complexos inorgânicos remetem às colorações dos sólidos obtidos	62
Figura 14 - Esquema de síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$. As cores utilizadas para representar os complexos inorgânicos correspondem à coloração dos respectivos complexos em estado sólido.	63
Figura 15 – Voltametria cíclica do complexo trisNI^+ registrado em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), utilizando-se eletrodo de FTO como eletrodo de trabalho.....	64
Figura 16 - Espectro de ESI-MS para o ligante NI-py, com a atribuição dos principais picos observados	66
Figura 17 - Espectro de FTIR da <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida em pastilha de KBr. As principais bandas estão destacadas na figura (em cm^{-1}).....	67
Figura 18 - Espectro de ^1H -RMN do ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida em clorofórmio deuterado (concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).....	69
Figura 19 - Espectros de RMN ^{13}C com próton desacoplado (em azul) e DEPT 135 (em vermelho) e atribuição de sinais para o ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida (solução em clorofórmio, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	70
Figura 20 - Espectro de COSY da <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida em CDCl_3 em concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 21 – Diagrama ORTEP obtido através da interpretação dos difratogramas de raios X de monocristal obtidos da NI-py	72
Figura 22 – Célula unitária da NI-py obtida por difração de raios X de monocristal	73

Figura 23 - Espectro de massas com ionização por eletronspray, e padrão de fragmentação obtido por CID para o complexo tris-NI ⁺ , com as atribuições dos picos; Inset: ampliação do pico correspondente ao íon molecular e sua distribuição isotópica (o sombreado cinza refere-se ao padrão isotópico calculado para o fragmento proposto	75
Figura 24 - Espectro de FTIR do complexo trisNI ⁺ em pastilha de KBr (a) faixa de aquisição completa (b) recorte entre 1900 e 500 cm ⁻¹ . As principais bandas estão destacadas na figura (em cm ⁻¹)	77
Figura 25 - Espectro de ¹ H RMN do complexo [Ru ₃ O(AcO) ₆ (NI-py) ₃]PF ₆ em acetonitrila deuterada (d ₃), em concentração de 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	80
Figura 26 - Espectro de COSY para o complexo [Ru ₃ O(AcO) ₆ (NI-py) ₃]PF ₆ em acetonitrila deuterada (d ₃), em concentração 1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	81
Figura 27 - Espectro eletrônico de absorção no UV-vis qualitativo para o ligante NI-py em clorofórmio e as atribuições das bandas observadas	82
Figura 28 - (A) Estrutura da NI-py otimizada no nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP, com o ângulo diedro entre o cerne naftalênico e o anel piridínico (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para o ligante NI-py, calculado via TD-DFT (C) NTOs envolvidos nas duas principais transições observadas – S26 e S4 – com os respectivos pesos para a transição.....	83
Figura 29 - Espectro eletrônico de absorção no UV-vis qualitativo para o cluster Mãe em metanol e as atribuições das bandas observadas	85
Figura 30 - (A) Estrutura do cluster mãe otimizada no nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para o cluster mãe, calculado via TD-DFT (C) NTOs envolvidos nas duas principais transições observadas, com os devidos pesos na resultante calculada	86
Figura 31 - Espectro eletrônico de absorção no UV-vis para o complexo trisNI ⁺ em acetonitrila, as atribuições das bandas observadas e os valores dos coeficientes de absortividade molar	88

Figura 32 - (A) Estrutura do cluster trisNI^+ otimizada no nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para o cluster trisNI^+ , calculado via TD-DFT (C) NTOs envolvidos nas duas principais transições observadas, com os respectivos pesos	89
Figura 33 - Espectros eletrônicos de absorção no UV-vis em acetonitrila do cluster com três moléculas de NI-py coordenadas em sua forma oxidada e reduzida, e a atribuição das bandas observadas para o complexo trisNI^0	90
Figura 34 – Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para o ligante NI-py em diferentes solventes, a uma concentração da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	92
Figura 35 - Correlação entre a energia do máximo de absorção da NI-py em vários solventes <i>versus</i> o parâmetro empírico de polaridade de solvente $E_T(30)$, com o ajuste linear e o coeficiente r de Pearson apresentados	93
Figura 36 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para o complexo trisNI^+ em diferentes solventes, a uma concentração da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	95
Figura 37 - Correlação entre a energia do máximo de absorção do complexo trisNI^+ em vários solventes <i>versus</i> o parâmetro empírico de polaridade de solvente $E_T(30)$, com o ajuste linear e o coeficiente r^2	96
Figura 38 - Espectros de ^1H RMN do ligante NI-py em clorofórmio deuterado na ausência (espectro vermelho) e presença de ácido tricloroacético (espectro azul), ambos registrados a partir de soluções $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	98
Figura 39 - Espectro de NOESY para a NI-py, registrada em solução em CDCl_3 em uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	100
Figura 40 - Espectros de emissão da NI-py a uma concentração de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em misturas de solvente água/acetonitrila em diferentes proporções – <i>Inset</i> : correlação da área da banda <i>versus</i> fração molar de água na mistura de solvente. Condições de aquisição: fenda de emissão = 3 nm, fenda de excitação = 5 nm	101
Figura 41 - Soluções de NI-py a uma concentração fixa de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em misturas binárias de solvente acetonitrila:água com conteúdo crescente de água, sob exposição a luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$)	102

Figura 42 - Configurações exploradas para os dímeros de NI em cada solvente (H ₂ O e ACN), e os nomes atribuídos a cada uma	103
Figura 43 - Espectros eletrônicos de absorção no UV-vis para o ligante NI-py em crescentes concentrações em (A) acetonitrila (B) etanol (<i>inset</i> : correlação do máximo de banda versus concentração, mostrando linearidade na faixa estudada).....	107
Figura 44 – Exemplo de cálculo do ΔG de solvatação para a estrutura dimérica mais estável	108

Lista de tabelas

Tabela 1 - Principais tipos de interações intermoleculares e comparação entre suas forças	31
Tabela 2 - Dados de análise elementar CHN para o ligante naftalimida e comparação com os valores teóricos esperados	65
Tabela 3 - Atribuição das bandas presentes no espectro de FTIR da <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida. O indicador “s” informa que a banda é de grande intensidade, enquanto “w” que é de pequena intensidade	67
Tabela 4 - Atribuição dos sinais de ^1H RMN do ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida.....	69
Tabela 5 - Atribuição do espectro de massas para o complexo trisNI^+	76
Tabela 6 - Atribuição das bandas presentes no espectro de FTIR do cluster trisNI^+ . O indicador “s” informa que a banda é de grande intensidade, enquanto “w” que é de pequena intensidade.....	77
Tabela 7 - Comparação dos sinais de ^1H -RMN dos sinais naftalimídicos no ligante livre e no complexo trissubstituído.....	79
Tabela 8 - Máximos de banda de absorção da NI-py nos diversos solventes empregados para estudo de solvatocromismo	92
Tabela 9 - Máximos de banda de absorção do complexo trisNI^+ nos diversos solventes utilizados para estudo de solvatocromismo	95
Tabela 10 - Otimização de geometria de dímeros de NI-py, levando em consideração os solventes água e acetonitrila	104
Tabela 11 - Energias livre de Gibbs de cada geometria de dímero $(\text{NI-py})_2$ otimizada, relativas à configuração mais estável.....	106
Tabela 12 - Energias livres de Gibbs de dimerização para todas as geometrias estudadas, em água e acetonitrila (utilizou-se cor azul para destacar os casos nos quais a dimerização é termodinamicamente favorável e vermelho nos casos desfavoráveis)	109

Lista de abreviaturas e siglas

Ac	Acetil
ACN	Acetonitrila
AIEE	“ <i>Aggregation Induced Emission Enhancement</i> ” – Do inglês, intensificação de emissão induzida por agregação
biq	2,2’-biquinolina
CID	“ <i>Collision Induced Dissociation</i> ” – Do inglês, dissociação induzida por colisão
COSY	“ <i>Correlation Spectroscopy</i> ” – Do inglês, espectroscopia de correlação
DCM	Diclorometano
DCE	1,2-dicloroetano
DEPT	“ <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i> ” – Do inglês, “Melhoria sem distorção por transferência de polarização”.
DFT	“ <i>Density functional theory</i> ” – Do inglês, teoria do funcional de densidade
DMSO	Dimetilsulfóxido
DOM	Diagrama de orbitais moleculares
DSSC	“ <i>Dye-sensitized solar cell</i> ” – Do inglês, “celula solar sensibilizada por corante”
DRX	Difração de raios X
Eglic	Etilenoglicol
EtOH	Etanol
FTIR	“ <i>Fourier-Transform Infrared</i> ” – Do inglês, infravermelho com transformada de Fourier

FTO	<i>“Fluorine-doped tin oxide modified glass”</i> – Do inglês, vidro modificado com óxido de estanho dopado com íons fluoreto
HETCOR	<i>“Heteronuclear Correlation”</i> – Do inglês, correlação heteronuclear
HMBC	<i>“Heteronuclear Multiple Bond Correlation”</i>
HMQC	<i>“Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation”</i>
HOMO	<i>“Highest Occupied Molecular Orbital”</i> – Do inglês, orbital molecular ocupado de mais alta energia
IC	Transição eletrônica intracluster
IL	Transição eletrônica intraligante
LUMO	<i>“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”</i> – Do inglês, orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MeOH	Metanol
NDI	Naftalenodiimida
NI	Naftalimida
NI-py	<i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida
NOESY	<i>“Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy”</i> – Do inglês, espectroscopia de efeito Overhauser nuclear
NTO	<i>“Natural Transition Orbitals”</i> – Do inglês, orbitais de transição naturais
OLED	<i>“Organic Light-Emitting Diodes”</i> – do inglês, diodos orgânicos emissores de luz
py	Piridina
RMN	Ressonância magnética nuclear

SAPT0	“Zeroth-order symmetry-adapted perturbation theory” – Do inglês, teoria da perturbação adaptada por simetria de ordem zero
SOMO	“ <i>Singly Occupied Molecular Orbital</i> ” – Do inglês, orbital molecular unicamente ocupado
TCCL	Transição eletrônica de transferência de carga cluster ligante
TD-DFT	“Time-dependent density functional theory” – Do inglês, teoria do funcional de densidade dependente do tempo
THF	Tetraidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
trisNI ⁺	[Ru ₃ O(AcO) ₆ (C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₂) ₃]PF ₆
trisNI ⁰	[Ru ₃ O(AcO) ₆ (C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₂) ₃]
UV-vis	Ultravioleta-visível

Lista de símbolos

ε	Coeficiente de Absortividade molar
δ	Deslocamento químico
r	Distância internuclear
μ	Momento de dipolo
ν	Estiramento
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_s	Estiramento simétrico
η	Rendimento

Sumário

1	Introdução.....	24
1.1	<i>O uso de complexos de rutênio</i>	<i>24</i>
1.2	<i>Os ligantes 1,8-naftalimida.....</i>	<i>27</i>
1.3	<i>Química das interações “fracas”</i>	<i>29</i>
1.4	<i>Agregados moleculares em solução.....</i>	<i>33</i>
1.5	<i>Ferramentas de caracterização de agregados.....</i>	<i>34</i>
1.5.1	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis.....	35
1.5.2	Espectroscopia eletrônica de emissão na região do UV-vis	38
1.5.3	Ressonância magnética nuclear	44
1.5.4	Modelagem molecular	47
1.6	<i>Solvatocromismo</i>	<i>48</i>
2	Objetivos	52
3	Parte experimental.....	52
3.1	<i>Procedência dos reagentes.....</i>	<i>52</i>
3.2	<i>Caracterização Espectroscópica.....</i>	<i>54</i>
3.2.1	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis) 54	
3.2.2	Ressonância magnética nuclear	54
3.2.3	Espectroscopia eletrônica de emissão na região do UV-vis	54
3.2.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	55
3.2.5	Difração de raios X de monocristal	55

3.2.6	Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por spray de elétrons (ESI-MS).....	55
3.2.7	Análise Elementar (CHN)	55
3.2.8	Voltametria cíclica.....	56
3.2.9	Estudo de solvatocromismo do ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis.....	56
3.2.10	Estudo de solvatocromismo do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis	56
3.2.11	Estudo da emissão do ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida em misturas binárias água:acetonitrila para averiguar ocorrência de empilhamento π em solução	57
3.3	<i>Sínteses</i>.....	57
3.3.1	Ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida	57
3.3.2	Cluster-mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$	57
3.3.3	Complexo simétrico com três naftalimidas $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ 58	
3.4	<i>Metodologia Computacional</i>	59
3.4.1	Estudo dos estados eletrônicos por orbitais naturais de transição (NTO)	59
3.4.2	Investigação de formação de dímeros do ligante NI-py	59
4	Resultados e discussão	61
4.1	<i>Síntese dos compostos estudados</i>	61
4.1.1	Ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida	61
4.1.2	Cluster Mãe	62
4.1.3	Complexo simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$	63
4.2	<i>Caracterização estrutural dos compostos</i>.....	64

4.2.1	Ligante <i>N</i> -(4-piridil)-1,8-naftalimida	64
4.2.2	Complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$	73
4.3	<i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis</i>	82
4.4	<i>Investigação de ocorrência de solvatocromismo</i>	91
4.4.1	Solvatocromismo do ligante NI-py	91
4.4.2	Solvatocromismo do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$	94
4.5	<i>Investigação de ocorrência de agregação em solução</i>	97
5	Conclusão	109
6	Perspectivas Futuras	110
	Referências	111

1 Introdução

1.1 O uso de complexos de rutênio

A química de coordenação é a área da química que trata da investigação dos complexos de metais de transição. Essa área conquistou amplamente seu espaço devido à versatilidade química dos complexos metálicos: possuem diversos *nox* acessíveis, apresentam cor em sua grande maioria, podem ser facilmente modulados via substituição de ligantes, podem ser lábeis ou inertes dependendo dos ligantes inseridos, dentre outras propriedades. Todas essas vantagens trouxeram luz ao uso desses complexos para as mais variadas aplicações, como em catálise (HERRMANN; KOHLPAINTNER, 1993; STURINO; WONG, 1998; ABREU; LIMA; *et al.*, 2004), na produção de fármacos (CINI; GIORGI; *et al.*, 1990; THOMPSON; ORVIG, 2006), em células solares (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; POLO; ITOKAZU; *et al.*, 2004), em máquinas moleculares (CHAMPIN; MOBIAN; *et al.*, 2007; SAUVAGE, 2017) e nas mais diversas tecnologias.

Dentre os metais de transição externa, o rutênio é um dos mais utilizados em pesquisas relacionadas à química inorgânica de coordenação. Ele é um metal nobre localizado no segundo período de transição da tabela periódica, e seu destaque se dá pelo seu rico comportamento químico, que pode ser exemplificado por, por exemplo, sua possibilidade de ocorrer nos *nox* de -2 a +8 em complexos metálicos, pela sua estabilidade cinética frente a substituição de ligantes, suas propriedades de transferência eletrônica e pelo seu comportamento fotofísico – bastante evidente nos complexos rutênio-bipiridina, uma das classes de complexos de coordenação mais amplamente estudadas até os dias de hoje (SEDDON; SEDDON, 1985; KOSTOVA, 2006; BACKLER; WILSON; *et al.*, 2019; SAQIB; BASHIR; *et al.*, 2020; TAKAHASHI; SHIMIZU; *et al.*, 2020).

Quando se alia a versatilidade do rutênio com a infinidade dos mais variados ligantes possíveis de se coordenar ao centro metálico, o potencial de aplicação desses complexos é enorme: de aplicações na área de materiais a até mesmo em biologia e medicina (KOSTOVA, 2006). O rutênio é um metal de transição caro, o que limita seu uso em tecnologias de grande escala (ZHANG; CHEN; *et al.*, 2002). Porém, ele apresenta algumas propriedades incomparáveis com outros materiais, o que tem movimentado a pesquisa científica a empregar o rutênio associado a matrizes que permitam o barateamento do custo final do material,

equilibrando as vantagens associadas ao uso deste metal e o custo de fabricação dos materiais-alvo (RAMANI; HARAN; *et al.*, 2001; ZHANG; CHEN; *et al.*, 2002).

Diante de tantas propriedades vantajosas, é natural que haja uma grande variedade de complexos de rutênio empregados para as mais numerosas finalidades. Além dos complexos rutênio-bipiridina, previamente mencionados pela sua vasta fotofísica, outra família de complexos de rutênio que é amplamente estudada até os dias de hoje são os acetatos trinucleares de rutênio com ponte μ_3 -oxo. Estes foram primeiramente reportados na literatura em 1930 por Alfred W. Mond e sua química vem sendo desenvolvida e aplicada desde então (MOND, 1930; COTTON; NORMAN, 1972; BAUMANN; SALMON; *et al.*, 1978; DIKHTIARENKO; KHAINAKOV; *et al.*, 2017; POSSATO; CHRISPIM; *et al.*, 2020).

Os acetatos trinucleares de rutênio com ponte μ_3 -oxo – também conhecidos como clusters trinucleares de rutênio – tiveram suas estruturas elucidadas via experimentos de DRX de monocristal, sendo constituídos de três íons de rutênio interligados entre si por uma ponte μ_3 -oxo central coplanar aos três cátions, e também interligados perifericamente dois a dois por dois ânions acetato. Para completar a valência de cada íon de rutênio, há ainda um ligante a mais em cada um dos íons, em *trans* à ponte μ_3 -oxo (COTTON; NORMAN, 1972). Um esquema representando a estrutura genérica dos clusters trinucleares de rutênio está apresentada na Figura 1.

A formação dessa estrutura é relacionada à ocorrência de um processo de automontagem quando se mistura cloreto de rutênio (III) e acetato de sódio em etanol sob refluxo. Essa estrutura geral é comum de ocorrer não só para o rutênio, mas também para vários outros metais de transição, como crômio, ferro, ródio, manganês, entre outros (JOHNSON; POWELL; *et al.*, 1981; HOUTON; COMAR; *et al.*, 2016; HAIDUC, 2017).

Esses clusters são interessantes na química de coordenação devido às suas propriedades intrínsecas, como os diversos nox acessíveis por via química e eletroquímica – apresentando até 5 processos redox na janela de trabalho da acetonitrila, deslocalização eletrônica entre os três íons de rutênio mediada pela ponte μ_3 -oxo, eletrocromismo, estabilidade química, podem ser dia ou paramagnéticos entre outras propriedades (YE; AKUTAGAWA; *et al.*, 1995; TOMA; ARAKI; *et al.*, 2001; NIKOLAOU; FORMIGA; *et al.*, 2010).

Figura 1 - Estrutura genérica de um cluster trinuclear de rutênio com ponte μ_3 -oxo

Fonte: próprio autor

Os três ligantes periféricos ligados aos íons rutênio têm um notório papel na estrutura, pois modulam a densidade eletrônica do cerne Ru_3O , impactando diretamente em suas propriedades. Esses clusters apresentam uma grande afinidade por ligantes *N*-heterocíclicos, como piridina, quinolina e pirazina, sendo esses ligantes *N*-heterocíclicos considerados inertes frente à substituição quando associados ao cluster (TOMA; ALEXIOU; *et al.*, 2009; TOMA; SANTOS; *et al.*, 2012). Usualmente emprega-se ligantes *N*-heterocíclicos funcionalizados com grupos doadores ou aceptadores de densidade eletrônica, o que confere ao complexo inércia frente à substituição de ligantes, e os grupos substituintes são capazes de modular a densidade eletrônica do centro Ru_3O de acordo com a aplicabilidade desejada para o complexo (TOMA; ALEXIOU; *et al.*, 2009; POSSATO; DEFLON; *et al.*, 2017; DA SILVA; POSSATO; *et al.*, 2018).

Os clusters trinucleares de rutênio apresentam uma notória propriedade que confere a essa classe ótimas propriedades de transferência eletrônica: deslocalização eletrônica por nuvem π ao longo do cerne Ru_3O , expansível para os ligantes periféricos caso estes apresentem orbitais de simetria π para interagir com o restante da estrutura (TOMA; ARAKI; *et al.*, 2001; PORTER; CANZI; *et al.*, 2016). Essa deslocalização pode ser tão intensa de modo que todos os três íons possam se comportar como um único centro metálico, como é observado nos clusters simétricos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_3]^n$, mas pode também possuir

deslocalização parcial de carga, como observado nos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{L})_2\text{CO}]$, onde o íon de rutênio ligado diretamente ao ligante carbonil apresenta carga formal +2, enquanto os outros dois íons de rutênio são deslocalizados entre si a partir da ponte μ_3 -oxo (BAUMANN; SALMON; *et al.*, 1978; MOREIRA; DA SILVA; *et al.*, 2016).

Esses acetatos trinucleares de rutênio com ponte μ_3 -oxo têm sido estudados para aplicação em uma grande gama de áreas, como em metalofármacos (CACITA; POSSATO; *et al.*, 2015; POSSATO; CARNEIRO; *et al.*, 2017), catálise (BILGRIEN; DAVIS; *et al.*, 1987; WYNNE; LLOYD; *et al.*, 2000), dispositivos eletrônicos (TOMA; TOMA, 2006) e sistemas supramoleculares (TOMA; NIKOLAOU, 2000; NIKOLAOU; FORMIGA; *et al.*, 2010). A versatilidade inerente dos complexos trinucleares de rutênio, aliada à infinita variabilidade que os ligantes periféricos podem apresentar torna possível essa grande amplitude de aplicações que podem ser alcançadas.

1.2 Os ligantes 1,8-naftalimida

As naftalimidas (estrutura apresentada na Figura 2) constituem uma classe de corantes orgânicos que tem sido bastante explorada devido ao seu comportamento fotofísico, sendo no geral moléculas altamente emissivas na região do visível, e também pela sua extensiva conjugação π , que é responsável não só por esse comportamento fotofísico mas também por permitir com que essas moléculas formem agregados, tanto em estado sólido quanto em solução (GRABCHEV; MONEVA; *et al.*, 2000; PAVLOVICH; LUGOUSKY; *et al.*, 2013; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018). A formação de agregados é uma característica interessante dentro da química de materiais, pois facilita a formação de filmes, tornando mais fácil a aplicação em dispositivos no estado sólido.

Figura 2 - Estrutura genérica de uma 1,8-naftalimida e a respectiva enumeração recomendada pela IUPAC

Fonte: próprio autor

Trata-se de uma molécula altamente versátil, com registros na literatura do uso como intercaladores de DNA (BANERJEE; VEALE; *et al.*, 2013), sondas fluorescentes para mapeamento celular (LIN; CHAN; *et al.*, 2011; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018), atividade antimicrobiana (STANEVA; VASILEVA-TONKOVA; *et al.*, 2019), atividade anticâncer (BANERJEE; VEALE; *et al.*, 2013), cristais líquidos (GRABTSCHEV; MONEVA; *et al.*, 1996; GRABCHEV; MONEVA; *et al.*, 2000), química supramolecular (MEHER; IYER, 2019; RENNER; STOLTE; *et al.*, 2019), células solares (HOSSEINNEZHAD; SHAKI, 2018, 2019), sensores seletivos (WANG; YANG; *et al.*, 2012; KUMAWAT; ABOGUNRIN; *et al.*, 2019), em OLEDs (organic light-emitting diodes) (GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018; DO; CHAVHAN; *et al.*, 2019) e também como ligantes em química de coordenação (ELMES; GUNNLAUGSSON, 2010; ZHANG; KIM; *et al.*, 2011; KITCHEN; ZHANG; *et al.*, 2016; LANGDON-JONES; WILLIAMS; *et al.*, 2017).

A maior parte da notoriedade das naftalimidias advém principalmente da sua estrutura π -estendida e do seu comportamento fotofísico característico, sendo em sua grande maioria fluoróforos de elevados rendimentos quânticos. Sua estrutura π -estendida é o que permite que essas moléculas intercalem entre pares de bases adjacentes do DNA, apresentando potencial de agir como droga anticâncer, e seu comportamento fotofísico com elevados rendimentos quânticos com emissão no visível, que tornam essa classe de moléculas bastante vantajosas para o uso em mapeamento celular e OLEDs (LANGDON-JONES; WILLIAMS; *et al.*, 2017; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018).

As 1,8-naftalimidias podem ser funcionalizadas tanto com a substituição do grupo R ligado ao átomo de nitrogênio do grupo imida, como também se pode realizar substituição dos hidrogênios aromáticos por outros grupos substituintes. Ambos os casos levam a propriedades distintas quando comparados com a naftalimida não substituída, permitindo que haja flexibilidade para o desenho da naftalimida ideal para a aplicação desejada. Um exemplo de mudança de propriedade com a substituição no esqueleto aromático da 1,8-naftalimida é o descrito por Grabchev em 1995, que constatou que quando substituída com um grupo amino terciário na posição 4 os rendimentos quânticos são pequenos, mas que quando se insere agrupamentos amino primário ou secundário, o rendimento quântico se eleva consideravelmente (GRABCHEV; MEALLIER; *et al.*, 1995).

No âmbito deste trabalho, o interesse maior está em empregar a 1,8-naftalimida como ligante em química de coordenação. Para isso, adotou-se a estratégia de substituir o grupo R por um grupo coordenante, no caso o grupo 4-piridil, permitindo a união das propriedades de interesse do centro metálico e do ligante, além do surgimento de outras novas que podem advir da nova associação de ambos. Isso amplia ainda mais o leque de possibilidades de aplicação do produto obtido.

1.3 Química das interações “fracas”

Nos primórdios da Química, com os conhecimentos básicos acerca de estrutura da matéria, muito esforço foi direcionado ao entendimento da estrutura atômica e da forma como os átomos interagem entre si, o que culminou com o desenvolvimento das teorias de ligação, que até hoje permanecem em constante expansão e aprimoramento.

Após o entendimento de como as ligações químicas são formadas, o passo seguinte tomado pelos químicos foi o de usar seus domínios acerca de ligação química para formar arranjos específicos de átomos dentro de uma molécula, dando a eles a habilidade não só de replicar moléculas naturais, mas também de modificá-las e até mesmo criar novas moléculas. A criação de ligações químicas e desenho de moléculas de interesse constitui até hoje uma gigante área da química sintética, estando bastante presente em pesquisas relacionadas às químicas inorgânica e orgânica.

Embora um enorme passo tenha sido tomado com o advento da química sintética, a observação e o desenvolvimento de teorias acerca dos fenômenos bioquímicos a nível

molecular trouxe à tona a importância das interações não covalentes, cruciais para todos os fenômenos bioquímicos (STEED; ATWOOD, 2009). Dentre as observações que mais acentuaram o papel das interações intermoleculares tem-se a elucidação da estrutura helicoidal do DNA, amplamente estudada pela cientista inglesa Rosalind Franklin, cujos estudos culminaram no prêmio Nobel de medicina em 1962 para Watson, Crick e Wilkins, e o desenvolvimento do modelo chave-fechadura para reações enzimáticas, que foi aprimorado até o modelo do encaixe induzido hoje consolidado e a estrutura da membrana de dupla camada fosfolipídica das células (KLUG, 1968; STEED; ATWOOD, 2009; NELSON; COX, 2017).

Figura 3 - Esquematização da estrutura molecular do DNA, evidenciando as forças intermoleculares que estabilizam sua estrutura

Fonte: próprio autor – criado em Biorender.com

As interações intermoleculares usualmente são denominadas de interações fracas, devido à energia de estabilização consideravelmente inferior às típicas de ligações químicas covalentes. Quando se considera uma interação intermolecular isolada, essa interação é de fato fraca, entretanto quando somadas em uma fase condensada ou em uma macromolécula, estas interações têm um papel tão preponderante quanto o das próprias ligações covalentes. Os principais tipos de interações intermoleculares e suas energias típicas estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais tipos de interações intermoleculares e comparação entre suas forças

Tipo de Interação	Energia típica / kJ mol⁻¹
Ligação covalente	200-400
Ligação iônica	250
Ligação de hidrogênio	1-80
Íon-dipolo permanente	15
Dipolo-dipolo	2
Dipolo-dipolo induzido	2
Forças de dispersão de London	2 ¹

Fonte: (HUHEEY; KEITER; *et al.*, 1993; DODZIUK, 2010) - adaptado

As interações intermoleculares têm origem em interações de natureza Coulômbica entre as espécies envolvidas. Como consequência disso, espécies carregadas – como íons e moléculas polares – apresentam interações moleculares mais fortes, que implicam em propriedades em fase condensada, como altos pontos de ebulição e fusão e maior viscosidade, por exemplo. Em moléculas apolares, apesar da ausência de concentração efetiva de carga em uma região da molécula, as interações intermoleculares existem devido à propriedade denominada polarizabilidade (ATKINS; JONES, 2009; BROWN; LEMAY; *et al.*, 2017).

A polarizabilidade de uma espécie se refere à facilidade de distorção de uma nuvem eletrônica frente a um campo elétrico próximo (MCNAUGHT; WILKINSON, 1997).

¹ Apesar de as forças de dispersão de London apresentarem magnitude usualmente baixa devido a se tratar de uma interação dipolo instantâneo-dipolo induzido, esta constitui uma interação dependente da área de atuação, sendo que moléculas apolares que apresentam grande área superficial estão sob o efeito de forças de dispersão de London relativamente fortes (quando comparadas com outras interações intermoleculares).

Espécies que apresentam nuvens eletrônicas que facilmente se distorcem frente à aproximação de uma carga elétrica são aquelas que apresentam uma alta polarizabilidade, enquanto as que apresentam pouca distorção de sua nuvem eletrônica são as que apresentam baixa polarizabilidade. Uma espécie apresenta maior polarizabilidade quanto mais fracamente atraídas pelos núcleos são os elétrons mais externos dessa espécie. Dessa forma, espécies bastante polarizáveis são aquelas que apresentam volumosas nuvens eletrônicas que não são fortemente atraídas pelos núcleos da espécie (ATKINS; JONES, 2009; BROWN; LEMAY; et al., 2017).

A polarizabilidade é a propriedade predominante nas forças de dispersão de London, principalmente em se tratando de moléculas extensas. Quanto mais extensa a molécula, maior sua polarizabilidade, maximizando assim as forças de dispersão de London. Devido a isso, moléculas apolares grandes e de alta área superficial apresentam interações intermoleculares relativamente fortes, ainda que essas interações sejam fracas com relação às demais (ATKINS; JONES, 2009; BROWN; LEMAY; et al., 2017).

Um tipo particular de interação intermolecular que nem sempre é mencionada junto dos exemplos clássicos é a interação π . Trata-se de uma interação que é dependente tanto de forças dispersivas como de interação eletrostática, e é de extrema importância em moléculas onde há extensa conjugação π , como corantes e polímeros orgânicos. Assim como as demais interações intermoleculares, o empilhamento π impacta em propriedades físicas e físico-químicas das espécies na qual atua, como solubilidade, resistência, condutividade elétrica, absorção e emissão de luz, *etc* (ZHONG; KWAN; *et al.*, 1992; LIAN; FAN; *et al.*, 2014; NAKANO, 2014).

Um bom exemplo que demonstra a aditividade das interações intermoleculares é na estrutura do DNA. Por muito tempo, acreditava-se que as ligações de hidrogênio eram as principais responsáveis pela conformação helicoidal inerente ao DNA, o que é razoável visto que apesar de mais fraca que uma ligação covalente, a ligação de hidrogênio constitui a mais forte das interações intermoleculares. Entretanto, estudos recentes apontam que as forças de dispersão entre os pares de bases parelhados na dupla hélice dessa macromolécula – as interações π – apresentam um papel tão preponderante quanto, se não mais, ao das ligações de hidrogênio, apesar de em magnitude, essa interação ser menos energeticamente favorável (STEED; ATWOOD, 2009; RILEY; HOBZA, 2011; FENG; SOSA; *et al.*, 2019).

A ocorrência em grande extensão de interações intermoleculares confere a substâncias propriedades completamente novas, o que é amplamente observável em biomoléculas naturais como nos fosfolipídios de membrana (fluidez, rigidez e transporte), enzimas (reconhecimento enzima-substrato, atividade catalítica), DNA e RNA (duplicação, transcrição e transporte), propriedades essas que permitem a ocorrência da vida como ela é (RILEY; HOBZA, 2011; IKEDA, 2013; NELSON; COX, 2017).

Com esses exemplos de altíssima complexidade e eficiência na natureza, um passo natural aos cientistas foi o de tentar reproduzir tais fenômenos com moléculas artificiais, de modo a aproveitá-los para a criação e aprimoramento de novas tecnologias (IKEDA, 2013). E para que seja possível, o entendimento acerca do funcionamento das interações fracas é fundamental, para um desenho de moléculas mais eficiente para as aplicações tecnológicas desejadas. Este ambicioso passo está sendo dado até os dias de hoje, sendo que ainda há muito a se estudar acerca das interações intermoleculares.

1.4 Agregados moleculares em solução

Alguns tipos de interações intermoleculares apresentam uma característica denominada “direcionalidade” (WANG; GUAN; *et al.*, 2016). Uma interação dita direcional é aquela cuja energia de estabilização é dependente não só da distância entre duas subunidades que interagem, mas também da orientação relativa das mesmas (WANG; GUAN; *et al.*, 2016). Uma consequência disso é que subunidades que interagem por meio de interações direcionais, como as ligações de hidrogênio, as forças de dispersão e o empilhamento π apresentam conformações preferenciais, tendo uma identidade própria não randômica. Isso é bastante evidenciado quando há a interação entre várias subunidades, como por exemplo na formação de micelas (DONG; LUND; *et al.*, 2015; LI; HE; *et al.*, 2019).

De forma geral, denominam-se agregados essas estruturas estendidas montadas a partir de interações não-covalentes entre subunidades. A formação de agregados com sua organização inerente é lógica quando pensada no estado sólido, estado usualmente de baixa entropia. Entretanto, estes podem também ser formados mesmo em solução, com uma entropia consideravelmente maior do que no estado sólido. De uma forma geral, organizar um sistema em solução leva a uma diminuição na entropia do sistema num processo não

espontâneo termodinamicamente. No entanto, caso a energia de interação das subunidades seja suficientemente alta, a espontaneidade deste processo pode ser alterada, tornando a formação do agregado favorável.

O entendimento do fenômeno da agregação é de extrema importância quando se desenha uma espécie química para empregar como um novo material. Isso porque caso a molécula-alvo tenha a tendência de formar agregados, a aplicabilidade do agregado pode ser bastante distinta da unidade discreta, havendo a possibilidade de necessitar de o desenho de uma nova molécula para o intuito desejado (ou uma adequação na aplicabilidade do material).

Saber que há ou não ocorrência de agregados é importante, entretanto não é suficiente para a previsão do impacto da formação do agregado nas propriedades do material. Isso devido ao fato de que não é somente a formação ou não do agregado que impacta na propriedade, mas também a natureza química da própria matriz de interesse. Um bom exemplo disso é quando analisando o impacto da autoagregação na luminescência.

Mais usualmente, a formação de agregados leva a um aumento na intensidade de emissão com relação às subunidades isoladas. Isso é um comportamento esperado visto que, ao se agregar, há uma considerável redução nos graus de liberdade com relação às subunidades isoladas, desfavorecendo processos de decaimento não radiativos, tornando por consequência decaimentos radiativos mais favoráveis a ocorrer (ZENG; LI; *et al.*, 2007; MUKHERJEE; THILAGAR, 2014; GE; LI; *et al.*, 2018; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018; REDDY; SHIN; *et al.*, 2019). Porém, há precedentes na literatura de casos nos quais o comportamento é invertido, com a formação de agregados suprimindo a luminescência do fluoróforo (JAKUBIAK; COLLISON; *et al.*, 1999).

1.5 Ferramentas de caracterização de agregados

Um agregado molecular em estado sólido pode ser caracterizado de maneira relativamente fácil por difração de raios X (DRX) de monocristal (desconsiderando-se a dificuldade atrelada à obtenção de um monocristal). Um bom difratograma, após a interpretação, é praticamente uma evidência inequívoca de como as subunidades interagem dentro da célula unitária. Porém, os efeitos que estabilizam o agregado em estado sólido não são os mesmos que o fazem em solução.

A caracterização estrutural de um agregado em solução é um pouco mais complicada, visto que a orientação que as subunidades se dispõem para a formação dele está intimamente ligada não só à natureza química das subunidades, mas também ao meio na qual estas se encontram. Dessa forma, o agregado se forma por diferentes efeitos em cada caso em particular, não havendo uma medida geral para a sua elucidação estrutural.

As principais ferramentas para a caracterização de agregados em solução são as mesmas empregadas para caracterizar as moléculas discretas: as técnicas espectroscópicas. A espectroscopia é a área da química que estuda a interação radiação-matéria, e permite inferir características estruturais dos mais variados compostos a partir de sua interação com a radiação eletromagnética (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009). A concatenação de diversas técnicas espectroscópicas é capaz de gerar um corpo de dados tão robusto como uma difração de raios X de monocristal no estado sólido, gerando evidências que permitem conclusões acerca do arranjo espacial dos átomos num dado aglomerado.

Porém, diferentemente do DRX cujo resultado após interpretação é praticamente uma fotografia da espécie química analisada, os dados comuns de espectroscopia (como de absorção no ultravioleta-visível - UV-vis, no infravermelho – IV, e de ressonância magnética nuclear – RMN) são abstratos, requerendo do cientista uma interpretação que permitirá inferências acerca da estrutura da molécula, com cada sinal presente contando para o Químico uma informação importante para se concluir qual a forma da espécie analisada.

A seguir, serão elencadas algumas dessas técnicas espectroscópicas, e de que forma elas se mostram úteis para a caracterização estrutural de moléculas e de agregados em solução. Além das técnicas espectroscópicas, será apresentado uma outra ferramenta importante que é a Química Computacional, que opera conjuntamente com as técnicas espectroscópicas.

1.5.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis

Praticamente todas as moléculas orgânicas absorvem radiação na região do ultravioleta ou no visível, e o mesmo pode ser dito acerca dos complexos de coordenação. A radiação nesta região do espectro apresenta energia compatível com o *gap* de energia típico de níveis eletrônicos de valência das espécies químicas (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009). O padrão de absorção de cada espécie é dependente das curvas de energia potencial do estado

fundamental e de cada um dos estados excitados que a molécula pode assumir mediante transição eletrônica.

A lei empírica que mensura a intensidade de luz absorvida por uma solução translúcida de um composto químico é a Lei de Lambert-Beer-Bouguer. Essa lei é matematicamente descrita através da equação 1, na qual A é a absorbância (adimensional - equivale ao cologaritmo do quociente da intensidade de luz captada no detector pela intensidade da luz incidente na amostra), ε é o denominado coeficiente de absortividade molar do analito (constante, intrínseca do composto no meio estudado), b é o caminho óptico da cubeta empregada (em cm) e c a concentração do soluto (em mol L⁻¹) (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009).

$$A = \varepsilon b c \text{ (equação 1)}$$

A principal transição que figura no espectro eletrônico de absorção no UV-vis normalmente é a transição HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*)-LUMO (*Lowest Occupied Molecular Orbital*), porém outras transições que não envolvem necessariamente esses orbitais podem ocorrer nesta faixa de energia da radiação. O padrão de absorção no UV-vis das moléculas é altamente dependente também dos movimentos vibracionais e rotacionais que as moléculas sofrem em solução, visto que estes movimentos alteram momentaneamente e discretamente os níveis energéticos da molécula, podendo levar a flutuações à energia esperada para uma transição. Esse conjunto de movimentos vibracionais e rotacionais com os efeitos do solvente nos níveis energéticos da molécula é o que faz com que os espectros de absorção no UV-vis não constituírem picos finos, mas sim bandas largas (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009; BALZANI; CERONI; *et al.*, 2014).

As informações mais importantes que podem ser extraídas do espectro de absorção no UV-vis são a energia e a permissividade das transições, e também o formato da banda pode dar informações valiosas sobre a estrutura da molécula, como rigidez/flexibilidade e interação com solvente. A energia – medida em termos de comprimento de onda - depende da estrutura eletrônica do cromóforo estudado, enquanto a permissividade está relacionada com as regras de seleção dessa técnica. Uma transição permitida apresenta valores de absortividade molar bastante elevados, enquanto uma transição que não segue as regras de seleção apresentam valores de absortividade molar baixos (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009; BALZANI; CERONI; *et al.*, 2014).

O espectro eletrônico de absorção no UV-vis é uma das técnicas que possibilita a detecção da formação de agregados em solução dependendo da faixa de concentração na qual este se forma (ANTONOV; GERGOV; *et al.*, 1999). A mudança de perfil espectral permite concluir se há a formação de agregados em solução desde que se conheça o espectro de absorção do composto na região do UV-Vis.. A união de mais de uma subunidade para formar um agregado interfere na configuração eletrônica da molécula, o que poderia ser conferido através de distorções no perfil espectral conhecido. Este fenômeno tende a ocorrer em concentrações mais altas, nas quais as subunidades estarão mais próximas umas das outras (ANTONOV; GERGOV; *et al.*, 1999; SHAO; GRÜNE; *et al.*, 2012).

Um exemplo da literatura no qual a técnica de espectroscopia eletrônica de absorção no UV-vis foi empregada para a detecção de formação de um agregado está descrita em (ANTONOV; GERGOV; *et al.*, 1999). Neste exemplo, a técnica foi empregada para mostrar a agregação da acridina laranja, um corante orgânico notório pela ocorrência deste fenômeno. Os pesquisadores observaram distorções na banda de absorção do corante com o aumento gradativo da concentração. A partir de deconvolução espectral, foram propostos espectros eletrônicos para 12 espécies distintas em solução, o que permite avaliar até a extensão de ocorrência do fenômeno. A Figura 4 mostra as variações espectrais observadas com o aumento da concentração da acridina laranja em solução, e também a deconvolução propondo os espectros individuais para 12 estruturas propostas.

Figura 4 - (a) Variação do espectro eletrônico de absorção no UV-vis da acridina laranja com o aumento gradativo da concentração (b) espectros individuais das 12 espécies em solução propostas, obtidos a partir de deconvolução espectral dos espectros de absorção apresentados em (a)

Fonte: (ANTONOV; GERGOV; *et al.*, 1999) - adaptado

Entretanto, a espectroscopia de absorção no UV-vis dá poucas informações estruturais sobre como a molécula agrega e qual a geometria do agregado, limitando-se somente à detecção da ocorrência ou não do fenômeno. Para informações sobre a geometria desses agregados, deve-se recorrer a outras técnicas de caracterização.

1.5.2 Espectroscopia eletrônica de emissão na região do UV-vis

A espectroscopia de emissão no UV-vis é uma técnica que está essencialmente atrelada à de absorção no UV-vis. O fenômeno de absorção consiste na absorção de um fóton com energia compatível para levar a espécie para um dos seus estados excitados

(LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009). Este estado excitado comumente apresenta tempos de vida bastante curtos, e caso o acréscimo de energia recebido via absorção de fóton não seja empregado como, por exemplo, força motriz de uma reação fotoquímica, a tendência dessa espécie é sofrer fenômenos de relaxação que retornem-na a seu estado fundamental. Desses fenômenos de relaxação, a espectroscopia de emissão no UV-vis permite a detecção das vias de relaxação classificadas como radiativas – nas quais há envolvimento de emissão de fóton para o retorno ao estado fundamental (COYLE, 1991; CAMPAGNA; PUNTORIERO; *et al.*, 2007).

A Figura 5 apresenta um diagrama de Jablonski simplificado para uma molécula que apresenta estado fundamental de multiplicidade M . Um diagrama de Jablonski representa os diversos estados eletrônicos de várias multiplicidades que uma molécula pode atingir. No diagrama de Jablonski, processos representados por uma seta reta são processos que envolvem absorção/emissão de fóton, se tratando de processos denominados radiativos, enquanto setas onduladas representam processos que não envolvem absorção/emissão de fóton, representando processos não radiativos (SAUER; HOFKENS; *et al.*, 2019).

Figura 5 - Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando todos os processos fotofísicos que podem ocorrer para um estado excitado

Fonte: <<https://www.edinst.com/blog/jablonski-diagram/>>, acessado em 18/12/2019 - adaptado

Neste diagrama apresentado pela Figura 5, o fenômeno de absorção de um fóton está apresentado pelas setas retas azuis. Dependendo da energia do fóton incidente, qualquer estado excitado superior de mesma multiplicidade de spin pode ser atingido e em qualquer estado vibracionalmente excitado. O espectro de absorção no UV-vis se presta a analisar somente esse processo (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978).

Após atingir um nível vibracionalmente excitado do estado M_n da Figura 5, o processo de decaimento não radiativo desse estado até o nível vibracionalmente fundamental do primeiro estado eletrônico excitado (neste caso, M_1) é muito mais rápido do que qualquer outro processo fotofísico ou fotoquímico, conforme previsto pela regra de Kasha (SAUER; HOFKENS; *et al.*, 2019). Este decaimento ocorre na forma de relaxação vibracional (seta curva amarela) e conversões internas (seta curva violeta).

A regra de Kasha enuncia que os fenômenos de decaimento radiativos, quando em fases condensadas, ocorrem apenas do estado vibracional fundamental do estado eletrônico excitado de menor energia (a partir do diagrama da Figura 5, M_1 caso se refira ao fenômeno de fluorescência ou N_1 caso se refira ao processo de fosforescência) (MICHAEL, 1950; MCGIMPSEY, 1998). Essa regra é válida para a grande maioria das moléculas em condições experimentais comuns de laboratório, onde à temperatura ambiente há um movimento vibracional consideravelmente intenso das espécies químicas, favorecendo decaimentos não-radiativos em detrimento dos radiativos (de fato, Kasha determinou que o decaimento não radiativo pode ser até 4 ordens de grandeza mais rápidos que um decaimento radiativo de um estado excitado M_n) (MICHAEL, 1950; MCGIMPSEY, 1998). Essa regra, apesar de não ser absoluta, rege o comportamento fotoquímico da grande maioria dos cromóforos luminescentes, apresentando pouquíssimas exceções (como a emissão $S_2 \rightarrow S_0$ dos azulenos) (DEL VALLE; CATALÁN, 2019).

Atingido o nível vibracional fundamental do M_1 , há alguns destinos para este estado excitado. Um deles é sofrer decaimento de forma não radiativa (conversão interna) para o estado fundamental M_0 – processo indicado pela seta ondulada violeta. Este processo ocorre a partir de vibrações moleculares e choques com as moléculas do solvente, fazendo com que a energia seja dissipada sem emissão de fótons (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978; SAUER; HOFKENS; *et al.*, 2019).

Outro processo de dissipação não radiativo da energia absorvida que pode ocorrer é o cruzamento intersistema. Assim como a conversão interna, o cruzamento intersistema – seta

ondulada azul no diagrama – não envolve emissão de fótons, e faz com que o estado excitado seja levado a um outro estado excitado de diferente multiplicidade de spin. Ele ocorre quando algum dos estados vibracionais excitados de um estado de diferente multiplicidade (no caso do diagrama da Figura 5, N_1) tem a mesma energia que o estado vibracionalmente fundamental do M_1 , permitindo que ambos os estados entrem em ressonância. Após o cruzamento intersistema, ocorre relaxação vibracional até o estado vibracional fundamental do N_1 (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978; BALZANI; CERONI; *et al.*, 2014).

A conversão interna e o cruzamento intersistema são as duas vias não radiativas de relaxação de um estado excitado. A partir dos estados vibracionais fundamentais tanto de M_1 como de N_1 pode haver decaimento para M_0 por vias radiativas. O decaimento radiativo até M_0 pode assumir dois diferentes nomes: caso a multiplicidade seja conservada no decaimento, este é denominado de fluorescência – seta reta verde no diagrama, enquanto quando há mudança na multiplicidade dos estados envolvidos, o processo é denominado de fosforescência – seta reta vermelha no diagrama (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978; BALZANI; CERONI; *et al.*, 2014).

É importante ressaltar que a energia do fóton emitido por esses dois processos será sempre de energia inferior à energia do fóton que deu origem a essa emissão, devido à perda por vias não radiativas até o estado vibracional fundamental do estado M_1 (prevista pela regra de Kasha) (MICHAEL, 1950; MCGIMPSEY, 1998).

Outro aspecto importante é que a energia do fóton emitido no processo de fosforescência é sempre menor do que a do fóton emitido por fluorescência. A explicação para tal fato é que a única forma que um estado excitado pode passar por um cruzamento intersistema para atingir um estado com multiplicidade diferente é se este novo estado apresenta energia menor do que o de partida. Caso isso não seja satisfeito, o cruzamento intersistema seria um processo que aumentaria a energia do sistema, sendo, portanto energeticamente desfavorável (HARRIS; BERTOLUCCI, 1978).

Essas são todas as vias fotofísicas de desativação de um estado excitado. Existem também as vias fotoquímicas, que envolvem reações químicas que utilizam essa energia de desativação, levando a molécula em questão de volta ao seu estado fundamental. Um exemplo de desativação fotoquímica é a transferência eletrônica. Essas vias fotoquímicas existem, porém o foco deste trabalho está centrado nas vias fotofísicas.

Então como a espectroscopia eletrônica de emissão pode se prestar a estudar a formação de agregados em solução? A forma mais intuitiva de se inferir formação ou não de agregados são os casos onde a molécula isolada é emissiva e o agregado não emissivo, ou o contrário. Se uma molécula não emissiva em solução passa a emitir conforme aumenta sua concentração em solução, este pode ser um indício de que há formação de agregados. Alternativamente, este método pode também ser realizado a partir de mudança de polaridade no meio, num cenário onde um tipo de meio (mais polar, por exemplo) favoreça a agregação e um meio mais apolar não. Essa é a forma mais comumente empregada para a caracterização de agregados (LIN; CHAN; *et al.*, 2011; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018).

Alternativamente, pode-se inferir a ocorrência ou não deste fenômeno a partir do perfil do espectro de emissão quando comparado com o espectro de absorção. No caso de uma mesma molécula absorvendo radiação e, em seguida, emitindo, há uma regra denominada “regra do espelho”. Esta regra postula que os espectros de absorção e de emissão no UV-vis são imagens especulares uns dos outros, e isso se dá devido à presença dos diversos níveis vibracionalmente excitados tanto do estado fundamental como do primeiro estado eletrônico excitado (MCGIMPSEY, 1998). A Figura 6 apresenta um diagrama simplificado de Jablonski que ilustra o porquê dos espectros constituírem imagens especulares uns dos outros.

Figura 6 - Exemplificação da regra do espelho através de um diagrama de níveis energéticos representando os processos de absorção e emissão, e à direita, a visualização destes fenômenos no espectro eletrônico de absorção no UV-vis

Fonte: <<https://www.chroma.com/knowledge-resources/about-fluorescence/introduction-to-fluorescence/fluorochrome-spectra>> Acessado em: 31/05/2019. – adaptado

Um exemplo de utilização da espectroscopia eletrônica de emissão no UV-vis para averiguar a formação de agregado em solução foi descrito por (CHOI; BOUFFARD; *et al.*,

2014). Na Figura 7, estão apresentados espectros de absorção e de emissão no UV-vis para dois corantes distintos, que pertencem à mesma classe, em uma mesma concentração de 2×10^{-5} mol L⁻¹, mas em dois meios diferentes (acetonitrila e uma mistura acetonitrila:água - 1:99 v/v). A diferença entre os dois corantes é que o grupo metila que compõe um deles Figura 7 (B)) é substituído por um grupo CF₃ (Figura 7 (A)).

Figura 7 – Espectros eletrônicos de absorção (curvas tracejadas) e de emissão (curvas de linha contínua) para dois corantes da classe dos boro-dipirrometenos, em acetonitrila (curvas em vermelho) e mistura acetonitrila:água 1:99 (v/v – curvas em azul) (Insets: fotografia das cubetas contendo soluções dos corantes em (A) acetonitrila (B) mistura acetonitrila:água 1:99 (v/v) – sob irradiação de luz ultravioleta – $\lambda = 365$ nm)

Fonte: (LIU; JIANG; *et al.*, 2019)

No comportamento de ambos os corantes, é possível se observar que o espectro eletrônico de absorção no UV-vis muda nos dois meios estudados, e o mesmo ocorre para os espectros de emissão. Enquanto o corante contendo CF₃ é pouco emissivo em acetonitrila, e apresenta aumento de emissão significativo quando na mistura de solventes acetonitrila:água, a molécula com o grupo metila apresenta comportamento contrário, sendo mais emissivo em acetonitrila pura do que na mistura de solventes empregada. Os distintos comportamentos espectroscópicos de ambos os pigmentos são atribuídos à formação de agregados em solução – sendo sugerida a formação de agregados diferentes em ambos os casos (CHOI; BOUFFARD; *et al.*, 2014).

1.5.3 Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear é uma das mais preciosas técnicas de caracterização espectroscópica empregada na química, pois permite a obtenção de informações estruturais acerca das moléculas analisadas. A técnica de RMN funciona para a análise de núcleos que apresentam resultante de spin não nula, e dá informações acerca da densidade eletrônica em torno dos átomos analisados, bem como informações sobre a vizinhança deste átomo. Os átomos mais comumente analisados pela RMN são o ^1H e o ^{13}C , embora alguns outros também possam ser analisados, como ^{15}N e ^{31}P (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009).

A técnica está baseada na aplicação de um campo magnético externo sobre a amostra, ocasionando o alinhamento dos spins nucleares com o campo magnético aplicado. Com isso, os estados de spin $+s$ e $-s$ deixam de ser degenerados, permitindo que haja transição entre esses estados mediante absorção de radiação com energia adequada (BOVEY, 1972; BECKER, 1999; LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009). Normalmente a radiação aplicada para permitir a inversão no spin nuclear ocorre na região das ondas de rádio – dentro das magnitudes de campo magnético aplicado no espectrofotômetro (BECKER, 1999).

De um espectro de RMN de ^1H , variante mais comum deste experimento, há quatro informações importantes a se extrair. O número de sinais, o deslocamento químico, o formato e a área sobre cada sinal (expressa em termos de integral) (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009). O número de sinais indica quantos átomos de hidrogênio magneticamente distintos há na molécula, o deslocamento químico indica a densidade eletrônica no entorno do núcleo, o formato indica quantos átomos de hidrogênio há nos carbonos vicinais e a integral relativa é proporcional ao número de hidrogênios que o sinal representa (LAMPMAN; VYVYAN; *et al.*, 2009).

Um espectro típico de ^1H RMN apresenta sinais relativamente finos, mesmo quando seu formato é alterado por acoplamento com outros núcleos vizinhos da mesma molécula (BOVEY, 1972). Este comportamento é comumente encontrado em soluções ideais de moléculas discretas, condição na qual se obtém um campo magnético aplicado praticamente homogêneo na totalidade do volume de solução. Entretanto, desvios deste padrão podem ocorrer quando o meio deixa de ser homogêneo. Um exemplo disso é quando há uma grande proximidade no espaço de vários núcleos magnéticos – situação que ocorre em soluções muito concentradas, em macromoléculas, ou em agregados moleculares (BOVEY, 1972).

A RMN é uma técnica extremamente versátil, apresentando uma infinidade de experimentos distintos que dão as mais diversificadas informações acerca do sistema estudado. Alguns exemplos desses experimentos são o DEPT (*distortionless enhancement by polarization transfer*), HETCOR (*heteronuclear correlation*), HMQC (*heteronuclear multiple-quantum correlation*), HMBC (*heteronuclear multiple bond correlation*), COSY (*correlation spectroscopy*), NOESY (*nuclear Overhauser effect spectroscopy*), cada um dando informações estruturais diferentes da molécula que se tem interesse (NAITO; ASAKURA; *et al.*, 2018).

Ela constitui a primeira opção de técnica espectroscópica para a caracterização não só de moléculas em solução, como de agregados, pois diferente da absorção/emissão no UV-vis, a RMN dá informações diretamente atreladas ao arranjo estrutural dos átomos dentro da molécula, permitindo não só detectar a ocorrência ou não dos agregados, como também inferir qual a orientação relativa das subunidades no agregado (SUN; YE; *et al.*, 2006; MURUGESAN; SHAHOUT; *et al.*, 2018). Isto é essencial para entender como as propriedades dos “monômeros” se alteram quando estes se unem em um agregado molecular.

Um exemplo do uso de RMN para a caracterização de um agregado está apresentado na Figura 8 (MURUGESAN; SHAHOUT; *et al.*, 2018). Nesta são mostrados espectros de RMN de ^1H RMN para três diferentes corantes da mesma classe dos triarilmetanos. Para todos os três corantes foram registrados espectros de RMN em crescentes concentrações, e para a concentração mais alta, também preparou-se uma solução em tampão que favorece a formação de agregados. Dos três corantes, um deles (azul patente) não apresentou nenhum efeito com o aumento da concentração (ou mesmo na presença do tampão), enquanto para os outros dois, observa-se deslocamento consistente dos sinais para menores valores de deslocamento químico, o que é atribuído à formação de agregados por empilhamento π (MURUGESAN; SHAHOUT; *et al.*, 2018).

Figura 8 - Espectros de ^1H RMN para três diferentes corantes triarilmetanos, em crescentes concentrações, evidenciando a ocorrência de formação de agregados em solução para os corantes *Light Green SF Yellowish* e *Acid violet 49*, enquanto o mesmo efeito parece não ocorrer para o corante *Patent Blue*

Fonte: (MURUGESAN; SHAHOUT; *et al.*, 2018)

Embora alguns casos como este apresentado mostram um efeito bastante contundente no espectro de RMN conforme há formação de agregados, o mesmo não ocorre para todos os sistemas estudados, e as variações no espectro podem ser tênues e quase imperceptíveis para alguns exemplos. Pode-se pontuar como um desses casos o do complexo investigado por (MARTÍNEZ; ISAACS; *et al.*, 2018).

Neste caso, estudou-se o complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4$ (onde biq é a abreviação para 2,2'-biquinolina). Por experimentos de difração de raios X de monocristal, obteve-se a célula unitária deste complexo, e nesta foi detectado que não só o complexo situa-se no arranjo cristalino, mas também que há moléculas de 2,2'-biquinolina não coordenada. Além disso, as moléculas de biq não coordenadas se figuram quase que coplanares com as biquinolinas que se encontram coordenadas ao íon de cobre (I) (MARTÍNEZ; ISAACS; *et al.*, 2018).

Assim como o caso anterior, registrou-se espectros de ^1H RMN para o complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}$ em crescentes concentrações. Neste espectro (Figura 9 (A)), situam-se tanto os sinais referentes às biquinolinas coordenadas quanto à biquinolina não coordenada, totalizando 12 sinais de hidrogênio. Embora a primeira vista não se observou mudanças nos

espectros coletados, pequenas variações no deslocamento químico dos sinais foram detectadas, da ordem de até 10 Hz. Ao relacionar as variações de deslocamento químico *versus* concentração para ambos os tipos de biquinolina, uma tendência matemática foi observada, mostrando que o deslocamento é consistente com o aumento da concentração. Isto foi uma evidência inicial de que poderia haver formação de agregados em solução, assim como observado para a estrutura derivada de DRX. A confirmação de um arranjo supramolecular em solução foi posteriormente confirmada via experimento de NOESY, uma das variantes bidimensionais da RMN (MARTÍNEZ; ISAACS; *et al.*, 2018).

Figura 9 – (A) Espectros de ^1H RMN do complexo $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{biq})_2]\text{ClO}_4\text{-biq}$ conforme aumento da concentração do complexo (de cima para baixo) (B) $\Delta\delta$ para os sinais de biq coordenadas (esquerda) e não coordenada (direita)

Fonte: (MARTÍNEZ; ISAACS; *et al.*, 2018)

1.5.4 Modelagem molecular

A química computacional tem sido uma valiosa ferramenta no desenvolvimento dos estudos acerca de interações intermoleculares, visto que esta trata de fenômenos com energias associadas bastante pequenas e difíceis de serem mensuradas em aparatos experimentais. A química computacional tem ganhado amplo espaço, tendo se tornado uma área da química que hoje trabalha conjuntamente com a química experimental (BUCKINGHAM, 1967; AHLRICHS; PENCO; *et al.*, 1977; ESTRELLA; LEE; *et al.*, 2019; YANG; WU; *et al.*, 2019).

O exemplo mais expressivo e ambicioso que mostra o quanto a química computacional conquistou seu espaço é na simulação no comportamento de macromoléculas e sua interação

com substratos. As macromoléculas biológicas constituem o maior exemplo que se tem da cooperatividade das interações intermoleculares, e devido à sua extensa e complexa estrutura, é impossível de se prever seu comportamento em solução sem o auxílio da tecnologia (MORRIS; LIM-WILBY, 2008).

A química computacional tornou possível a simulação de tais macromoléculas e também da interação dessas macromoléculas com fármacos em potencial, desenhados a partir de estruturas já conhecidas, com modificações estruturais acreditadas acentuar alguma propriedade de interesse (MORRIS; LIM-WILBY, 2008). Desta forma, ao invés de haver a necessidade de sintetizar a molécula de interesse, um processo que geralmente demanda tempo, e depois realizar o teste de interação com a molécula biológica alvo, a química computacional otimiza este processo e torna possível a realização de uma triagem prévia de quais moléculas tem um maior potencial de interação, acelerando os estudos em química farmacêutica e possibilitando um enorme aumento na eficiência de criação de novos medicamentos (LENGAUER; RAREY, 1996; CHEN; YAN; *et al.*, 2016).

A química computacional se mostra útil não só em prever as energias envolvidas nas interações fracas, mas também de desmembrá-las em suas componentes essenciais e prever as geometrias mais prováveis quando há formação de agregados. Além do exemplo de modelagem molecular de biomoléculas já citado, há relatos na literatura na qual agregados como micelas, pilhas π e outras geometrias foram estudadas, e os resultados computacionais e empíricos sendo utilizados conjuntamente, formando um sólido corpo de dados (HUNTER; SANDERS, 1990; MADDALUNO; GRESH; *et al.*, 1994; PERLSTEIN, 1994; TIELEMAN; VAN DER SPOEL; *et al.*, 2000). Dessa forma, ela se consolida uma ferramenta útil a ser empregada conjuntamente com as ferramentas espectroscópicas disponíveis.

1.6 Solvatocromismo

A classe das 1,8-naftalimidás, bem como várias outras imidas aromáticas apresentam uma propriedade interessante que é o solvatocromismo. O solvatocromismo é o efeito no qual o espectro eletrônico de uma molécula varia com alterações do meio, ou seja, quando há considerável modulação dos níveis eletrônicos conforme se muda de um solvente para o outro.

Para que se observe uma dependência do espectro eletrônico com o solvente empregado, a distribuição de densidades eletrônicas entre os estados fundamental e excitado devem ser consideravelmente distintas (LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014). Caso isso seja satisfeito, os efeitos de estabilização/desestabilização que o solvente promoverá em ambos os estados são diferentes, o que acarretará em uma energia de transição diferente para cada meio empregado (LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014).

No universo das moléculas orgânicas aromáticas, as transições eletrônicas mais preponderantes são as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. As transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são bandas inerentemente solvatocrômicas, visto que nesta transição o elétron sai de um orbital contido no plano do anel aromático e tem como destino orbitais de simetria π^* , localizados acima e abaixo do plano do anel (vide exemplo da Figura 10). Desta forma, as transições $n \rightarrow \pi^*$ sempre levam a uma mudança de momento de dipolo (μ) considerável entre os estados fundamental e excitado, consistindo de bandas solvatocrômicas (LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014).

Já as transições $\pi \rightarrow \pi^*$, ambos os orbitais estão distribuídos ao longo da mesma região do espaço. Com isso, essa transição não induziria uma grande diferença de momento de dipolo entre os estados fundamental e excitado. Entretanto, a presença de substituintes doadores ou aceptores de elétrons no cerne aromático pode mudar este cenário, pois estes grupos teriam diferentes efeitos nos orbitais envolvidos podendo levar também a um efeito solvatocrômico (REICHARDT; WELTON, 2011; LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014).

Figura 10 - Representação dos orbitais n e π^* em uma molécula de piridina, evidenciando a diferença na distribuição espacial dos orbitais ao longo da molécula

Fonte: próprio autor

No caso de estudo de solvatocromismo em complexos de coordenação, normalmente o centro dos estudos são as bandas de transferência de carga. Isso devido ao fato de essas transições envolverem o deslocamento de densidade eletrônica de um orbital de caráter

metálico para um orbital de caráter ligante ou vice e versa (CURTIS; SULLIVAN; *et al.*, 1983; MANUTA; LEES, 1986).

Estudos de solvatocromismo normalmente operam através da correlação da energia de uma transição solvatocrômica com algum parâmetro de solvente que está de alguma forma atrelado à característica de polaridade do solvente. Esses parâmetros podem ser obtidos das mais diversas formas, como cálculos teóricos, levando em consideração a estrutura molecular dos solventes, ou por meio de parâmetros empíricos, gerados a partir de um efeito observado a partir de alguma técnica experimental, como por exemplo a variação da energia de transição no UV-vis de alguma sonda em função de mudança de solvente (REICHARDT; WELTON, 2011; LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014).

Parâmetros computacionais de polaridade são os mais usualmente reportados, como a constante dielétrica e o momento de dipolo elétrico. São parâmetros físicos derivados considerando o arranjo estrutural das moléculas do solvente no vácuo, ponderando aspectos como simetria e diferenças de eletronegatividade entre os átomos que compõe a molécula (LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014). Usualmente esses parâmetros são tratados como se o solvente estivesse disperso em um contínuo em torno do soluto. Esta é uma aproximação simplista que não condiz com a realidade, e não levar em consideração interações específicas do soluto com as moléculas do solvente abre brechas para um mal funcionamento deste modelo (REICHARDT; WELTON, 2011; LINERT; HOLZWEBER; *et al.*, 2014).

Já os parâmetros empíricos são obtidos através de experimentos, e são associados a alguma grandeza mensurável – como por exemplo constantes de velocidade de reação, constantes de equilíbrio ou energia de transições eletrônicas. Embora a princípio não pareça, os parâmetros empíricos são sensíveis a muitos fatores que não são ponderados nos modelos físicos de tratamento de polaridade de solvente, como descontinuidade no meio, interações intermoleculares solvente-soluto, esferas de solvatação – visto que tais fatores têm influência direta nas propriedades mensuradas (REICHARDT; WELTON, 2011).

Existem vários parâmetros de polaridades empíricos, cada um trazendo informações distintas e com diferentes ponderações às diversas variáveis que o fenômeno usado como sonda traz. Cabe ao pesquisador fazer a escolha do melhor parâmetro a ser utilizado, conhecendo os fatores importantes para o funcionamento da sonda e o fenômeno o qual pretende investigar.

Um exemplo de parâmetro empírico de polaridade é o parâmetro de polaridade $E_T(30)$, que foi proposto por Dimroth e Reichardt em 1963, formulado a partir da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de maior energia do corante piridínio *N*-fenolato betaína (estrutura apresentada na Figura 11). Esta banda de absorção do corante apresenta uma ampla variação de energia conforme o meio no qual se encontra, indo de 810 nm em éter difenílico até 453 nm em água (357 nm de variação) (REICHARDT; WELTON, 2011). Os valores para este parâmetro foram calculados a partir da energia do máximo da transição do corante (em cm^{-1}) segundo a equação 2, na qual h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo e ν a energia da transição do corante no solvente estudado (em cm^{-1}) (REICHARDT; WELTON, 2011).

Figura 11 - Estrutura do corante piridínio *N*-fenolato betaína, sonda de referência do parâmetro $E_T(30)$

Fonte: (REICHARDT; WELTON, 2011)

$$E_T(30) = h c \nu = 2.859 \times 10^{-3} \nu \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} \text{ (Equação 2)}$$

Este parâmetro foi determinado para uma vasta gama de solventes, e também para diversas misturas binárias de solventes. Ele é bastante utilizado para estudos de solvatocromismo pois devido à grande sensibilidade da sonda às variações no meio, pôde-se estabelecer uma escala que é capaz de distinguir até mesmo solventes bem semelhantes entre si.

2 Objetivos

O objetivo principal deste estudo é a síntese e caracterização espectroscópica do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$, que combina um ligante da classe das 1,8-naftalimidas com um acetato trinuclear de rutênio.

Mais especificamente, para a investigação espectroscópica deste estudo, focou-se nos seguintes aspectos:

- Atribuição de bandas do espectro eletrônico de absorção no UV-vis para ambos complexo e ligante livre, que foi realizada através de cálculos de teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT) aliados à representação através dos orbitais naturais de transição (NTO);
- Avaliação do efeito de solvatocromismo nos espectros eletrônicos de absorção no UV-vis tanto para o ligante livre N-(4-piridil)-1,8-naftalimida quanto para o complexo trissubstituído $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$;
- Averiguação do fenômeno de empilhamento π para o ligante livre, tanto em estado sólido, que foi observado através de difração de raios-X de monocristal, quanto em solução, que é detectado através de ensaios de fluorescência.
 - Para o estudo do empilhamento π em solução do ligante, utilizou-se cálculos computacionais para inferir aspectos como a geometria de tais pilhas π em solução e também a energia de estabilização de tais agregados em soluções.

3 Parte experimental

3.1 Procedência dos reagentes

Solventes	Procedência
Acetona	Êxodo Científica
Acetonitrila	LiChrosolv

Acetonitrila-d ₃	Sigma Aldrich
Ácido tricloroacético	Sigma Aldrich
Clorofórmio	Riedel-de Haën
1,2-Dicloroetano	Merck
Diclorometano	Riedel-de Haën
Dimetilsulfóxido	Sigma Aldrich
Etanol	Emsure
Éter etílico	Êxodo Científica
Etilenoglicol	Synth
Isopropanol	Sigma Aldrich
Metanol	Riedel-de Haën
Tetraidrofurano	Sigma Aldrich
Reagentes	Procedência
Ácido acético glacial	Synth
Ácido nítrico	Synth
Ácido sulfúrico	Synth
Acetato de sódio trihidratado	ACS
Alumina neutra	Sigma Aldrich
4-Aminopiridina	Sigma Aldrich
Anidrido 1,8-naftálico	Sigma Aldrich
Brometo de potássio	Sigma Aldrich
Hexafluorofosfato de amônio	Strem Chemicals

Hidrazina	Sigma Aldrich
Cloreto de rutênio (III) hidratado	Sigma Aldrich

3.2 *Caracterização Espectroscópica*

3.2.1 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do UV-vis foram registrados em um espectrofotômetro Agilent, modelo Cary 60, com faixa de aquisição máxima de 190 a 1100 nm e resolução de 0,5 nm. Empregou-se uma cubeta de 10 mm de caminho óptico para as análises.

3.2.2 Ressonância magnética nuclear

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um espectrofotômetro Bruker Advance 500 MHz, em soluções em solventes deuterados, com a calibração sendo feita a partir de um padrão interno, o tetrametilsilano (TMS), ao qual é atribuído o deslocamento químico de 0,00 ppm. Nos casos onde o TMS não está presente, a calibração foi feita a partir do sinal residual de solvente, de acordo com os deslocamentos químicos relatados em (FULMER; MILLER; *et al.*, 2010).

A aquisição dos espectros foi feita pelo técnico Ms. Vinícius Palaretti, funcionário do Departamento de Química da FFCLRP-USP.

3.2.3 Espectroscopia eletrônica de emissão na região do UV-vis

As análises de luminescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Shimadzu, modelo RF-5301PC, com resolução de 1,5 nm. Para todas as análises, utilizou-se uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico com as quatro faces transparentes. Utilizou-se fenda de excitação de 5 nm e de emissão de 3 nm nos experimentos realizados.

3.2.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige 21, com janela de aquisição de 200 a 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 varreduras. Os espectros foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio – grau espectroscópico.

3.2.5 Difração de raios X de monocristal

Os difratogramas de raios X do ligante *N*-piridil-1,8-naftalimida foram obtidos a partir do difratômetro de raios X Bruker Apex duo. O equipamento é de responsabilidade do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Os difratogramas foram obtidos pela técnica Deborah Simoni, e o tratamento dos dados feito pelo Prof. Dr. André Luiz Barbosa Formiga.

3.2.6 Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por spray de elétrons (ESI-MS)

Os espectros de ESI-MS foram registrados de um espectrômetro Bruker micrOTOF QII. Utilizou-se mistura de água/acetonitrila para levar a *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida (abreviada por NI-py) e o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$ para a fase gasosa. Para o ligante, utilizou-se ácido fórmico para ionização da amostra. Para obter a fragmentação do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ através de CID (*collision induced dissociation*), empregou-se fluxo de argônio e energia de 45 eV.

3.2.7 Análise Elementar (CHN)

As análises elementares para determinação de porcentagem em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos sólidos analisados foram obtidas de um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series II, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.2.8 Voltametria cíclica

Os experimentos de voltametria para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ foram conduzidos em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, em uma célula de três eletrodos. Utilizou-se um eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência, eletrodo de platina como eletrodo auxiliar, e FTO (“fluorine-doped tin oxide modified glass”) como eletrodo de trabalho.

Para o registro dos voltamogramas, o complexo foi depositado no FTO a partir de sucessivas adições de solução saturada do complexo em acetonitrila à superfície do vidro, seguidas de secagem do solvente. Os voltamogramas foram registrados em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹.

3.2.9 Estudo de solvatocromismo do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis

Preparou-se soluções a uma concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do ligante nos solventes: metanol, etanol, tetraidrofurano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, clorofórmio, dimetilsulfóxido, etilenoglicol, acetonitrila, hexano, acetato de etila, éter etílico, e isopropanol. Em alguns casos, devido à insolubilidade do ligante, removeu-se o excesso de sólido por filtração. A partir dessas soluções, registrou-se espectros eletrônicos de absorção no UV-vis no espectrofotômetro Agilent Cary 60.

3.2.10 Estudo de solvatocromismo do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis

Preparou-se soluções do complexo em concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ nos solventes: acetonitrila, acetato de etila, n-butanol, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido, etilenoglicol, etanol e tetraidrofurano. Assim como no caso do ligante, em alguns solventes houve precipitação, e o sólido foi isolado por filtração. Registrou-se para cada uma dessas condições espectros de absorção na região do UV-vis, no espectrofotômetro Agilent Cary 60.

3.2.11 Estudo da emissão do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida em misturas binárias água:acetonitrila para averiguar ocorrência de empilhamento π em solução

Preparou-se 11 soluções a uma concentração de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida em misturas binárias de solvente água:acetonitrila, com frações volumétricas de água de: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100%. Para cada uma das soluções, registrou-se um espectro eletrônico de emissão na região do UV-vis, com excitação em 345 nm.

3.3 Sínteses

3.3.1 Ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida

A rota sintética para o ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida foi desenvolvida a partir do aprimoramento de rotas sintéticas já publicadas (BAROOAH; TAMULY; *et al.*, 2005; CAO; CHANG; *et al.*, 2005).

Em um balão de fundo redondo, solubilizou-se 4,0 g de anidrido 1,8-naftálico (20,2 mmol, 1,00 equivalente) e 5,7 g de 4-aminopiridina (60,6 mmol, 3,00 equivalentes) em 300 mL de tolueno previamente tratado e então acoplou-se um condensador de refluxo e um sistema Dean-Stark. Esta mistura foi aquecida a refluxo por 24 horas sob agitação magnética constante na temperatura de 150 °C até total conversão do material de partida, que foi monitorada por cromatografia em camada delgada de sílica. A solução foi então resfriada até temperatura ambiente, havendo precipitação de um sólido branco. O meio reacional foi filtrado sob pressão reduzida em papel de filtro qualitativo e lavado com água deionizada gelada. Este sólido foi purificado por recristalização em metanol. Por fim, obteve-se 3,49 g do ligante *N*-piridil-1,8-naftalimida (12,7 mmol, $\eta = 63,0 \%$ - Análise elementar – teórico: C 74,4%, H 3,6%, N 10,2% - obtido: C 73,8%, H 3,5%, N 10,1%).

3.3.2 Cluster-mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$

A síntese do cluster mãe foi realizada seguindo protocolo experimental descrito em (BAUMANN; SALMON; *et al.*, 1978). Em um balão de fundo redondo, adicionou-se

10,5560 g (128,68 mmol, 6,73 equivalentes) de acetato de sódio, 125 mL de etanol P.A., 5 g (19,12 mol, 1,00 equivalente) de cloreto de rutênio tri-hidratado e 125 mL de ácido acético glacial (2,19 mmol, 114,15 equivalentes). A mistura foi aquecida a refluxo, no qual foi mantida por 4 horas sob agitação magnética. Após as 4 horas de refluxo, o balão foi levado à geladeira por 12 h. A solução foi então filtrada sob pressão reduzida em funil de Büchner com papel de filtro qualitativo para remoção de excesso de acetato de sódio da solução. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. O solvente da água-mãe foi removido por pressão reduzida, obtendo-se ao fim um óleo verde escuro. Por três vezes, adicionou-se 100 mL de metanol ao óleo e removeu-se o solvente por pressão reduzida. Ao óleo final obtido, adicionou-se 200 mL de acetona para a precipitação do cluster-mãe. A mistura foi então filtrada por pressão reduzida em funil de Büchner com papel de filtro qualitativo, e o sólido verde escuro obtido foi lavado com etanol seguido de éter dietílico, ambos gelados, sendo posteriormente alocado em dessecador contendo sílica-gel como agente secante. Obteve-se 6,2409 g do sólido verde escuro. O rendimento dessa síntese não é calculado, pois há um enorme excesso de acetato de sódio junto ao sólido que não pode ser removido.

3.3.3 Complexo simétrico com três naftalimidias $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$

A um balão de fundo redondo, adicionou-se 0,26 g (0,95 mmol, 3,13 equivalentes) de *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida, 0,25 g (0,30 mmol, 1,00 equivalente) de cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ e 30 mL de uma mistura de metanol e tetra-hidrofurano 1:1 (v/v). Agitou-se a solução sob refluxo por 1 hora. Após o refluxo, aguardou-se o resfriamento a temperatura ambiente da solução e adicionou-se 200 µL de peróxido de hidrogênio P.A. e um excesso de 0,50 g de hexafluorofosfato de amônio dissolvido em 5 mL de metanol. O solvente do meio reacional foi removido por evaporação por pressão reduzida. O sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna de adsorção em alumina neutra, utilizando-se como fase móvel uma mistura de acetonitrila e diclorometano, em proporção 3:2 (v/v). O sólido isolado foi seco a massa constante em dessecador contendo sílica-gel como agente secante. Obteve-se 135 mg (0,082 mmol de um sólido azul, $\eta = 27,3\%$ - Análise elementar – calculado: C 46,9%, H 3,3%, N 4,9% - obtido: C 46,2%, H 3,5%, N 4,6%)

3.4 Metodologia Computacional

Todos os cálculos teóricos aqui relatados foram realizados pela Dra. Ana Paula de Lima Batista, pós-doutoranda do nosso grupo de pesquisa.

3.4.1 Estudo dos estados eletrônicos por orbitais naturais de transição (NTO)

Para o estudo de estrutura eletrônica do ligante *N*-(4-piridil-1,8-naftalimida, do cluster mãe $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{CH}_3\text{COO}$ e do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$, empregou-se teoria do funcional de densidade (DFT) para obter as propriedades do respectivo estado eletrônico fundamental, e a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TD-DFT) para os estados eletrônicos excitados. Todos os cálculos foram realizados no programa ORCA (versão 4.1.1) (NEESE, 2012).

O programa VMD (HUMPHREY; DALKE; *et al.*, 1996) foi usado para representar as estruturas e as propriedades moleculares relacionadas a elas. Para obter a geometria otimizada e a estrutura eletrônica do estado eletrônico fundamental de cada sistema, o nível de teoria DFT/BP86-D3(BJ)/def2-TZVP foi empregado (PERDEW, 1986; BECKE, 1988; WEIGEND; AHLRICHS, 2005; WEIGEND, 2006; GRIMME; ANTONY; *et al.*, 2010; HENDERSON; GLOVER; *et al.*, 2015). Esse funcional de densidade foi usado com sucesso para descrever a estrutura do estado eletrônico fundamental de outros sistemas químicos relacionados (AOTO; BATISTA; *et al.*, 2017; ATKINS; TALOTTA; *et al.*, 2017; BATISTA; DE OLIVEIRA-FILHO; *et al.*, 2017; NISBETT; TU; *et al.*, 2018).

As estruturas otimizadas no nível DFT/BP86-D3(BJ)/def2-TZVP foram utilizadas para o posterior estudo dos estados eletrônicos excitados. Para o cálculo das propriedades dos estados eletrônicos excitados, foi empregado o nível de teoria TD-DFT/B3LYP/def2-SVP (VOSKO; WILK; *et al.*, 1980; LEE; YANG; *et al.*, 1988; BECKE, 1993; WEIGEND; AHLRICHS, 2005; WEIGEND, 2006).

3.4.2 Investigação de formação de dímeros do ligante NI-py

A fim de inferir sobre as possíveis estruturas dos agregados de NI-py formados em cada solvente, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados empregando o pacote de programas Gaussian 09 (FRISCH; TRUCKS; *et al.*, 2009).

As geometrias do estado fundamental (singleto) foram otimizadas com o nível de teoria DFT/M06-2X/def2-SVP (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965; WEIGEND; AHLRICHS, 2005; WEIGEND, 2006; ZHAO; TRUHLAR, 2008) e levando em consideração os efeitos de cada um dos solventes explorados (água e acetonitrila) via o modelo SMD(MARENICH; CRAMER; *et al.*, 2009). Cálculos de frequência foram executados para confirmar que as estruturas obtidas correspondiam a um mínimo e, então, obter os valores da energia livre de Gibbs para cada sistema e processos explorados.

Para uma investigação mais detalhada dos fatores que estabilizam a formação do dímero em sua geometria otimizada, o método SAPT0 (zeroth-order symmetry-adapted perturbation theory) foi empregado. Nesta metodologia, a correlação intramolecular é ignorada, e as interações intermoleculares são tratadas conforme a teoria da perturbação de segunda ordem. Esse método permite desmembrar a energia de interação das subunidades no dímero em quatro componentes principais: eletrostático (E_{eletrost}), de troca (E_{troca}), de indução (E_{ind}) e de dispersão (E_{Disp}), conforme abaixo:

$$E_{\text{SAPT0}} = E_{\text{eletrost}} + E_{\text{troca}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} \quad (\text{Equação 3})$$

O termo E_{eletrost} refere-se à interação coulômbica entre os monômeros. E_{troca} pode ser considerado como uma correção de Pauli à energia eletrostática, enquanto E_{ind} refere-se a polarização mútua que uma subunidade causa na outra. O termo de dispersão, E_{disp} , resume as flutuações instantâneas de carga (forças de dispersão de London) no sistema.

Os cálculos SAPT0 foram feitos com o software Psi4 (PARRISH; BURNS; *et al.*, 2017), junto com o conjunto de bases def2-SVP e as bases auxiliares correspondentes para usar a aproximação *density-fitting*, def2-SVP-JKFIT e def2-SVP-RI (HELLWEG; HÄTTIG; *et al.*, 2007; WEIGEND, 2008).

4 Resultados e discussão

4.1 Síntese dos compostos estudados

4.1.1 Ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida

Figura 12 - Esquema da síntese do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida

Fonte: próprio autor

A síntese deste ligante não é inédita, havendo várias estratégias adotadas (BAROOAH; TAMULY; *et al.*, 2005; CAO; CHANG; *et al.*, 2005). A reprodução da síntese seguindo-se protocolo dessas duas referências não se mostrou muito eficaz, visto que se obteve rendimentos bastante baixos. Desta forma, a síntese aqui reportada foi adaptada a partir destes procedimentos, e se mostrou mais eficiente.

Um sistema Dean-Stark foi utilizado nesta adaptação para continuamente remover a água que é formada na condensação da amina no anidrido naftálico, favorecendo a obtenção do produto de interesse via deslocamento de equilíbrio. Observou-se também que o emprego de tolueno levou a um consumo total dos materiais de partida (consumo monitorado em cromatografia em camada delgada de sílica, com revelação feita com luz ultravioleta), acarretando num maior rendimento.

A estrutura deste ligante obtido foi determinada por difração de raios-X de monocristal, e confirmada também a partir de outros experimentos como ^1H e ^{13}C RMN, COSY, espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons, análise elementar CHN e FTIR.

4.1.2 Cluster Mãe

Figura 13 - Esquema de síntese do cluster-mãe. As cores das representações dos complexos inorgânicos remetem às colorações dos sólidos obtidos

Fonte: próprio autor

A síntese do precursor-mãe foi realizada segundo a proposta de (BAUMANN; SALMON; *et al.*, 1978). Essa síntese é bem estabelecida, e a sua formação é atribuída à ocorrência de um mecanismo de automontagem (TOMA; ARAKI; *et al.*, 2001). Nesta etapa, a espectroscopia eletrônica na região do UV-vis constitui uma eficiente ferramenta de monitoramento da reação e caracterização do produto formado, pois os clusters trinucleares de rutênio apresentam bandas bem características, sensíveis à troca de ligantes, o que permite que se faça um acompanhamento de cada etapa sintética.

A formação do precursor-mãe é evidenciada pela sua cor verde escuro característica. O cloreto de rutênio apresenta uma coloração marrom quando dissolvido em etanol, e ao longo do refluxo passa por uma coloração avermelhada intermediária antes de atingir a coloração verde-petróleo do precursor-mãe.

Após o término do refluxo e filtração para remoção do excesso de acetato de sódio não solúvel no meio, o solvente da água-mãe obtida é removido por pressão reduzida. O resultado deste processo é um óleo verde bastante viscoso, que consiste de cluster mãe junto de ácido acético e etanol residual. Para a remoção do ácido acético, as sucessivas adições de metanol seguidas de evaporação de solvente por pressão reduzida são realizadas, mas o produto ainda permanece como um óleo escuro. Para a cristalização do produto, adiciona-se acetona a esse óleo, e os cristais podem ser então filtrados por sucção.

O sólido isolado dessa síntese é empregado como precursor para a obtenção do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$.

4.1.3 Complexo simétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$

Figura 14 - Esquema de síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$. As cores utilizadas para representar os complexos inorgânicos correspondem à coloração dos respectivos complexos em estado sólido.

Fonte: próprio autor

Para a síntese do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ (abreviado como trisNI⁺), substituiu-se todas as três posições lábeis do cluster mãe, através do uso de uma estequiometria 3:1 ligante/complexo (pequeno excesso adicionado para melhoria do rendimento). Este complexo é denominado complexo simétrico, pois todas as três posições lábeis do precursor-mãe estão substituídas por um mesmo ligante.

Esta síntese foi feita em uma mistura tetraidrofurano:metanol 1:1 (v/v) em temperatura de refluxo, principalmente por conta da solubilidade do ligante NI-py. No início da reação, observa-se grande quantidade de sólido branco insolúvel no meio reacional, mas conforme a temperatura da mistura vai aumentando, observa-se a dissolução desse sólido, evidenciada pelo desaparecimento do sólido branco insolúvel. O meio reacional assume uma cor verde ao término do refluxo. Adiciona-se ao fim da reação 100 µL de peróxido de hidrogênio P.A., que faz com que a solução torne-se azul. Ao longo de várias tentativas de síntese, observou-se a presença de uma mistura do produto oxidado (planejado) e do respectivo composto reduzido, com carga formal zero. O peróxido de hidrogênio garante o isolamento apenas do complexo oxidado – com centros metálicos nos números de oxidação +3/+3/+3.

Atribui-se a cor verde observada como uma resultante da mistura do complexo simétrico em sua forma oxidada $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$, de coloração azul, com este mesmo complexo em sua forma reduzida, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]$, de coloração amarela. Esta proposta é plausível, visto que no experimento de voltametria cíclica (Figura 15), observou-se que o processo redox +1/0 do cluster ocorre em 0,365 V (*versus* eletrodo padrão de hidrogênio), um potencial relativamente baixo, mostrando que esse processo pode acontecer sem a presença de um forte oxidante/redutor no meio.

Figura 15 – Voltametria cíclica do complexo trisNI⁺ registrado em solução aquosa de KCl (0,1 mol L⁻¹), utilizando-se eletrodo de FTO como eletrodo de trabalho

Fonte: (MATEUS; SOUZA; *et al.*, 2020) - adaptado

Após a purificação por cromatografia em coluna de adsorção, este produto foi caracterizado por ¹H RMN, COSY, espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons e FTIR.

4.2 Caracterização estrutural dos compostos

4.2.1 Ligante N-(4-piridil)-1,8-naftalimida

O ligante N-(4-piridil)-1,8-naftalimida teve sua composição confirmada por análise elementar, e estrutura elucidada através das técnicas de espectrometria de massas,

espectroscopia vibracional no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, de carbono 13 e COSY.

Os dados de análise elementar estão resumidos na Tabela 2. A técnica de análise elementar indica que a constituição elementar do sólido obtido condiz com a esperada para o produto de interesse, e corrobora com um alto grau de pureza do composto obtido, o que é evidenciado pelos baixos erros percentuais relativos obtidos para todos os três elementos.

Tabela 2 - Dados de análise elementar CHN para o ligante naftalimida e comparação com os valores teóricos esperados

	Carbono / %	Hidrogênio / %	Nitrogênio / %
Amostra	73,92	3,53	10,22
Esperado	73,84	3,49	10,17
Erro relativo percentual	0,107	1,09	0,539

Fonte: próprio autor

A espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons de alta resolução indica que a molécula-alvo foi obtida com sucesso, visto que foi possível detectar no espectro de ESI-MS em modo positivo a relação massa/carga esperada para o ligante NI-py protonado (devido à adição de ácido fórmico para a ionização da amostra via protonação). Também foram detectados adutos da naftalimida associada tanto com sódio como com potássio (Figura 16)

Embora haja a correlação entre a relação massa/carga esperada e a obtida do íon molecular, a espectrometria de massas sozinha não é suficiente para se concluir que o produto obtido é de fato o esperado, visto que outros isômeros apresentariam exatamente a mesma relação que a obtida, devido ao fato da molécula ser constituída dos mesmos átomos.

Figura 16 - Espectro de ESI-MS para o ligante NI-py, com a atribuição dos principais picos observados

Para iniciar a tarefa de descobrir se o produto esperado foi realmente formado, a espectroscopia vibracional no infravermelho é um bom ponto de partida. A partir dela, pode-se identificar a presença de grupos funcionais típicos, que constituem evidências iniciais de formação do produto esperado. O espectro de FTIR está apresentado na Figura 17, e a atribuição completa das bandas do FTIR consta na Tabela 3.

Figura 17 - Espectro de FTIR da *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida em pastilha de KBr. As principais bandas estão destacadas na figura (em cm^{-1})

Fonte: próprio autor

Tabela 3 - Atribuição das bandas presentes no espectro de FTIR da *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida. O indicador “s” informa que a banda é de grande intensidade, enquanto “w” que é de pequena intensidade²

Banda / cm^{-1}	Atribuição
3077w	$\nu \text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$
3053w	$\nu \text{ C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$
1704s	$\nu_{\text{s}} \text{ C=O}$
1671s	$\nu_{\text{as}} \text{ C=O}$
1345s	$\nu \text{ C-N-C imídico}$

Fonte: próprio autor

² ν é abreviação de estiramento, com ν_{s} e ν_{as} significando estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente.

No espectro de FTIR, figuram-se as bandas em 1704 e 1671 cm^{-1} , que são referentes a estiramentos de grupos carbonílicos da molécula. Porém, a principal banda que figura no espectro que constitui uma evidência que a condensação imídica ocorreu é a banda em 1345 cm^{-1} , que é referente a um estiramento C-N-C.

Evidência mais robusta acerca da estrutura molecular do produto formado foi obtida a partir dos espectros de RMN. A técnica de ressonância magnética nuclear é valiosa para a confirmação da obtenção do produto de interesse. Trata-se de uma técnica espectroscópica que dá informações diretamente ligadas à estrutura química e a organização relativa dos átomos dentro da molécula. O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio pôde ser inteiramente atribuído de acordo com os deslocamentos químicos e multiplicidades observados. O espectro de ^1H RMN está contido na Figura 18, e os dados obtidos e atribuição dos sinais na Tabela 4.

O espectro de ^{13}C RMN do ligante também foi registrado e inteiramente interpretado, a partir dos experimentos de RMN de ^{13}C com próton desacoplado e do experimento de DEPT 135. Os espectros correspondentes e a atribuição de sinais constam na Figura 19.

Mais uma técnica de RMN empregada para fins de confirmação que o produto obtido foi o de fato esperado foi a técnica COSY. O espectro de COSY é um espectro bidimensional, no qual a presença de sinal cruzado indica hidrogênios que estão distantes de exatas três ligações químicas dentro da molécula. O experimento de COSY está apresentado na Figura 20.

Figura 18 - Espectro de ^1H -RMN do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida em clorofórmio deuterado (concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

Fonte: próprio autor

Tabela 4 - Atribuição dos sinais de ^1H RMN do ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida

Atribuição	Deslocamento químico / ppm	Multiplicidade	Integral
H(1)	8,84	Dubleto	2,00
H(2)	7,33	Dubleto	2,00
H(3)	8,66	Dubleto	2,00
H(4)	7,82	Tripleto	2,00
H(5)	8,31	Dubleto	2,00

Fonte: próprio autor

Figura 19 - Espectros de RMN ^{13}C com próton desacoplado (em azul) e DEPT 135 (em vermelho) e atribuição de sinais para o ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida (solução em clorofórmio, concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

70

Figura 20 - Espectro de COSY da *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida em CDCl_3 em concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: próprio autor

Além de todos esses experimentos, para o ligante não-coordenado foi possível a obtenção de um monocristal que serviu para a técnica de DRX de monocristal. A partir dos difratograma obtido, foi possível otimizar a estrutura mais provável com tal padrão de difração e essa estrutura foi condizente com a estrutura da *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida. Isso constitui uma evidência inequívoca que o produto esperado foi de fato obtido. A estrutura otimizada via software ORTEP está apresentada na Figura 21, enquanto a célula unitária da NI-py está na Figura 22.

Figura 21 – Diagrama ORTEP obtido através da interpretação dos difratogramas de raios X de monocristal obtidos da NI-py

Fonte: próprio autor – gerado a partir do software ORTEP

Figura 22 – Célula unitária da NI-py obtida por difração de raios X de monocristal

Fonte: próprio autor – gerado a partir do software Mercury

Outra informação interessante que o DRX mostra é a formação de pilhas π que podem ser observadas na figura da célula unitária (Figura 22). Embora o centro naftalênico e piridínico não pertencem ao mesmo plano é possível observar que, em estado sólido, os cernes naftalênicos das moléculas de NI-py estão paralelos entre si, enquanto os anéis piridínicos também estão, mesmo que em um plano diferente, mostrando que as interações π são relativamente fortes, a ponto de induzir a organização do estado sólido.

4.2.2 Complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$

O complexo simétrico contendo três moléculas de NI-py como ligantes periféricos - $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ foi caracterizado estruturalmente por espectroscopia vibracional no infravermelho, espectrometria de massas com ionização por spray de elétrons, e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (unidimensional e COSY).

No caso de complexos trinucleares de rutênio, a espectrometria de massas dá uma informação valiosa que não é comum de ser analisada para moléculas orgânicas simples: a distribuição isotópica. O rutênio apresenta 7 isótopos estáveis (SEDDON; SEDDON, 1985;

TOMA; NIKOLAOU; *et al.*, 2004), e todos eles figuram em quantidades expressivas, que são observadas na espectrometria de massas. No caso de formação dos cluster trinucleares de rutênio, devido à presença desses 7 isótopos distintos, a combinação de três íons de rutênio faz com que os picos que representam estruturas com 3 íons de rutênio tenha um padrão isotópico característico e distinto de um único íon de rutênio, e este padrão permite averiguar se um dado pico é referente a um cluster trinuclear ou não (EBERLIN; TOMAZELA; *et al.*, 2006).

O padrão de distribuição isotópico de clusters trinucleares de rutênio é típico, e a sua presença no espectro experimental é uma evidência da composição do composto analisado (TOMA; NIKOLAOU; *et al.*, 2004).

O espectro de massas registrado está apresentado na Figura 23. Nele, foi observado o íon molecular com carga +1 (evidenciado pela variação dos picos isotópicos de 1 em 1 unidade de m/z) previsto para a estrutura do cluster trisNI^+ , com relação massa carga de 1497, e distribuição isotópica de acordo com a calculada para um cluster trinuclear de rutênio (o padrão de distribuição isotópica teórico está representado na figura pelo sombreamento cinza).

Além disso, foram registrados picos que são referentes ao cluster após eliminação de 1 e 2 moléculas de NI-py, sendo ou não substituídas por moléculas de água. Essas evidências por si só já são bastante fortes para a confirmação da obtenção do produto. É importante de se pontuar que esses íons fragmentos não eram esperados de um experimento de ESI-MS, onde não é para haver fragmentação do composto estudado, mas sua formação ocorreu devido à elevada energia de cone empregada. Ainda que formados de modo descontrolado, sua atribuição foi possível. Um resumo das atribuições do espectro de massas está apresentado na Tabela 5.

Figura 23 - Espectro de massas com ionização por eletronspray, e padrão de fragmentação obtido por CID para o complexo tris-NI⁺, com as atribuições dos picos; Inset: ampliação do pico correspondente ao íon molecular e sua distribuição isotópica (o sombreado cinza refere-se ao padrão isotópico calculado para o fragmento proposto)

Fonte: (MATEUS; SOUZA; *et al.*, 2020)

Tabela 5 - Atribuição do espectro de massas para o complexo trisNI⁺

m/z	Fragmento Proposto
1496	[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (NI-py) ₃] ⁺
1240	[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (NI-py) ₂ (H ₂ O)] ⁺
1222	[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (NI-py) ₂] ⁺
983	[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (NI-py)(H ₂ O) ₂] ⁺
965	[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (NI-py)(H ₂ O)] ⁺
947	[Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (NI-py)] ⁺

Fonte: próprio autor

O espectro de FTIR do complexo trisNI⁺ também foi registrado em pastilha de KBr. Novamente esta técnica se mostra útil na identificação de grupos funcionais no complexo, dando informações adicionais acerca da estrutura obtida. Além das bandas observadas para a NI-py, observa-se também as bandas de estiramento de acetatos em 1586 e 1486 cm⁻¹ (estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente), na região típica da observada para clusters trinucleares (TOMA; ARAKI; *et al.*, 2001). O espectro de FTIR completo registrado e as atribuições de banda estão apresentados na Figura 24 e Tabela 6 respectivamente.

Utilizou-se RMN também na caracterização do complexo formado. No caso deste complexo, que apresenta carga formal +1, há um efeito particular que é incomum no universo da RMN aplicada a compostos orgânicos. Esse cluster é paramagnético, apresentando um elétron desemparelhado na estrutura, e devido a isso, sofre um fenômeno chamado de anisotropia paramagnética (BANCI; PICCIOLI; *et al.*, 1992; BERTINI; LUCHINAT; *et al.*, 2001).

A resultante de spin não nula no complexo faz com que o elétron desemparelhado, ao ser exposto a um campo magnético externo aplicado pelo espectrofotômetro, gera um campo magnético em resposta a esse campo externo. Por consequência, o campo gerado pelo elétron desemparelhado perturba o campo magnético resultante no entorno dos núcleos. Por isso, há mudanças nos deslocamentos químicos dos sinais (BANCI; PICCIOLI; *et al.*, 1992; BERTINI; LUCHINAT; *et al.*, 2001).

Figura 24 - Espectro de FTIR do complexo trisNI⁺ em pastilha de KBr (a) faixa de aquisição completa (b) recorte entre 1900 e 500 cm⁻¹. As principais bandas estão destacadas na figura (em cm⁻¹)

Fonte: próprio autor

Tabela 6 - Atribuição das bandas presentes no espectro de FTIR do cluster trisNI⁺. O indicador “s” informa que a banda é de grande intensidade, enquanto “w” que é de pequena intensidade

Banda / cm ⁻¹	Atribuição
3062w	v C _{sp2} -H
2924w	v C _{sp3} -H
1712s	v _s C=O
1666s	v _{as} C=O
1586s	v _{as} COO ⁻
1426s	v _s COO ⁻
1347s	v C-N-C imídico

Fonte: próprio autor

Em muitos casos de complexos paramagnéticos, não se é possível registrar um espectro de RMN, devido ao elétron desemparelhado diminuir consideravelmente o tempo de relaxação dos núcleos, ao extremo de o estado excitado não persistir por tempo suficiente a ponto de ser detectado. Porém, é possível atenuar este efeito via deslocalização do elétron desemparelhado, fazendo com que a resultante de spin se encontre diluída ao longo da molécula. Assim, a resposta do elétron desemparelhado ao campo externo é diminuída, permitindo que obtenha-se espectros de RMN resolvidos mesmo nos casos de compostos paramagnéticos (BERTINI; LUCHINAT; *et al.*, 2001).

O espectro de RMN de hidrogênio do complexo e a atribuição dos sinais estão apresentados na Figura 25. A característica mais atípica que é observada nesse espectro é o deslocamento químico do hidrogênio na posição 2 do grupo piridil (com descritor (2) na Figura 25), que apresenta deslocamento químico de 8,84 ppm na NI-py não coordenada. Neste espectro o sinal ocorre em 0,75 ppm, se tratando de um núcleo bastante blindado pela eletrosfera. Isso é devido ao efeito do elétron desemparelhado no complexo, e mostra o grande desvio de deslocamento químico em relação ao RMN típico de moléculas diamagnéticas. Esse é o núcleo que sofre maior variação de deslocamento químico, o que é bastante lógico, já que se trata do núcleo de hidrogênio que se encontra mais próximo de um íon de rutênio da estrutura.

Comparando-se o deslocamento químico de hidrogênios equivalentes no ligante livre e no complexo (Tabela 7), é possível de se observar que todos os sinais observados para o complexo estão não só deslocados para menores valores de deslocamento químico, mas estes deslocamentos ficam cada vez menores conforme o núcleo de hidrogênio se distancia dos centros metálicos. Esse mesmo efeito é comumente observado para os sinais dos ligantes periféricos do grupo dos acetatos trinucleares de rutênio, e é atribuído como a manifestação da anisotropia paramagnética via mecanismo de pseudocontato (CACITA; POSSATO; *et al.*, 2015).

Tabela 7 - Comparação dos sinais de ^1H -RMN dos sinais naftalimídicos no ligante livre e no complexo trissubstituído

Hidrogênio	δ no ligante livre / ppm	δ no complexo / ppm	$\Delta\delta$ (ligante livre - complexo / ppm
1		8,84	0,75	+8,09
2		7,33	5,80	+1,53
3		8,66	8,32	+0,34
4		7,82	7,74	+0,08
5		8,31	8,32	-0,01

Fonte: próprio autor

Assim como também foi empregado para a NI-py, também foi registrado o espectro COSY, como uma ferramenta adicional de caracterização estrutural. O espectro está registrado na Figura 26, e corrobora com a atribuição dos sinais feitas no espectro de ^1H -RMN, bem como com a estrutura do produto desejado.

Figura 25 - Espectro de ^1H RMN do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$ em acetonitrila deuterada (d_3), em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

F

Fonte: próprio autor

Figura 26 - Espectro de COSY para o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$ em acetonitrila deuterada (d_3), em concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: próprio autor

Para este complexo, ainda não foi obtido um monocristal, o que impossibilitou a obtenção da estrutura por DRX.

4.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis

Os espectros de absorção no UV-vis em solução do ligante NI-py, do precursor inorgânico (cluster mãe) e do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$ foram registrados e estão representados na Figura 27, Figura 29 e Figura 31 respectivamente, com as devidas atribuições de banda.

Figura 27 - Espectro eletrônico de absorção no UV-vis qualitativo para o ligante NI-py em clorofórmio e as atribuições das bandas observadas

Fonte: próprio autor

O espectro de absorção da NI-py é típico para uma grande família de naftalimidaz, e a atribuição das bandas já foi realizada na literatura (BARROS; MOLINARI; *et al.*, 1993; GAWROŃSKI; GAWROŃSKA; *et al.*, 1999). Como reportado, a banda larga em 335 nm

consiste majoritariamente de uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, porém com algum grau de componente de transição $n \rightarrow \pi^*$. Há também uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de maior energia, próxima de 230 nm.

Foi utilizada a metodologia computacional para a simulação do espectro eletrônico de absorção da NI-py. Primeiro, a geometria do ligante foi otimizada utilizando o nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP, e, em seguida, o espectro eletrônico, bem como os NTOs foram obtidos a partir do cálculo TD-DFT/B3LYP/def2-SVP. A geometria otimizada, o espectro eletrônico de absorção calculado e os NTOs envolvidos nas duas principais transições da NI-py estão indicados na Figura 28.

Figura 28 - (A) Estrutura da NI-py otimizada no nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP, com o ângulo diedro entre o cerne naftalênico e o anel piridínico (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para o ligante NI-py, calculado via TD-DFT (C) NTOs envolvidos nas duas principais transições observadas – S26 e S4 – com os respectivos pesos para a transição

Fonte: (MATEUS; SOUZA; *et al.*, 2020)

A partir dos cálculos de TD-DFT para a obtenção do espectro eletrônico de absorção no UV-vis, são determinados dois parâmetros principais: a energia da transição – que situa a posição da banda em termos de comprimento de onda – e a força do oscilador – grandeza relacionada às regras de seleção da espectroscopia eletrônica, fornecendo a intensidade da banda, que juntos permitem a simulação computacional do espectro (JACQUEMIN; PERPE,

2007). No espectro calculado, as transições são designadas por uma letra que representa a multiplicidade do estado excitado alcançado (S representando singleto, D dubleto), e por um número que representa o nível energético de destino, considerando o estado eletrônico fundamental como o nível 0. Assim, o presente cálculo leva em consideração somente as transições permitidas pela regra de seleção de spin.

Para as duas principais transições do ligante, foram obtidos os NTOs envolvidos, e os respectivos pesos de cada um na transição. Para ambas as transições (descritas como S26 e S4) observa-se participação de orbitais de caráter π , o que está de acordo com a atribuição dessas bandas como $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentada pela literatura (BARROS; MOLINARI; *et al.*, 1993; GAWROŃSKI; GAWROŃSKA; *et al.*, 1999). Para o número de estados excitados aqui investigados, não se observou contribuição de orbitais não-ligantes do tipo n na transição de menor energia.

O espectro eletrônico de absorção no UV-vis para o cluster mãe está apresentado na Figura 29. A atribuição das bandas neste trabalho foi feita a partir dos NTOs, usando a mesma aproximação TD-DFT descrita para o NI-py. A geometria otimizada utilizando o nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP, o espectro eletrônico de absorção no UV-vis calculado via TD-DFT e os NTOs envolvidos nas principais transições eletrônicas do cluster mãe estão apresentados na Figura 30.

As transições em 606 e 675 nm observadas na Figura 29 foram observadas nos cálculos de TD-DFT (descritas majoritariamente pelas transições $D0 \rightarrow D13$ e $D0 \rightarrow D15$), e a análise dos NTOs envolvidos nessas duas transições, revela que os orbitais estão centrados somente no cerne $[Ru_3O(CH_3COO)_6]$ – o que permite a designação dessas bandas como intracluster (IC).

Em energia mais alta, as transições se tornam um processo mais complicado, já que algumas são descritas por mais de um par de NTOs (mais de uma configuração) e um peso relacionado. Na base NTO, as excitações $D0 \rightarrow D35$, $D0 \rightarrow D41$ e $D0 \rightarrow D42$ parecem ser uma mistura de transferência de carga cluster-ligante (CLCT) e IC. A transição $D0 \rightarrow D44$ é um processo IC de maior energia.

Figura 29 - Espectro eletrônico de absorção no UV-vis qualitativo para o cluster Mãe em metanol e as atribuições das bandas observadas

Fonte: próprio autor

Figura 30 - (A) Estrutura do cluster mãe otimizada no nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para o cluster mãe, calculado via TD-DFT (C) NTOs envolvidos nas duas principais transições observadas, com os devidos pesos na resultante calculada

Fonte: (MATEUS; SOUZA; *et al.*, 2020)

Para o espectro eletrônico do cluster trisNI^+ (Figura 31), o mesmo tratamento computacional foi utilizado para a obtenção do espectro calculado, atribuição das bandas e investigação dos estados fundamental e excitado. Os resultados dos cálculos de química computacional estão apresentados na Figura 32. É possível observar que o espectro deste complexo em muito se assemelha ao espectro do cluster mãe (Figura 29), com uma banda próxima de 700 nm e outra próxima de 350 nm.

Pelo espectro calculado, observa-se que a banda em 696 nm é descrita como resultante principalmente das transições $D0 \rightarrow D14$ e $D0 \rightarrow D15$, e como se pode se observar na Figura 32 (c), a transição $D0 \rightarrow D14$ quando observada em termos dos NTOs envolvidos, evidencia que esta é centrada somente no cerne $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, o que as caracteriza como transições do tipo IC – mesma atribuição dada no complexo do cluster mãe.

A banda em 334 nm no espectro empírico, quando analisada em termos do espectro calculado por TD-DFT, é caracterizada principalmente pela transição $D0 \rightarrow D159$, que consiste num grupo de 4 NTOs, com seus respectivos pesos. A análise do grupo de NTOs dessa transição mostra que há transições com diminuição de densidade eletrônica no cerne $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ e aumento na região das naftalimidas coordenadas, além de transições centradas somente no arcabouço π das naftalimidas. Isso permite a atribuição dessa banda como uma resultante ou sobreposição tanto de TCCL quanto IL.

Figura 31 - Espectro eletrônico de absorção no UV-vis para o complexo trisNI⁺ em acetonitrila, as atribuições das bandas observadas e os valores dos coeficientes de absortividade molar

Fonte: próprio autor

Figura 32 - (A) Estrutura do cluster trisNI⁺ otimizada no nível de teoria BP86-D3(BJ)/def2-TZVP (B) Espectro eletrônico de absorção na região do UV-vis para o cluster trisNI⁺, calculado via TD-DFT (C) NTOs envolvidos nas duas principais transições observadas, com os respectivos pesos

Fonte: (MATEUS; SOUZA; *et al.*, 2020)

Foi registrado também o espectro do cluster reduzido $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{AcO})_6(\text{NI-py})_3]^0$, que foi gerado *in situ* através da adição de hidrazina (agente redutor) a uma solução do cluster trisNI⁺

em acetonitrila. O espectro do cluster na forma reduzida está apresentado na Figura 33, sobreposto ao espectro na forma oxidada para facilitar a comparação entre ambos.

A solução deste complexo nas formas oxidada e reduzida são distintas, e isso é observável a olho nu. Enquanto a solução do complexo oxidado é azul, a do reduzido é amarela, sendo que ao se adicionar hidrazina a uma solução do complexo oxidado, é possível observar o processo de redução pela variação de cor, tendo-se a solução originalmente azul se tornando esverdeada com o tempo, até que por fim atinja uma coloração amarela.

Figura 33 - Espectros eletrônicos de absorção no UV-vis em acetonitrila do cluster com três moléculas de NI-py coordenadas em sua forma oxidada e reduzida, e a atribuição das bandas observadas para o complexo trisNI⁰

Fonte: próprio autor

A diferença dentre os espectros apresentados na Figura 33 está na energia das transições IC e da TCCL. Ambas se encontram deslocadas para o vermelho (menor energia) no composto reduzido com relação ao composto oxidado. Com a redução, é possível de se observar a banda TCCL isolada da transição IL, o que comprova que há a sobreposição destas no cluster oxidado.

4.4 Investigação de ocorrência de solvatocromismo

4.4.1 Solvatocromismo do ligante NI-py

Para o estudo do solvatocromismo do ligante-NI-py, empregou-se as técnicas de espectroscopia eletrônica de absorção no UV-vis. A atenção no estudo dos espectros de absorção foi centrada na banda em 335 nm observada na Figura 31 principalmente pelo fato de ela estar localizada em uma região de energia na qual não há absorção de luz intensa por parte dos vários solventes utilizados. Os espectros eletrônicos de absorção da NI-py em todos os solventes empregados estão apresentados na Figura 34, com os máximos de banda em cada solvente destacados na Tabela 8.

Os máximos de banda, expressos em termos de número de onda (cm^{-1}) foram empregados para correlacionar com o parâmetro de polaridade $E_T(30)$. Gerou-se uma curva de tendência da energia do máximo de banda *versus* o parâmetro de polaridade de solvente, e ajustou-se uma reta via regressão linear. A qualidade do ajuste foi medida em termos do coeficiente de correlação de Pearson, r .

O coeficiente de correlação de Pearson é um parâmetro utilizado para estimar a dispersão de um conjunto de pontos ao longo de uma tendência linear. Este coeficiente pode assumir valores reais de -1 a +1, onde ± 1 representa a ausência de dispersão dos pontos de uma tendência linear, mostrando que os pontos constituem uma reta perfeita (com o sinal - indicando uma reta decrescente e + uma reta crescente). Um valor de $r = 0$ indica que não há uma correlação linear entre as variáveis estudadas, porém não descarta a possibilidade de uma correlação não-linear entre elas (COHEN, 1988; PUTH; NEUHÄUSER; et al., 2014).

Valores de r , em módulo, entre 0 e 1 indicam que há certa correlação linear entre as variáveis, sendo esta correlação mais próxima de uma tendência linear para valores mais próximos de 1. Dependendo do grau de dependência entre as variáveis envolvidas, o coeficiente r pode assumir valores tão altos quanto 0,99 – comuns, por exemplo, em curvas de calibração de equipamentos em laboratórios de química – porém em casos de uma dependência mais complexa entre as variáveis, um valor de r superior a 0,5 já pode ser suficientemente elevado para indicar algum grau de dependência entre as variáveis, ainda que esta não seja necessariamente linear (COHEN, 1988; PUTH; NEUHÄUSER; et al., 2014).

Figura 34 – Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para o ligante NI-py em diferentes solventes, a uma concentração da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹

Fonte: próprio autor

Tabela 8 - Máximos de banda de absorção da NI-py nos diversos solventes empregados para estudo de solvatocromismo

Solvente	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	Máximo de banda / cm ⁻¹	Solvente	$E_T(30)$ / kcal mol ⁻¹	Máximo de banda / cm ⁻¹
		1		1	
Clorofórmio	39,1	29806	1,2-dicloroetano	41,3	29895
Diclorometano	40,7	29895	Etilenoglicol	56,3	29326
Acetonitrila	45,6	30166	Hexano	31,0	30395
Dimetilsulfóxido	45,1	29762	Etanol	51,9	30030
Tetraidrofurano	37,4	30166	Metanol	55,4	30030
Éter etílico	34,5	30303	i-propanol	48,4	30030
Acetato de etila	38,1	30257			

Fonte: próprio autor

O estudo aqui foi centrado no parâmetro $E_T(30)$, por ter apresentado boas correlações em todos os sistemas aqui estudados, e também por este parâmetro apresentar uma boa variação de valores nos solventes testados. A correlação dos máximos de banda com o parâmetro $E_T(30)$ dos espectros de absorção da NI-py estão apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Correlação entre a energia do máximo de absorção da NI-py em vários solventes *versus* o parâmetro empírico de polaridade de solvente $E_T(30)$, com o ajuste linear e o coeficiente r de Pearson apresentados

Fonte: próprio autor

A análise dos dados apresentados na Figura 35 mostra que há uma tendência geral de diminuição na energia da transição eletrônica estudada conforme se observa aumento da polaridade em termos do parâmetro empírico $E_T(30)$. Isso dá indícios de que há uma maior estabilização do estado excitado em comparação com o fundamental com o aumento da polaridade do meio (BALZANI; CERONI; *et al.*, 2014). Desta forma, pode-se inferir que o estado excitado do ligante é mais polar que o fundamental.

A curva de tendência apresentada retorna um parâmetro de correlação de Pearson de -0,6273, cujo módulo é superior a 0,5, mostrando que há considerável grau de correlação entre as grandezas relacionadas. Este valor de r distante de -1 também indica que uma regressão linear pode não ser o melhor tratamento para este sistema, dando indícios de que a energia da transição estudada pode ter influência de outros fatores além da polaridade.

Ainda que haja uma dependência do máximo de banda com a polaridade do solvente, deve-se pontuar que esta naftalimida em particular não apresenta substituintes polares, notórios por acentuar as diferenças de momento de dipolo entre os estados fundamental e excitado da molécula. Isso reflete na pouca variação de energia observada (observou-se uma amplitude máxima de comprimento de onda de 12 nm). Em comparação, outras naftalimidas reportadas na literatura, substituídas na posição 4 por um agrupamento –NHR, apresentaram uma variação de aproximadamente 27 nm, mais de duas vezes maior que a observada nesse caso (GRABCHEV; MONEVA; *et al.*, 2000).

Ainda com a pouca variação de máximo de banda para o ligante NI-py, observa-se dependência do mesmo com a polaridade do meio expressa em termos de $E_T(30)$. Dessa forma, pode-se concluir que mesmo na ausência de grupos substituintes polares, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da NI-py é solvatocrômica, tendo estados fundamental e excitado com momentos de dipolo distintos entre si.

4.4.2 Solvatocromismo do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$

Assim como realizado para o ligante NI-py, investigou-se a ocorrência de solvatocromismo nos espectros de absorção do cluster trisNI^+ . Para o estudo do solvatocromismo do complexo, tomou-se como referência a banda intraligante da naftalimida, que no caso do complexo trisNI^+ se encontra sobreposta com uma banda TCCL, conforme observado pelos cálculos computacionais (Figura 32) (MATEUS; SOUZA; *et al.*, 2020). A banda TCCL, por se tratar de uma transferência de carga, também é, em princípio, solvatocrômica, e pode apresentar dependência com o meio.

De maneira análoga à feita para o ligante, registrou-se espectros de absorção em cada solvente utilizado, centrando-se a atenção à banda IL (Figura 36), e os máximos de banda de absorção para cada situação foram obtidos, e estes foram expressos (em cm^{-1}) na Tabela 9.

Figura 36 - Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-vis para o complexo trisNI⁺ em diferentes solventes, a uma concentração da ordem de 10⁻⁵ mol L⁻¹

Tabela 9 - Máximos de banda de absorção do complexo trisNI⁺ nos diversos solventes utilizados para estudo de solvatocromismo

Solvente	E_T(30) / kcal mol⁻¹	Máximo de banda / cm⁻¹
Clorofórmio	39,1	29455
Diclorometano	40,7	29542
Acetonitrila	45,6	29895
Dimetilsulfóxido	45,1	29455
Tetraidrofurano	37,4	29895
Acetato de etila	38,1	30075
Etilenoglicol	56,3	29283
Etanol	51,9	29369
n-butanol	49,7	29586

Fonte: próprio autor

Assim como para o ligante livre, observou-se variações no máximo de banda conforme o solvente empregado, e a pequena extensão desta variação permaneceu, assim como observado para o ligante livre. Isso mostra que, ainda que coordenada ao íon de rutênio, a coordenação não induz muita mudança de distribuição de carga nos estados fundamental e excitado da NI-py.

Novamente para o estudo do fenômeno, plotou-se um gráfico do máximo da banda de emissão versus o parâmetro de polaridade $E_T(30)$, ajustando uma reta aos pontos experimentais. No caso do complexo, devido à solubilidade reduzida, uma gama menor de solventes pôde ser utilizada. A correlação está apresentada na Figura 37.

Figura 37 - Correlação entre a energia do máximo de absorção do complexo trisNI⁺ em vários solventes versus o parâmetro empírico de polaridade de solvente $E_T(30)$, com o ajuste linear e o coeficiente r^2

Fonte: próprio autor

Assim como observado para o ligante livre, a tendência geral observada é de diminuição da energia da transição conforme se aumenta a polaridade medida em termos do parâmetro $E_T(30)$. Da mesma forma como foi discutido para o ligante, novamente encontra-se um caso no qual o coeficiente de correlação de Pearson possui valor alto (em módulo) o suficiente para indicar que existe correlação entre as grandezas empregadas, mas por estar distante de -1 essa correlação mostra que o ajuste linear não é o modelo mais adequado para

descrever esse fenômeno, apontando para a necessidade de um outro modelo matemático para descrevê-lo, ou a consideração de parâmetros adicionais relacionados à polaridade, de forma a permitir uma previsão mais precisa do comportamento solvatocrômico dessa banda.

4.5 *Investigação de ocorrência de agregação em solução*

As moléculas da classe das naftalimidas e naftalenodiimidas apresentam um amplo precedente na literatura de ocorrência de agregação tanto em estado sólido quanto em solução (SARMA; TAMULY; *et al.*, 2007; MUKHERJEE; THILAGAR, 2014). Devido à extensiva conjugação π presente nessas moléculas, a agregação usualmente se forma por empilhamento π , com os núcleos aromáticos permanecendo paralelos uns aos outros no agregado formado. Na grande maioria dos casos, para essas classes de moléculas, é evidenciado que a ocorrência de agregados em solução leva a uma intensificação da luminescência desses compostos (LIN; CHAN; *et al.*, 2011; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018; MEHER; IYER, 2019).

Para a classe das naftalimidas, embora haja reportado que existe a ocorrência de empilhamento π em solução, não foram encontrados estudos que comprovem a geometria preferencial de tais agregados. Em uma tentativa de se detectar a formação de agregação, alguns experimentos foram realizados. A primeira aproximação foi feita através de ^1H RMN.

Para o ligante NI-py, foi possível se obter o espectro de ^1H RMN com uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sem que houvesse distorções nos sinais. Numa concentração relativamente alta como essa, fenômenos de agregação que fossem favoráveis certamente já estariam ocorrendo, e estes normalmente levam a distorções nos espectros de RMN. No espectro de RMN aqui relatado (Figura 18), não se observou tais distorções.

Em uma tentativa para se determinar algum indício de que ocorre empilhamento π em solução já nesta solução usada para o RMN, registrou-se outro espectro de RMN da NI-py, porém na presença de ácido tricloroacético, de forma a se protonar o grupo piridil da NI-py. Com o grupo piridil carregado positivo, isso possivelmente desfavoreceria uma agregação devido à repulsão coulômbica. O espectro está apresentado na Figura 38.

Figura 38 - Espectros de ^1H RMN do ligante NI-py em clorofórmio deuterado na ausência (espectro vermelho) e presença de ácido tricloroacético (espectro azul), ambos registrados a partir de soluções $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: próprio autor

Com esse experimento, não se observou nenhum efeito atípico no espectro, observando-se somente o surgimento de um sinal, referente ao H inserido na molécula (hidrogênio 6 na figura), e o aumento nos valores de deslocamento químico para todos os outros sinais. Esse aumento nos valores de deslocamento químico são coerentes, visto que o efeito indutivo gerado por uma carga positiva na molécula diminui a densidade eletrônica da molécula como um todo, fazendo com que todos os hidrogênios estejam sujeitos a uma maior resultante de campo magnético aplicado. Também é importante ressaltar que a variação nos deslocamentos químicos é mais proeminente nos hidrogênio 1 e 2, o que também é um efeito esperado, visto que são os núcleos que estão mais próximos do sítio de protonação.

Ainda a partir da técnica de RMN, uma outra tentativa realizada foi registrar o espectro de NOESY para o ligante NI-py. O NOESY é um experimento bidimensional de RMN que observa acoplamento de núcleos de hidrogênio que apresentam proximidade no espaço – sem o envolvimento de ligação química. Dessa forma, no caso de ocorrência de empilhamento π , poderia ser observado qual tipo de orientação as subunidades de NI-py assumem dentro do agregado a partir do padrão de acoplamento dos núcleos. O espectro de NOESY está apresentado na Figura 39.

No espectro de NOESY, observou-se somente o acoplamento diagonal dos sinais, mostrando que não há acoplamento no espaço entre hidrogênios distintos da molécula (em posições não equivalentes). Este resultado é inconclusivo, visto que não se tem como determinar se o empilhamento não ocorre ou se ele ocorre de forma *head-to-head* (configuração py...py/Ni...Ni da Figura 42), com as moléculas estando perfeitamente alinhadas em uma pilha com todas as moléculas com mesma orientação relativa.

Figura 39 - Espectro de NOESY para a NI-py, registrada em solução em CDCl_3 em uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: próprio autor

Quanto ao comportamento fotofísico das naftalimidas, há muitos relatos na literatura que apontam várias naftalimidas substituídas que apresentam aumento de emissão induzido por agregação (AIEE). Ou seja, a intensidade da emissão em soluções que favorecem formação de agregados é maior do que em soluções onde este fenômeno não ocorre. Isto é observado na literatura monitorando-se a intensidade de emissão de naftalimidas em misturas de solvente orgânico com água, em diversas frações molares (LIN; CHAN; *et al.*, 2011; MUKHERJEE; THILAGAR, 2014; GOPIKRISHNA; MEHER; *et al.*, 2018).

Este comportamento também foi observado pela NI-py. Inicialmente realizou-se ensaios de luminescência em misturas binárias de acetonitrila-água em diversas proporções. Os espectros de emissão registrados e a correlação da área da banda pela fração molar de água na mistura estão apresentados na Figura 40. O aumento na intensidade de emissão pôde ser observado a olho nu quando as soluções são expostas a uma luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm), o que está apresentado na Figura 41.

Figura 40 - Espectros de emissão da NI-py a uma concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em misturas de solvente água/acetonitrila em diferentes proporções – Inset: correlação da área da banda versus fração molar de água na mistura de solvente. Condições de aquisição: fenda de emissão = 3 nm, fenda de excitação = 5 nm

Fonte: próprio autor

Figura 41 - Soluções de NI-py a uma concentração fixa de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em misturas binárias de solvente acetonitrila:água com conteúdo crescente de água, sob exposição a luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$)

Fonte: próprio autor

Pela Figura 40, é possível de se observar que a intensidade de luminescência, medida em termos de área de banda, aumenta conforme se aumenta o conteúdo de água na mistura binária. Entretanto, a emissão na mistura que contém 90% em volume de água na mistura é maior do que em água pura. Uma possível explicação para isso é a baixíssima solubilidade da NI-py em água, sendo que a precipitação de NI-py em água um reflexo do favorecimento de agregados moleculares neste meio.

A menor solubilidade em água e a maior tendência a agregação em solução aquosa foram observadas a partir de cálculos computacionais. Inicialmente, calculou-se a variação na energia livre de Gibbs do sistema ao solvatar uma molécula de NI-py em fase gasosa, para avaliar a solubilidade. Considerando-se a solvatação em água e em acetonitrila, o ΔG de solvatação em acetonitrila é $-17,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, enquanto que em água é de $-11,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Isso evidencia que a solvatação é mais favorável em acetonitrila do que em água.

Avaliou-se também o ΔG de dimerização da NI-py em cada solvente. Para tal cálculo ser realizado, foi necessária, além do cálculo do ΔG de solvatação em cada solvente, a otimização da estrutura do dímero. A otimização foi realizada com nível de teoria DFT/M06-2X/def2-SVP, e o efeito de solvente foi embutido através do modelo SMD. As geometrias de dímero investigadas pelo software estão resumidas na Figura 42. O resultado da otimização de cada uma dessas estruturas investigadas em água e em acetonitrila está apresentado na Tabela 10.

Figura 42 - Configurações exploradas para os dímeros de NI em cada solvente (H₂O e ACN), e os nomes atribuídos a cada uma

Fonte: próprio autor

Tabela 10 - Otimização de geometria de dímeros de NI-py, levando em consideração os solventes água e acetonitrila

Configuração	Geometria otimizada em água	Geometria otimizada em acetonitrila
py...NI/py...NI
py...py/Nl...NI
Nl...NI
py...py
py...NI

DISP NI...NI **CROS NI...NI** **T py...NI** **T NI...NI**

Fonte: próprio autor

Das estruturas otimizadas, obteve-se os valores de ΔG relativos de cada uma delas, tendo-se a estrutura mais estável como referência. A estrutura mais estável – em ambos os solventes – é a conformação py...py/Nl...NI. Os valores de ΔG de cada uma das estruturas em relação à conformação py...py/Nl...NI estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Energias livre de Gibbs de cada geometria de dímero (NI-py)₂ otimizada, relativas à configuração mais estável

Configuração do dímero	ΔG_{rel} em água / kcal mol⁻¹	ΔG_{rel} em acetonitrila / kcal mol⁻¹
py...py/Nl...NI (ref)	0,0	0,0
py...NI/py...NI	4,8	4,0
Nl...NI	2,0	2,1
py...py	8,2	4,6
py...NI	7,2	4,1
DISP Nl...NI	2,6	0,3
CROS Nl...NI	3,2	2,1
T py...NI	8,9	4,3
T Nl...NI	1,5	7,9

Fonte: próprio autor

Os cálculos computacionais apontam que a geometria de dímero mais estável é a mesma tanto em água como em acetonitrila, e esta corresponde à estrutura na qual tanto o cerne naftalênico como o anel piridínico de ambas as subunidades estão paralelas entre si, havendo interação π entre ambas. A estrutura otimizada também mostra que, assim como observado no DRX, o anel piridínico e o cerne naftalênico não são coplanares, o que mostra que há efeitos estéricos que desestabilizam a estrutura planar, mesmo que a planarização de ambos os centros levem a uma estabilização eletrônica via deslocalização π estendida.

A estrutura apontada como mais estável pela aproximação computacional corrobora com a ausência de acoplamento no espectro de NOESY da NI-py. Nesta estrutura de dímero, os sinais próximos no espaço seriam os hidrogênios equivalentes, que são os sinais das diagonais observados no espectro.

Devido a não observação de distorções suficientemente grandes nos espectros eletrônicos de absorção no UV-vis dependentes de concentração (Figura 43), postula-se que

esses agregados se formam em pequena extensão. Devido a isso, os estudos computacionais foram feitos baseando-se em dímeros.

Figura 43 - Espectros eletrônicos de absorção no UV-vis para o ligante NI-py em crescentes concentrações em (A) acetonitrila (B) etanol (*inset*: correlação do máximo de banda versus concentração, mostrando linearidade na faixa estudada)

Fonte: próprio autor

Com a otimização das estruturas do dímero e os ΔG de solvatação da NI-py em ambos os solventes, foi calculado o ΔG de dimerização em cada solvente. Esta dimerização pode ser expressa como a união de duas NI-py solvatadas, para formar um dímero também solvatado. O cálculo do ΔG de dimerização foi feito para os dois solventes e para cada uma das geometrias otimizadas. O exemplo de cálculo para a estrutura de dímero mais estável está apresentado na Figura 44, e o resultado para as demais geometrias estão resumidos na

Tabela 12.

É importante notar que o ΔG de dimerização da NI-py em todas as geometrias para a acetonitrila é positiva, o que mostra que a agregação neste solvente é desfavorecida em todos os casos estudados. Já para a água, em mais da metade das geometrias estudadas este ΔG é negativo, indicando que o processo de agregação em água é espontâneo.

Com a geometria dimérica mais estável, o ΔG de dimerização em água corresponde a -5,1 kcal mol⁻¹. Para fins de comparação, a energia de ativação de uma rotação livre em uma molécula de etano é de 12,1 kJ mol⁻¹ (CLAYDEN; GREEVES; *et al.*, 2012), o que corresponde a cerca de 2,89 kcal mol⁻¹, um pouco superior à metade do valor do ΔG de dimerização. Desta forma, a estabilização de formação do dímero está na mesma ordem de

grandeza que a barreira energética de rotação do etano, que é bastante pequena, o que confere a esta molécula rotação livre em solução. Desta forma, pode-se concluir que o efeito de estabilização na formação do dímero, apesar de favorável energeticamente, é bastante pequeno, o que implica que este fenômeno se trata de um equilíbrio em temperatura ambiente.

Figura 44 – Exemplo de cálculo do ΔG de solvatação para a estrutura dimérica mais estável

ΔG de solvatação, a partir de moléculas em fase gasosa

ΔG de dimerização, a partir das subunidades já solvatadas

Exemplo para a geometria de dímero mais estável

Fonte: próprio autor

Tabela 12 - Energias livres de Gibbs de dimerização para todas as geometrias estudadas, em água e acetonitrila (utilizou-se cor azul para destacar os casos nos quais a dimerização é termodinamicamente favorável e vermelho nos casos desfavoráveis)

Configuração dimérica	ΔG de dimerização em água / kcal mol⁻¹	ΔG de dimerização em acetonitrila / kcal mol⁻¹
py...py/Nl...NI	-5,1	+0,6
py...NI/py...NI	-0,3	+4,6
Nl...NI	-3,1	+2,7
py...py	+3,2	+5,2
py...NI	+2,1	+4,7
DISP Nl...NI	-2,5	+0,9
CROS Nl...NI	-1,9	+2,7
T py...NI	+3,8	+5,0
T Nl...NI	-3,5	+8,5

Fonte: próprio autor

5 Conclusão

Um procedimento sintético para a obtenção do complexo inédito $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3]\text{PF}_6$ foi elaborada, e a formação do complexo de interesse foi confirmada pelas técnicas espectroscópicas e analíticas em mãos, ainda que não tenha sido possível obter um monocristal até o presente momento. O estudo de empilhamento π em solução para o ligante *N*-(4-piridil)-1,8-naftalimida permitiu aprofundar os estudos contidos na literatura através da união de técnicas espectroscópicas com a abordagem computacional, sendo possível inferir a geometria mais provável deste agregado, bem como a magnitude da estabilização causada. Estudos de solvatocromismo mostraram que a energia da banda de absorção do ligante livre diminui conforme aumento de polaridade de solvente, medida em termos do parâmetro empírico de polaridade $E_T(30)$. A mesma tendência foi observada para a banda da transição intraligante do complexo trisNI⁺.

6 Perspectivas Futuras

Com a síntese tendo sido realizada e bem consolidada, o próximo passo natural que este trabalho abre caminho é a investigação do potencial deste complexo no uso em dispositivos optoeletrônicos, objetivo inicial em fase de desenho de projeto. Para tal, há muitas abordagens e objetivos a serem cumpridos, como investigação do comportamento eletroquímico, potencial de formar filmes, estudos de inserção do complexo em matrizes funcionais – um enorme leque de possibilidades que permite estender este estudo por mais alguns anos.

Além disso, com todo o estudo acerca de agregação em solução do ligante NI-py, ainda há informações que não puderam ser obtidas, como por exemplo a extensão que estes agregados assumem em solução, a obtenção de constantes de equilíbrio associadas com o processo de formação dos agregados e a obtenção empírica da energia de estabilização associada a este fenômeno. Devido ao caráter não emissivo do complexo, o estudo de agregação deste não pôde ser realizado da forma com que foi para o ligante, o que exigiria o desenvolvimento de um outro método para verificar a ocorrência deste fenômeno.

Referências

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, n. 1–2, p. 29–33, 2004.
- AHLRICHS, R.; PENCO, R.; SCOLES, G. Intermolecular forces in simple systems. **Chemical Physics**, v. 19, n. 2, p. 119–130, 1977.
- ANTONOV, L.; GERGOV, G.; PETROV, V.; KUBISTA, M.; NYGREN, J. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. **Talanta**, v. 49, n. 1, p. 99–106, 1999.
- AOTO, Y. A.; BATISTA, A. P. de L.; KÖHN, A.; DE OLIVEIRA-FILHO, A. G. S. How to arrive at accurate benchmark values for transition metal compounds: computation or experiment? **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 11, p. 5291–5316, 2017.
- ATKINS, A. J.; TALOTTA, F.; FREITAG, L.; BOGGIO-PASQUA, M.; GONZÁLEZ, L. Assessing excited state energy gaps with Time-Dependent Density Functional Theory on Ru(II) complexes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 9, p. 4123–4145, 2017.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical principles: The quest for insight**. 5th. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.
- BACKLER, F.; WILSON, G. J.; WANG, F. Rational use of ligand to shift the UV–vis spectrum of Ru-complex sensitizer dyes for DSSC applications. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 161, p. 66–71, 2019.
- BALZANI, V.; CERONI, P.; JURIS, A. **Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2014.
- BANCI, L.; PICCIOLI, M.; SCOZZAFAVA, A. Advances in the NMR investigation of paramagnetic molecules in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 120, p. 1–28, 1992.
- BANERJEE, S.; VEALE, E. B.; PHELAN, C. M.; MURPHY, S. A.; TOCCI, G. M.; GILLESPIE, L. J.; FRIMANNSSON, D. O.; KELLY, J. M.; GUNNLAUGSSON, T. Recent advances in the development of 1,8-naphthalimide based DNA targeting binders, anticancer and fluorescent cellular imaging agents. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1601–1618, 2013.
- BAROOAH, N.; TAMULY, C.; BARUAH, J. B. Synthesis, characterisation of few N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives and their copper(II) complexes. **Journal of Chemical Sciences**, v. 117, n. 2, p. 117–122, 2005.
- BARROS, T. C.; MOLINARI, G. R.; BERCI FILHO, P.; TOSCANO, V. G.; POLITI, M. J.

Photophysical properties of N-alkylnaphthalimides and analogs. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 76, p. 55–60, 1993.

BATISTA, A. P. de L.; DE OLIVEIRA-FILHO, A. G. S.; GALEMBECK, S. E. Photophysical properties and the NO photorelease mechanism of a ruthenium nitrosyl model complex investigated using the CASSCF-in-DFT embedding approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 21, p. 13860–13867, 2017.

BAUMANN, J. A.; SALMON, D. J.; WILSON, S. T.; MEYER, T. J.; HATFIELD, W. E. Electronic structure and redox properties of the clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]^{n+}$. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3342–3350, 1978.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BECKER, E. D. **High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications**. San Diego: Academic Press, 1999.

BERTINI, I.; LUCHINAT, C.; PARIGI, G. **Solution NMR of paramagnetic molecules: applications to metallobiomolecules and models**. Amsterdam: Elsevier, 2001.

BILGRIEN, C.; DAVIS, S.; DRAGO, R. S. The selective oxidation of primary alcohols to aldehydes by O_2 employing a trinuclear ruthenium carboxylate catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 12, p. 3786–3787, 1987.

BOVEY, F. A. Fundamentals of nuclear magnetic resonance. In: **High resolution NMR of macromolecules**. London: Academic Press, Inc., 1972. p. 1–52.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M. **Chemistry the central science**. 14. ed. [s.l.] Pearson, 2017.

BUCKINGHAM, A. D. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. **Advances In Chemical Physics**, v. 12, p. 107–142, 1967.

CACITA, N.; POSSATO, B.; DA SILVA, C. F. N.; PAULO, M.; FORMIGA, A. L. B.; BENDHACK, L. M.; 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.

CAMPAGNA, S.; PUNTORIERO, F.; NASTASI, F.; BERGAMINI, G.; BALZANI, V. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium. In: BALZANI, V.; CAMPAGNA, S. (Ed.). **Photochemistry and photophysics of coordination compounds I**. Berlin: Springer, 2007. p. 117–214.

CAO, H.; CHANG, V.; HERNANDEZ, R.; HEAGY, M. D. Matrix Screening of Substituted N-Aryl-1,8-naphthalimides Reveals New Dual Fluorescent Dyes and Unusually Bright Pyridine Derivatives. **Journal of Organic Chemistry**, v. 70, p. 4929–4934, 2005.

CHAMPIN, B.; MOBIAN, P.; PIERRE SAUVAGE, J. Transition metal complexes as molecular machine prototypes. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 2, p. 358–366, 2007.

CHEN, X.; YAN, C. C.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; DAI, F.; YIN, J.; ZHANG, Y. Drug-target interaction prediction: Databases, web servers and computational models. **Briefings in Bioinformatics**, v. 17, n. 4, p. 696–712, 2016.

CHOI, S.; BOUFFARD, J.; KIM, Y. Aggregation-induced emission enhancement of a meso-trifluoromethyl BODIPY via J-Aggregation. **Chemical Science**, v. 5, p. 751–755, 2014.

CINI, R.; GIORGI, G.; CINQUANTINI, A.; ROSSI, C.; SABAT, M. Metal complexes of the antiinflammatory drug piroxicam. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 26, p. 5197–5200, 1990.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2. ed. [s.l.] Oxford University Press Inc. New York, 2012.

COHEN, J. **Statistical power analysis for the behavioral sciences**. 2nd. ed. New York: Lawrence Erlbaum Associates, Publishers, 1988.

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

COYLE, J. D. **Introduction to organic photochemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 1991.

CURTIS, J. C.; SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. Hydrogen-Bonding-Induced Solvatochromism in the Charge-Transfer Transitions of Ruthenium(II) and Ruthenium(III) Ammine Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 224–236, 1983.

DA SILVA, C. F. N.; POSSATO, B.; FRANCO, L. P.; RAMOS, L. C. B.; NIKOLAOU, S. The role of ancillary ligand substituents in the biological activity of triruthenium-NO complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 186, p. 197–205, 2018.

DEL VALLE, J. C.; CATALÁN, J. Kasha's rule: A reappraisal. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 19, p. 10061–10069, 2019.

DIKHTIARENKO, A.; KHAINAKOV, S.; GARCÍA, J. R.; GIMENO, J. Mixed-valence μ_3 -oxo-centered triruthenium cluster $[\text{Ru}_3(\text{II,III,III})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Synthesis, structural characterization, valence. **Inorganica Chimica Acta**, v. 454, p. 107–116, 2017.

DO, T. T.; CHAVHAN, S.; SUBBIAH, J.; OU, T. H.; MANZHOS, S.; JONES, D.; BELL, J. M.; JOU, J. H.; SONAR, P. Naphthalimide end-capped diphenylacetylene a versatile organic semiconductor for blue light emitting diodes and a donor or an acceptor for solar cells. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 23, p. 9243–9254, 2019.

DODZIUK, H. **Introduction to Supramolecular Chemistry**. 1. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2010.

DONG, H.; LUND, R.; XU, T. Micelle stabilization via entropic repulsion: balance of force

directionality and geometric packing of subunit. **Biomacromolecules**, v. 16, n. 3, p. 743–747, 2015.

EBERLIN, M. N.; TOMAZELA, D. M.; ARAKI, K.; ALEXIOU, A. D. P.; FORMIGA, A. L. B.; TOMA, H. E.; NIKOLAOU, S. Electrospray ionization tandem mass spectrometry of polymetallic μ -oxo- And carboxylate-bridged $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ complexes: Intrinsic ligand (L) affinities with direct access to steric effects. **Organometallics**, v. 25, n. 13, p. 3245–3250, 2006.

ELMES, R. B. P.; GUNNLAUGSSON, T. Luminescence anion sensing via modulation of MLCT emission from a naphthalimide-Ru(II)-polypyridyl complex. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 31, p. 4082–4087, 2010.

ESTRELLA, L. L.; LEE, S. H.; KIM, D. H. Dyes and Pigments New semi-rigid triphenylamine donor moiety for D- π -A sensitizer : Theoretical and experimental investigations for DSSCs. **Dyes and Pigments**, v. 165, p. 1–10, 2019.

FENG, B.; SOSA, R. P.; MÅRTENSSON, A. K. F.; JIANG, K.; TONG, A.; DORFMAN, K. D.; TAKAHASHI, M.; LINCOLN, P.; BUSTAMANTE, C. J.; WESTERLUND, F.; NORDÉN, B. Hydrophobic catalysis and a potential biological role of DNA unstacking induced by environment effects. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 116, n. 35, p. 17169–17174, 2019.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; FOX, D. J.; et al. **Gaussian 09 Revision D.01**, 2009. .

FULMER, G. R.; MILLER, A. J. M.; SHERDEN, N. H.; GOTTLIEB, H. E.; NUDELMAN, A.; STOLTZ, B. M.; BERCAW, J. E.; GOLDBERG, K. I. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. **Organometallics**, v. 29, n. 9, p. 2176–2179, 2010.

GAWROŃSKI, J.; GAWROŃSKA, K.; SKOWRONEK, P.; HOLMÉN, A. 1,8-naphthalimides as stereochemical probes for chiral amines: A study of electronic transitions and exciton coupling. **Journal of Organic Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 234–241, 1999.

GE, S.; LI, B.; MENG, X.; YAN, H.; YANG, M.; DONG, B.; LU, Y. Aggregation-induced emission, multiple chromisms and self-organization of N-substituted-1,8-naphthalimides. **Dyes and Pigments**, v. 148, p. 147–153, 2018.

GOPIKRISHNA, P.; MEHER, N.; IYER, P. K. Functional 1,8-naphthalimide AIE/AIEEgens: Recent advances and prospects. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 15, p. 12081–12111, 2018.

GRABCHEV, I.; MEALLIER, P.; KONSTANTINOVA, T.; POPOVA, M. Synthesis of some unsaturated 1,8-naphthalimide dyes. **Dyes and Pigments**, v. 28, n. 1, p. 41–46, 1995.

GRABCHEV, I.; MONEVA, I.; BOJINOV, V.; GUITTONNEAU, S. Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1291–1296, 2000.

GRABTSHEV, I. K.; MONEVA, I. T.; WOLARZ, E.; BAUMAN, D. New unsaturated 1,8-naphthalimide dyes for use in nematic liquid crystals. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences**, v. 51, n. 12, p. 1185–1191, 1996.

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. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, 2010.

HAIDUC, I. Inverse coordination – An emerging new chemical concept. Oxygen and other chalcogens as coordination centers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 338, p. 1–26, 2017.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. 1. ed. New York: Dover Publications, INC., 1978.

HELLWEG, A.; HÄTTIG, C.; HÖFENER, S.; KLOPPER, W. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 117, n. 4, p. 587–597, 2007.

HENDERSON, J.; GLOVER, S. D.; LEAR, B. J.; WALKER, D.; WINKLER, J. R.; GRAY, H. B.; KUBIAK, C. P. Electron-Transfer Reactions of Electronically Excited Zinc Tetraphenylporphyrin with Multinuclear Ruthenium Complexes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 24, p. 7473–7479, 2015.

HERRMANN, W. A.; KOHLPAINTNER, C. W. Water-soluble ligands, metal complexes, and catalysts: synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 11, p. 1524–1544, 1993.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964.

HOSSEINNEZHAD, M.; SHAKI, H. Investigation of photovoltaic properties of 1,8-naphthalimide dyes in dyesensitized solar cells. **Progress in Color, Colorants and Coatings**, v. 11, n. 4, p. 253–258, 2018.

HOSSEINNEZHAD, M.; SHAKI, H. Investigation of photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on azo dyes contain various anchoring groups. **Pigment and Resin Technology**, v. 48, n. 6, p. 481–486, 2019.

HOUTON, E.; COMAR, P.; PITAK, M. B.; COLES, S. J.; RYDER, A. G.; PILIGKOS, S.; BRECHIN, E. K.; JONES, L. F. Solvothermal synthesis of discrete cages and extended networks comprising $\{\text{Cr}^{(\text{III})}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{oxime})_3\}_2^-$ (R = H, CH₃, C(CH₃)₃, C₁₄H). **RSC Advances**, v. 6, n. 77, p. 73668–73676, 2016.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity**. 4. ed. San Diego: HarperCollins College Publishers, 1993.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996.

HUNTER, C. A.; SANDERS, J. K. M. The Nature of π - π Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 14, p. 5525–5534, 1990.

IKEDA, M. Bioinspired supramolecular materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 86, n. 1, p. 10–24, 2013.

JACQUEMIN, D.; PERPE, E. A. On the basis set convergence of TD-DFT oscillator strengths : Dinitrophenylhydrazones as a case study. v. 804, p. 31–34, 2007.

JAKUBIAK, R.; COLLISON, C. J.; WAN, W. C.; ROTHBERG, L. J.; HSIEH, B. R. Aggregation quenching of luminescence in electroluminescent conjugated polymers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 14, p. 2394–2398, 1999.

JOHNSON, M. K.; POWELL, D. B.; CANNON, R. D. Vibrational spectra of carboxylato complexes-III. Trinuclear “basic” acetates and formates of chromium(III), iron(III) and other transition metals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 37, n. 11, p. 995–1006, 1981.

KITCHEN, J. A.; ZHANG, N.; CARTER, A. B.; FITZPATRICK, A. J.; MORGAN, G. G. Structural and magnetic properties of dinuclear Cu(II) complexes featuring triazolyl-naphthalimide ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 69, n. 11–13, p. 2024–2037, 2016.

KLUG, A. Rosalind Franklin and the discovery of the structure of DNA. **Nature**, v. 219, n. 5156, p. 808–844, 1968.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133–1138, 1965.

KOSTOVA, I. Ruthenium complexes as anticancer agents. **Current Medicinal Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 1085–1107, 2006.

KUMAWAT, L. K.; ABOGUNRIN, A. A.; KICKHAM, M.; PARDESHI, J.; FENELON, O.; SCHROEDER, M.; ELMES, R. B. P. Squaramide-Naphthalimide conjugates as “turn-on” fluorescent sensors for bromide through an aggregation-disaggregation approach. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, 2019.

LAMPMAN, G. M.; VYVYAN, J. R.; PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brookes/Cole, 2009.

LANGDON-JONES, E. E.; WILLIAMS, C. F.; HAYES, A. J.; LLOYD, D.; COLES, S. J.; HORTON, P. N.; GROVES, L. M.; POPE, S. J. A. Luminescent 1,8-naphthalimide-derived ReI complexes: Syntheses, spectroscopy, X-ray structure and preliminary bioimaging in fission yeast cells. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 44, p. 5279–5287, 2017.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LENGAUER, T.; RAREY, M. Computational methods for biomolecular docking. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 6, n. 3, p. 402–406, 1996.

LI, B.; HE, T.; SHEN, X.; TANG, D.; YIN, S. Fluorescent supramolecular polymers with aggregation induced emission properties. **Polymer Chemistry**, v. 10, n. 7, p. 796–818, 2019.

LIAN, M.; FAN, J.; SHI, Z.; LI, H.; YIN, J. Kevlar®-functionalized graphene nanoribbon for polymer reinforcement. **Polymer**, v. 55, n. 10, p. 2578–2587, 2014.

LIN, H. H.; CHAN, Y. C.; CHEN, J. W.; CHANG, C. C. Aggregation-induced emission enhancement characteristics of naphthalimide derivatives and their applications in cell imaging. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 3170–3177, 2011.

LINERT, W.; HOLZWEBER, M.; SCHMID, R. **Handbook of solvents**. 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2014. v. 1

LIU, Z.; JIANG, Z.; YAN, M.; WANG, X. Recent Progress of BODIPY Dyes With Aggregation-Induced Emission. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 1–16, 2019.

MADDALUNO, J. F.; GRESH, N.; GIESSNER-PRETTRE, C. Intramolecular π -stacking and asymmetric induction: A semiempirical theoretical study. **Journal of Organic Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 793–802, 1994.

MANUTA, D. M.; LEES, A. J. Solvatochromism of the Metal to Ligand Charge-Transfer Transitions of Zerovalent Tungsten Carbonyl Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 25, n. 18, p. 3212–3218, 1986.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 6378–6396, 2009.

MARTÍNEZ, N. P.; ISAACS, M.; OLIVER, A. G.; FERRAUDI, G.; LAPPIN, A. G.; GUERRERO, J. Effects of non-covalent interactions on the electronic and electrochemical properties of Cu(i) biquinoline complexes. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 37, p. 13171–13179, 2018.

MATEUS, D. B. G.; SOUZA, S. da S.; SILVA, R. J. de B.; BATISTA, A. P. de L.; CICOLANI, R. S.; MURIE, V. E.; NISHIMURA, R. H.; CLOSOSKI, G. C.; DE OLIVEIRA FILHO, A. G. S.; DEMETS, G. J.-F.; NIKOLAOU, S. Assessment of the electronic structure of a triruthenium acetate-pyridylnaphthalimide cluster. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 391, p. 112361, 2020.

MCGIMPSEY, W. G. Chemical and photophysical processes of transients derived from multiphoton excitation: upper excited states and excited radicals. In: RAMAMURTHY, V.; SCHANZE, K. S. (Ed.). **Organic and Inorganic Photochemistry**. New York: Marcel Dekker Inc, 1998. p. 249–306.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology**. 2nd. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

MEHER, N.; IYER, P. K. Functional group engineering in naphthalimides: A conceptual insight to fine-tune the supramolecular self-assembly and condensed state luminescence. **Nanoscale**, v. 11, n. 28, p. 13233–13242, 2019.

MICHAEL, K. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discussions of the Faraday Society**, v. 9, p. 14–19, 1950.

MOND, A. W. The acetates of ruthenium. **Journal of the Chemical Society**, v. 2, p. 1247–1249, 1930.

MOREIRA, M. B.; DA SILVA, C. F. N.; PESCI, R. B. P.; DEFLON, V. M.; NIKOLAOU, S. Revisiting oxo-centered carbonyl-triruthenium clusters: Investigating CO photorelease and some spectroscopic and electrochemical correlations. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 42, p. 16799–16809, 2016.

MORRIS, G. M.; LIM-WILBY, M. Molecular docking. In: KUKOL, A. (Ed.). **Molecular Modeling of Proteins**. Totowa: Humana Press, 2008. p. 365–382.

MUKHERJEE, S.; THILAGAR, P. Insights into the AIEE of 1,8-naphthalimides (NPIs): Inverse effects of intermolecular interactions in solution and aggregates. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 26, p. 8012–8023, 2014.

MURUGESAN, J. R.; SHAHOUT, F.; DLIM, M.; LANGELLA, M. M.; CUADRA-FOY, E.; FORGIONE, P.; LAPLANTE, S. R. Revealing dye and dye-drug aggregation into nano-entities using NMR. **Dyes and Pigments**, v. 153, n. August 2017, p. 300–306, 2018.

NAITO, A.; ASAKURA, T.; SHIMADA, I.; TAKEGOSHI, K.; YAMAMOTO, Y. **Experimental approaches of NMR spectroscopy: methodology and application to life science and materials science**. Singapura: Springer, 2018.

NAKANO, T. **π -Stacked polymers and molecules: Theory, synthesis and properties**. Sapporo: Springer, 2014.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of biochemistry**. 7th. ed. New York: Macmillan Learning, 2017.

NIKOLAOU, S.; FORMIGA, A. L. B.; TOMA, H. E. Probing the electronic delocalization in a cyclic pyrazine ruthenium cluster hexamer. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 13, n. 9, p. 1032–1035, 2010.

NISBETT, K.; TU, Y. J.; TURRO, C.; KODANKO, J. J.; SCHLEGEL, H. B. DFT Investigation of Ligand Photodissociation in $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{py})]^{2+}$ and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{py})]^{2+}$ Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 231–240, 2018.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, p. 737–740, 1991.

PARRISH, R. M.; BURNS, L. A.; SMITH, D. G. A.; SIMMONETT, A. C.; DEPRINCE, A. E.; HOHENSTEIN, E. G.; BOZKAYA, U.; SOKOLOV, A. Y.; DI REMIGIO, R.; RICHARD, R. M.; GONTHIER, J. F.; JAMES, A. M.; MCALEXANDER, H. R.; KUMAR, A.; SAITOW, M.; WANG, X.; PRITCHARD, B. P.; VERMA, P.; SCHAEFER, H. F.; PATKOWSKI, K.; KING, R. A.; VALEEV, E. F.; EVANGELISTA, F. A.; TURNEY, J. M.; CRAWFORD, T. D.; SHERRILL, C. D. Psi4 1.1: An Open-Source Electronic Structure Program Emphasizing Automation, Advanced Libraries, and Interoperability. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 7, p. 3185–3197, 2017.

PAVLOVICH, V. S.; LUGOUSKY, A. P.; SAGAYDAK, D. I.; STUPAK, A. P. Photophysical properties of powder and solutions of N-(p-methoxyphenyl)-4-octylamino-1,8-naphthalimide. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 80, n. 4, p. 524–529, 2013.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

PERLSTEIN, J. Molecular self-assemblies. 2. A computational method for the prediction of the structure of one-dimensional screw, glide, and inversion molecular aggregates and implications for the packing of molecules in monolayers and crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 2, p. 455–470, 1994.

POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; MURAKAMI IHA, N. Y. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13–14, p. 1343–1361, 2004.

PORTER, T. M.; CANZI, G. C.; CHABOLLA, S. A.; KUBIAK, C. P. Tuning Electron Delocalization and Transfer Rates in Mixed-Valent Ru3O Complexes through “push-Pull” Effects. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 32, p. 6309–6316, 2016.

POSSATO, B.; CARNEIRO, Z. A.; DE ALBUQUERQUE, S.; NIKOLAOU, S. New uses for old complexes: The very first report on the trypanocidal activity of symmetric trinuclear ruthenium complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 176, n. July, p. 156–158, 2017.

POSSATO, B.; CHRISPIM, P. B. H.; ALVES, J. Q.; RAMOS, L. C. B.; MARQUES, E.; DE OLIVEIRA, A. C.; DA SILVA, R. S.; FORMIGA, A. L. B.; NIKOLAOU, S. Anticancer activity and DNA interaction of ruthenium acetate clusters bearing azanaphthalene ancillary ligands. **Polyhedron**, v. 176, p. 114261, 2020.

POSSATO, B.; DEFLON, V. M.; NAAL, Z.; FORMIGA, A. L. B.; NIKOLAOU, S. An extended π -system and enhanced electronic delocalization on symmetric $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$ complexes combined with azanaphthalene ligands. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 24, p. 7926–7938, 2017.

PUTH, M. T.; NEUHÄUSER, M.; RUXTON, G. D. Effective use of Pearson’s product-moment correlation coefficient. **Animal Behaviour**, v. 93, p. 183–189, 2014.

RAMANI, M.; HARAN, B. S.; WHITE, R. E.; POPOV, B. N.; ARSOV, L. Studies on activated carbon capacitor materials loaded with different amounts of ruthenium oxide. **Journal of Power Sources**, v. 93, n. 1–2, p. 209–214, 2001.

REDDY, T. S.; SHIN, S. H.; CHOI, M. S. Effects of molecular flexibility/rigidity on the AIE/AIEE properties of aromatic thiols–substituted 1,8–naphthalimides. **Dyes and Pigments**, v. 160, p. 483–491, 2019.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 4th editio ed. [s.l.] WILEY-VCH Verlag, 2011.

RENNER, R.; STOLTE, M.; WÜRTHNER, F. Self-assembly of bowl-shaped naphthalimide-annulated corannulene. **ChemistryOpen**, v. 8, p. 1–9, 2019.

RILEY, K. E.; HOBZA, P. Noncovalent interactions in biochemistry. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 1, p. 3–17, 2011.

SAQIB, M.; BASHIR, S.; KITTE, S. A.; LI, H.; JIN, Y. High-efficiency cathodic electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)/N-hydroxy compounds system and its use for sensitive “turn-on” detection of mercury (II) and methyl blue. **Chemical Communications**, n. 12, 2020.

SARMA, R. J.; TAMULY, C.; BAROOAH, N.; BARUAH, J. B. Role of π -interactions in solid state structures of a few 1,8-naphthalimide derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, n. 1–3, p. 29–36, 2007.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. **Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: From ensemble to single molecules**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2019.

SAUVAGE, J. P. From Chemical Topology to Molecular Machines (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 37, p. 11080–11093, 2017.

SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The chemistry of ruthenium**. New York: Elsevier, 1985. v. 288

SHAO, C.; GRÜNE, M.; STOLTE, M.; WÜRTHNER, F. Perylene bisimide dimer aggregates : Fundamental insights into self-assembly by NMR and UV / Vis spectroscopy. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, p. 13665–13677, 2012.

STANEVA, D.; VASILEVA-TONKOVA, E.; GRABCHEV, I. Chemical modification of cotton fabric with 1,8-naphthalimide for use as heterogeneous sensor and antibacterial textile. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 382, n. May, p. 111924, 2019.

STEED, J. W.; ATWOOD, J. L. **Supramolecular chemistry**. 2nd. ed. Wiltshire: John Wiley & Sons, Ltd., 2009.

STURINO, C. F.; WONG, J. C. Y. The ring-closing metathesis of vinyl ethers with Grubbs' catalyst for the synthesis of dihydropyrans. **Tetrahedron Letters**, v. 39, n. 52, p. 9623–9626, 1998.

SUN, H.; YE, K.; WANG, C.; QI, H.; LI, F.; WANG, Y. The π - π stacked geometries and association thermodynamics of quinacridone derivatives studied by ^1H NMR. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 37, p. 10750–10756, 2006.

TAKAHASHI, F.; SHIMIZU, R.; NAKAZAWA, T.; JIN, J. Potential-modulated electrochemiluminescence of a tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) / lidocaine system under 430 kHz ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 63, n. December 2019, p. 104947, 2020.

THOMPSON, K. H.; ORVIG, C. Metal complexes in medicinal chemistry: New vistas and challenges in drug design. **Dalton Transactions**, n. 6, p. 761–764, 2006.

TIELEMAN, D. P.; VAN DER SPOEL, D.; BERENDSEN, H. J. C. Molecular dynamics simulations of dodecylphosphocholine micelles at three different aggregate sizes: Micellar structure and chain relaxation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 27, p. 6380–6388, 2000.

TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ALEXIOU, A. D. P.; NIKOLAOU, S.; DOVIDAUSKAS, S. Monomeric and extended oxo-centered triruthenium clusters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 219–221, p. 187–234, 2001.

TOMA, H. E.; NIKOLAOU, S. Self-assembly of a supramolecular cyclic polymer containing pyrazine bridged trinuclear μ -oxo-ruthenium-acetate clusters. **Journal of Chemical Research (S)**, n. 7, p. 326–327, 2000.

TOMA, S. H.; ALEXIOU, A. D. P.; TOMA, H. E.; ARAKI, K.; EBERLIN, M. N. Can mass dissociation patterns of transition-metal complexes be predicted from electrochemical data? **Journal of Mass Spectrometry**, v. 44, n. 3, p. 361–367, 2009.

TOMA, S. H.; NIKOLAOU, S.; TOMAZELA, D. M.; EBERLIN, M. N.; TOMA, H. E. Synthesis, spectroscopy, tandem mass spectrometry, and electrochemistry of the linearly bridged μ -{trans-1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]-benzene}-{Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂}₂ cluster. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 8, p. 2253–2260, 2004.

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**, v. 390, p. 148–153, 2012.

TOMA, S. H.; TOMA, H. E. Versatile electrochromic displays based on TiO₂ nanoporous films modified with triruthenium clusters. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 10, p. 1628–1632, 2006.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WANG, C.; GUAN, L.; DANOVIH, D.; SHAIK, S.; MO, Y. The origins of the directionality of noncovalent intermolecular interactions. **Journal of Computational Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 34–45, 2016.

WANG, J.; YANG, L.; HOU, C.; CAO, H. A new N-imidazolyl-1,8-naphthalimide based fluorescence sensor for fluoride detection. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 10, n. 31, p. 6271–6274, 2012.

WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 9, p. 1057, fev. 2006.

WEIGEND, F. Hartree-Fock Exchange Fitting Basis Sets for H to Rn. **Journal of computational chemistry**, v. 29, p. 167–175, 2008.

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. **Physical Chemistry Chemical**, v. 7, n. 18, p. 3297–305, set. 2005.

WYNNE, J. H.; LLOYD, C. T.; WITSIL, D. R.; MUSHRUSH, G. W.; STALICK, W. M. Selective catalytic oxidation of alcohols using hydrogen peroxide. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 32, n. 6, p. 588–592, 2000.

YANG, L.; WU, T.; ZHANG, R.; ZHOU, H.; XIA, L.; SHI, X.; ZHENG, H.; ZHANG, Y.; SUN, X. Insights into defective TiO₂ in electrocatalytic N₂ reduction: combining theoretical and experimental studies. **Nanoscale**, v. 11, n. 4, p. 1555–1562, 2019.

YE, S.; AKUTAGAWA, H.; UOSAKI, K. In-situ FT-IR spectroelectrochemical study of the trinuclear complex [Ru₃(μ-O)(μ-CH₃COO)₆(CO)(pyridine)₂] in acetonitrile. **Inorganic Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 4527–4528, 1995.

ZENG, Q.; LI, Z.; DONG, Y.; DI, C.; QIN, A.; HONG, Y.; JI, L.; ZHU, Z.; JIM, C. K. W.; YU, G.; LI, Q.; LI, Z.; LIU, Y.; QIN, J.; TANG, B. Z. Fluorescence enhancements of benzene-cored luminophors by restricted intramolecular rotations: AIE and AIEE effects. **Chemical Communications**, v. 1, n. 1, p. 70–72, 2007.

ZHANG, J.-R.; CHEN, B.; LI, W.-K.; ZHU, J.-J.; JIANG, L. Electrochemical behavior of amorphous hydrous ruthenium oxide/active carbon composite electrodes for super-capacitor. **Journal of Modern Physics B**, v. 16, n. 28, p. 4479–4483, 2002.

ZHANG, J. F.; KIM, S.; HAN, J. H.; LEE, S. J.; PRADHAN, T.; CAO, Q. Y.; LEE, S. J.; KANG, C.; KIM, J. S. Pyrophosphate-selective fluorescent chemosensor based on 1,8-Naphthalimide-DPA-Zn(II) Complex and its application for cell imaging. **Organic Letters**, v. 13, n. 19, p. 5294–5297, 2011.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.

ZHONG, C. J.; KWAN, W. S. V.; MILLER, L. L. Self-assembly of delocalized pi-stacks in solution. Assessment of structural effects. **Chemistry of Materials**, v. 4, p. 1423–1428, 1992.