UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PROPRIEDADES FOTOQUÍMICAS E FOTOFÍSICAS, E
INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE UM NOVO
MONÔMERO-COMPLEXO DE Ru(II)-BIPYRIDINA

Simone Delezuk Inglez

Tese apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do Título de
Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Colaboração: Profa. Dra. Rose Maria Carlos (DQ-UFSCar)

São Carlos, 2008

Aos meus pais *Laertes e Cirene* que
não mediram esforços para que
essa etapa se concretizasse.

Às minhas irmãs Luciana e Eliana,

e às minhas queridas sobrinhas:

Elisa, Leticia e Eloisa.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto pela orientação, oportunidade e dedicação dispensada ao longo deste trabalho.

À Profa. Dra. Rose Maria Carlos pela orientação, apoio e assistência constante a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Cláudio Tedesco da FFCLRP-USP, pela utilização do laser em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Amando Suiti Ito da FFCLRP-USP, pelas medidas de tempo de vida.

Ao Francisco C. A. Lima pela colaboração nos cálculos computacionais.

À Juliana Feijó Daniel pela ajuda na interpretação dos espectros de ressonância magnética nuclear.

Aos amigos que fizeram e fazem parte do laboratório de Química Analítica e Inorgânica do Instituto de Química de São Carlos.

À Capes pela bolsa concedida.

A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

*"Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado,
Mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado."*

Albert Einstein

*"Além do pão, o trabalho. Além do trabalho, a ação.
E, quando tudo mais faltasse, um segredo:
O de buscar no interior de si mesmo a resposta
E a força para encontrar a saída."*

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Química e eletrônica molecular – moléculas que atuam como fios moleculares eletrônicos	1
1.2. Alguns aspectos sobre a natureza do estado excitado reativo dos complexos de metais de transição	6
1.3. O complexo fotossensibilizador [Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	8
2. PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVOS	15
4. PARTE EXPERIMENTAL	16
4.1. Reagentes e Sínteses	16
4.1.1. Síntese de 5,6- <i>bis</i> (3-amidopiridina)-7-oxanorborneno (composto 1 ; 3amdpy ₂ oxaNBE)	16
4.1.2. Síntese do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bpy) ₂].2H ₂ O	17
4.1.3. Síntese do <i>cis</i> -[RuCl(bpy) ₂ (3amnpy)](PF ₆).H ₂ O (complexo 4)	18
4.1.4. Síntese do <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amnpy) ₂](PF ₆) ₂ .H ₂ O (complexo 3)	18
4.1.5. Síntese de <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (complexo 2)	18
4.1.6. Síntese dos polímeros	19
4.2. Instrumentação	20
4.2.1. Espectroscopia de absorção na região UV-Vísivel, Infravermelho e RMN ¹ H e ¹³ C	20
4.2.2. Voltametria cíclica	20

4.2.3.	Fotólise contínua	21
4.2.4.	Actinometria	21
4.2.5.	Luminescência e rendimento quântico	25
4.2.6.	Experimentos de supressão de fluorescência	26
4.2.7.	Espectroscopia resolvida no tempo	27
4.2.7.a.	Tempo de vida de emissão	27
4.2.7.b.	Absorção de transiente	28
4.2.8.	Cálculo do orbital molecular teórico	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1.	Caracterização do ligante 3amdp ₂ oxaNBE (1)	31
5.2.	Síntese dos complexos <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (2), <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amnpy) ₂](PF ₆) ₂ (3) e <i>cis</i> -[RuCl(bpy) ₂ (3amnpy)](PF ₆) (4).	37
5.3.	Caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho	39
5.4.	Caracterização dos complexos por ressonância magnética nuclear	43
5.5.	Caracterização dos complexos por espectrofotometria de UV-Vis	52
5.6.	Caracterização dos complexos por voltametria cíclica	58
5.7.	Correlação entre os dados espectroscópicos e eletroquímicos	60
5.8.	Determinação teórica das estruturas moleculares dos complexos 2 e 3	61
5.9.	Análise dos orbitais moleculares para os complexos 2 e 3	67
5.10.	Espectros eletrônicos teóricos dos complexos 2 e 3	71
5.11.	Estudos de fotólise contínua	75
5.12.	Investigação das propriedades luminescentes do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂	84
5.13	Determinação do tempo de vida no estado excitado	89
5.14	Propriedades espectrais em função da temperatura	92

5.15.	Cálculo do potencial no estado excitado do complexo 2	94
5.16.	Estudos de transferência de elétrons para o complexo 2	95
5.17.	Experimentos de laser flash fotólise para o complexo 2	98
5.18.	Propriedades de emissão dos complexos 2 e 3 a 77 K	102
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
8.	ANEXOS	119
8.1	Anexo I – Alguns aspectos sobre a metátese de olefinas	119
8.2	Anexo II – Alguns aspectos sobre fotoquímica	123
8.3	Anexo III – Cópia do artigo publicado na revista Inorganic Chemistry, 2007	132
8.4	Anexo IV – Cópia do artigo submetido à revista Journal of Physical Chemistry A	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação de um processo de transferência de elétrons em um fio molecular.	3
Figura 2 –	Modelos de sínteses para formação de metalopolímero contendo sítios ligantes coordenados a metais.	4
Figura 3 –	Exemplo de metalopolímero obtido via ROMP, onde as unidades monoméricas apresentam complexos de Ru.	6
Figura 4 –	Estrutura geométrica do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.	9
Figura 5 –	Representação do processo de absorção e emissão de luz do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	10
Figura 6 –	Representação esquemática dos potenciais redox nos estados fundamental e excitado do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	11
Figura 7 –	Esquema de reação de um ácido carboxílico na presença de SOCl_2 para gerar um cloreto de acila.	32
Figura 8 –	Esquema de reação entre o cloreto de acila e uma amina para gerar uma amida.	32
Figura 9 –	Esquema de síntese do monômero $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ (1).	32
Figura 10 –	Espectro de infravermelho dos compostos $((\text{OH})(\text{O})\text{C})_2\text{oxaNBE}$, $(\text{Cl}(\text{O})\text{C})_2\text{oxaNBE}$ e $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ em pastilhas de KBr.	34
Figura 11 –	Estrutura do composto 1 numerada para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .	35
Figura 12 –	Espectro de RMN de ^1H do monômero ligante $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ em $\text{DMSO}-d_6$.	36
Figura 13 –	Espectro de RMN de ^{13}C do monômero ligante $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ em $\text{DMSO}-d_6$.	36
Figura 14 –	Esquema de síntese para obtenção do complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$ (2).	37
Figura 15 –	Esquema de sínteses para os íons complexos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$ (3) e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})]^{+}$ (4), cujos contra-íons são PF_6^- .	38

Figura 16 –	Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})(\text{PF}_6)_2]$ em pastilhas de KBr.	40
Figura 17 –	Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)(\text{PF}_6)_2]$ em pastilhas de KBr.	41
Figura 18 –	Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)(\text{PF}_6)_2]$ em pastilhas de KBr.	41
Figura 19 –	Estrutura do complexo 2 numerado para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .	44
Figura 20 –	Espectro de RMN de ^1H do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em DMSO- d_6 .	45
Figura 21 –	Espectro de RMN de ^{13}C do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em DMSO- d_6 .	45
Figura 22 –	Estrutura do complexo 3 numerado para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .	47
Figura 23 –	Espectro de RMN de ^1H do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^{2+}$ em DMSO- d_6 .	48
Figura 24 –	Espectro de RMN de ^{13}C do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^{2+}$ em DMSO- d_6 .	48
Figura 25 –	Estrutura do complexo 4 numerado para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .	50
Figura 26 –	Espectro de RMN de ^1H do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^+$ em DMSO- d_6 .	51
Figura 27 –	Espectro de RMN de ^{13}C do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^+$ em DMSO- d_6 .	51
Figura 28 –	Espectro eletrônico na região de 200 a 800 nm das espécies <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^+$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^{2+}$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solução de CH_3CN .	52
Figura 29 –	Espectros eletrônicos na região de 300 a 800 nm das espécies <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^+$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^{2+}$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solução de CH_3CN .	53

Figura 30 –	Espectro eletrônico do complexo 2 em diferentes solventes.	54
Figura 31 –	Espectro eletrônico do complexo 3 em diferentes solventes.	55
Figura 32 –	Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em diferentes solventes.	55
Figura 33 –	Voltamogramas cíclicos de $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})](\text{PF}_6)$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2](\text{PF}_6)_2$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ em solução desaerada de CH_3CN .	59
Figura 34 –	Correlação entre a energia redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]^{2+}$, 2 , 3 , 4 e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	61
Figura 35 –	Estruturas moleculares otimizadas em fase gás dos complexos (2) <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$ e (3) <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2](\text{PF}_6)_2$.	63
Figura 36 –	Espectro de absorção experimental e teórico dos complexos 2 e 3 .	72
Figura 37 –	Espectros de UV-Vis do complexo 3 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 440$ nm.	78
Figura 38 –	Espectros de RMN de ^1H do complexo 3 depois da fotólise em 420 nm com ciclos de 30 minutos de irradiação.	78
Figura 39 –	Estrutura do composto monoacetonitrila numerada para atribuição de RMN de ^1H .	79
Figura 40 –	Estrutura do composto bisacetonitrila numerada para atribuição de RMN de ^1H .	80
Figura 41 –	Espectros de UV-Vis do complexo 3 em diferentes solventes e diferentes comprimentos de onda de irradiação.	83
Figura 42 –	Espectro de emissão do íon complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em acetonitrila à temperatura ambiente; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.	85
Figura 43 –	Dependência da concentração na intensidade de emissão do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em água e acetonitrila; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.	85

Figura 44 –	Espectro de emissão do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ em filme de sucrose, acetonitrila e água à temperatura ambiente; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.	86
Figura 45 –	Espectro de absorção e emissão do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ em acetonitrila à temperatura ambiente; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.	87
Figura 46 –	Espectro de absorção e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) normalizado de [Ru(bpy) ₃] ²⁺ e espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 590$) normalizado do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ .	88
Figura 47 –	Espectro de emissão do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ em solução 4:1 de MeOH:EtOH à 77 K.	89
Figura 48 –	Decaimento de tempo de vida do complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ em CH ₃ CN e em H ₂ O à temperatura ambiente.	91
Figura 49 –	Decréscimo da intensidade de emissão do complexo 2 quando se aumentou a temperatura em solução de CH ₃ CN.	92
Figura 50 –	Gráfico de $\ln \tau$ <i>versus</i> o recíproco da temperatura em Kelvin.	93
Figura 51 –	Espectro de emissão do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ com adições de MV ²⁺ em solução aquosa.	94
Figura 52 –	Espectro de emissão do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ com adições de [RuCl(NH ₃) ₅] ²⁺ em solução de H ₂ SO ₄ .	97
Figura 53 –	Gráfico de Stern-Volmer da supressão pelo íon metilviologênio do íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ em solução aquosa.	97
Figura 54 –	Gráfico de Stern-Volmer da supressão pelo íon [RuCl(NH ₃) ₅] ²⁺ do íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ em solução de H ₂ SO ₄ .	98
Figura 55 –	Espectro da diferença de transiente do íon complexo <i>cis</i> - [Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)] ²⁺ registrado 10 ns depois da excitação do laser a 355 nm.	100

- Figura 56** – Decaimentos registrados nos comprimentos de onda de 390 e 480 nm para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺. **100**
- Figura 57** – Espectro da diferença de transiente do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ registrado 10 ns depois da excitação do laser a 355 nm na ausência e na presença de MV²⁺. **101**
- Figura 58** – Decaimento de transiente para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ em H₂O registrado a 390 nm na ausência e na presença do íon MV²⁺. **101**
- Figura 59** – Espectro de emissão dos complexos [Ru(bpy)₃]²⁺, **2** e **3** excitados a 450 nm em EtOH-MeOH (4:1) à temperatura ambiente. **103**
- Figura 60** – Espectro de emissão dos complexos [Ru(bpy)₃]²⁺, **2** e **3** excitados a 450 nm em EtOH-MeOH (4:1) à 77 K. **104**
- Figura 61** – Esquema do diagrama de energia do estado excitado do complexo **2** e **3**. **106**
- Figura 62** – Sugestão de organização da cadeia polimérica do íon complexo-monômero *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺. **108**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do monômero ligante 3amdp $_2$ oxaNBE em DMSO- d_6 .	35
Tabela 2 –	Espectro de infravermelho dos complexos 2 , 3 e 4 em pastilhas de KBr (1:100); os números de onda estão em cm^{-1} .	42
Tabela 3 –	Valores dos deslocamentos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em solução de DMSO- d_6 .	44
Tabela 4 –	Valores dos deslocamentos do espectro de RMN de ^1H do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$ em DMSO- d_6 .	47
Tabela 5 –	Valores dos deslocamentos do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do íon complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})]^+$ em DMSO- d_6 .	50
Tabela 6 –	Transições eletrônicas e absortividades molares para os complexos de Ru(II) em CH_3CN .	54
Tabela 7 –	Dados de absorção eletrônica dos íons complexos 2 e 3 e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em diferentes solventes.	58
Tabela 8 –	Dados eletroquímicos dos complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})](\text{PF}_6)$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2](\text{PF}_6)_2$, <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.	60
Tabela 9 –	Comprimentos de ligação selecionados, ângulos de ligação e ângulos diedrais dos complexos obtidos com a base de cálculo B3LYP/LanL2DZ.	64
Tabela 10 –	Análise de Cargas NBO obtida com a base de cálculo B3LYP/LanL2DZ para os complexos 2 e 3 .	66
Tabela 11 –	Análise de decomposição de cargas (CDA) obtida com a base de cálculo B3LYP/LanL2DZ entre fragmentos dos complexos 2 e 3 .	66
Tabela 12 –	Caráter e energia dos orbitais moleculares dos íons complexos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_x(\text{PF}_6)_2]^{2+}$.	69
Tabela 13 –	Superfície de contorno dos orbitais moleculares de fronteira dos complexos 2 e 3 calculados por DFT.	70

Tabela 14	– Comparação entre os comprimentos de onda experimentais e calculados dos espectros de absorção de $^1\text{MLCT}$ dos complexo 2 e 3 e suas transições, usando-se o cálculo TDDFT com as bases B3LYP/LanL2DZ.	74
Tabela 15	– Dados de RMN ^1H do complexo monoacetonitrila em CD_3CN , após primeira irradiação.	79
Tabela 16	– Dados de RMN ^1H do complexo bisacetonitrila em CD_3CN , após quarta irradiação.	80
Tabela 17	– Valores espectroscópicos (λ_{max} and ϵ_{max}) do complexo 2 e 3 e de rendimento quântico de fotoquímica para o complexo 3 em diferentes solventes e diferentes comprimentos de onda.	82
Tabela 18	– Propriedades fotofísicas dos íons complexos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	91
Tabela 19	– Constantes da supressão oxidativa do complexo 2 .	96

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ϵ : coeficiente de absortividade molar

ϕ : rendimento quântico

λ : comprimento de onda

τ : tempo de vida (ns)

3amnpy: 3-aminopiridina

bpy: 2,2'-bipiridina

CDA: análise de decomposição de cargas

DFT: teoria do funcional da densidade

DMSO: dimetilsulfóxido

E_a : Energia de ativação

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

k_{nr} : constante não-radiativa

k_r : constante radiativa

LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia

MC: centrado no metal

MLCT: transferência de carga do metal para o ligante

MV^{2+} : metilviologênio (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina)

NBO: orbitais naturais de ligação

oxaNBE: oxanorborneno

RMN: ressonância magnética nuclear

TDDFT: teoria do funcional da densidade dependente do tempo

RESUMO

Sínteses, cálculo de OM e propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(L)_x](PF₆)₂, onde a bpy é 2,2'-bipiridina e L é 5,6-*bis*(3-amidopiridina)-7-oxanorborneno (3amdp₂oxaNBE; complexo **2**) ou 3-aminopiridina (3amnp_y; complexo **3**) foram estudadas. 3amdp₂oxaNBE (**1**) é um ligante quelato novo e apresenta duas piridinas substituídas com grupos amidas - conectadas ao monômero oxanorborneno - que é obtido da reação entre 3amnp_y e o monômero 5,6-*bis*-carboxilato-7-oxanorborneno. Os complexos **2** e **3** exibem absorções na região de 350 nm e entre 420-500 nm, atribuídas a uma contribuição das transições MLCT (d_π→bpy and d_π→L; L = 3amdp₂oxaNBE ou 3amnp_y).

Fotólise do complexo **3** levou ao íon *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnp_y)(solvente)]²⁺, enquanto o complexo **2** é inerte à fotossubstituição. Os comprimentos de onda de irradiação (330 > 440 > 500 nm) e os solventes (DMF > CH₃CN > CH₂Cl₂ ~ THF) influenciam na fotolabilidade do complexo **3**. A formação de *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ foi observada por RMN de ¹H quando o complexo **3** foi irradiado em 420 nm em CH₃CN.

A emissão do complexo **2**, em 594 nm, é atribuída como uma emissão MLCT (Ru→bpy) e é caracterizada por um tempo de vida longo à temperatura ambiente (650 ns em CH₃CN e 509 ns em H₂O). A emissão é independente do λ_{irr}, mas é dependente da temperatura, i.e., aumenta quando a temperatura é abaixada. Considerando-se que o anel quelato de **1** contribui para a estabilidade do complexo **2** sob irradiação de luz contínua, a diferença nos fotoprocessos primários de **3** (perda da 3amnp_y) e **2** (luminescência) pode ser explicada pela influência de L na energia da banda de CT Ru→bpy. Para **2**, o estado excitado Ru→bpy é o de mais baixa energia e o complexo é luminescente e inerte à fotossubstituição. Para o complexo **3**, é possível mover a banda de absorção de CT Ru→bpy para uma posição comparável à da banda de MC mais abaixo. A eficiência da fotossubstituição é muito pequena

quando o estado de TC é mais baixo, e razoavelmente grande quando o estado MC é mais baixo na energia. Esses resultados são corroborados por cálculo de TDDFT, que mostra a transição MC em 328 nm (3,78 eV) para **3**. Assim, a modificação na substituição do grupo piridina levou a uma diferença crucial nos fotoprocessos primários entre os dois complexos. No complexo **2**, a depopulação eletrônica da unidade $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\}$ e a população de um orbital da bpy^* por meio da excitação são evidentes pela comparação com as propriedades fotofísicas com complexos relacionados com $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Além disso, uma redução de um ligante bpy no estado excitado MLCT é indicada pelo espectro resolvido no tempo em que mostrou características típicas da $\text{bpy}^{\bullet-}$. As propriedades fotocatalíticas de **2** são espectroscopicamente demonstradas pela supressão oxidativa usando-se os íons receptores de elétrons metilviologênio²⁺ ou $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$.

ABSTRACT

The synthesis, MO calculations, photochemical and photophysical properties of *cis*-[Ru(bpy)₂(L)_x](PF₆)₂ complexes where bpy is 2,2'-bipyridine and L is 5,6-*bis*(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene (3amdp₂oxaNBE; complex **2**) or 3-aminopyridine (3amnp₂; complex **3**) were studied. 3amdp₂oxaNBE is the novel chelate-ligand (**1**) and presents two amide-substituted pyridines connected to a 7-oxanorbornene-monomer type that comes from a reaction of 3amnp₂ and 5,6-*bis*-carboxylate-7-oxanorbornene monomer. Complexes **2** and **3** exhibit absorptions near 350 nm and in the 420-500 nm region attributable to a contribution from MLCT transitions ($d_{\pi} \rightarrow \text{bpy}$ and $d_{\pi} \rightarrow \text{L}$; L = 3amdp₂oxaNBE or 3amnp₂).

Photolysis of complex **3** leads to *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnp₂)(solvent)]²⁺ while complex **2** is photosubstitution inert. The irradiation wavelength (330 > 440 > 500 nm) and solvent (DMF > CH₃CN > CH₂Cl₂ ~ THF) influence the photolability of complex **3**. Formation of *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ was observed by ¹H-NMR when complex **3** was irradiated at 420 nm in CH₃CN.

The emission of complex **2**, in 594 nm, assignable as an MLCT (Ru→bpy) emission is characterized by a long lifetime at room temperature (650 ns in CH₃CN and 509 ns in H₂O). It is independent of λ_{irr} , but it is temperature dependent, i.e., it increases as the temperature is lowered. Considering the chelate ring of **1** contributes to the stability of the complex **2** under continuous light irradiation, the difference in the primary photoprocesses of **3** (loss of 3Amnp₂) and **2** (luminescence) can be explained by the influence of L in the Ru→bpy CT band energy. For **2**, the Ru→bpy excited state is the lowest in energy and the complex is luminescent and photosubstitution inert. For complex **3**, it is possible to move the Ru→bpy CT absorption band from a position comparable to the MC band system to one well below.

The photosubstitution efficiency is very small when the CT state is lowest and reasonably large when the MC state is lowest in energy. These results are corroborated by TDDFT calculations which show the MC transitions at 328 nm (3.78 eV) for **3**. Thus, the modification in the pyridine substitution groups leads to the crucial difference in the primary photoprocesses between the two complexes.

In the complex **2** the electronic depopulation of the $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}$ unit and population of a bpy^* orbital upon excitation are evident by comparing the photophysical properties with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ related complex. Moreover, a reduction of a bpy ligand in the MLCT excited state is indicated by time-resolved spectra that show features typical of $\text{bpy}^{\bullet-}$. The photocatalytic property of **2** is spectroscopically demonstrated by oxidative quenching using either methylviologen²⁺ or $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ electron-acceptor ions.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Química e eletrônica molecular – moléculas que atuam como fios moleculares eletrônicos

O interesse em novos materiais surgiu na década de 50 com o desenvolvimento da eletrônica e computação, a qual almejava a miniaturização dos componentes eletrônicos. Considerando-se que o componente mais simples e fundamental de um circuito elétrico é o fio, o desenvolvimento dos fios moleculares tornou-se uma pesquisa muito promissora [1,2,3].

Um fio molecular pode ser definido como sendo uma molécula longa, altamente conjugada, na qual uma rede de insaturação (orbitais com simetria π) fornece o caminho para o movimento dos elétrons [4]. A preparação de estruturas orgânicas com essa conjugação pode se estender por centenas de unidades monoméricas, tais como as obtidas com tiofenos, pirróis ou acetilenos. Isso resulta na comunicação e condução eletrônica tão eficientes quanto naquelas obtidas em condutores metálicos como o cobre (10^5 S cm^{-1}) [5].

A química sintética tem focado a preparação de moléculas específicas com propriedades bem conhecidas e que funcionem como fios condutores [6,7]. Nos últimos anos, foram desenvolvidos materiais para aplicações que variam dos dispositivos ótico-eletrônicos [8,9] à fotossíntese artificial [10].

O objetivo é criar complexos supramoleculares que, quando irradiados com luz de comprimento de onda apropriado, produzam estados excitados que possam ser usados para o transporte de elétrons em reações fotoquímicas, dispositivos fotoelétricos, células fotovoltaicas, sensores sensíveis a processos de transferência de elétrons e/ou transferência de energia. Esses sistemas devem apresentar alterações controladas e úteis [11,12].

Existe muito interesse nos sistemas macromoleculares que contêm complexos metálicos [2]. Pela incorporação dos complexos metálicos nas moléculas de um polímero, as propriedades químicas e físicas do novo material resultante serão modificadas pela presença do complexo metálico, enquanto as propriedades exibidas pelo polímero são mantidas [13].

A incorporação de complexos metálicos em cadeias conjugadas π são extremamente atrativas e benéficas para muitas aplicações devido à alta estabilidade e acessibilidade de múltiplos estados redox, além da grande versatilidade dos metais quanto à reatividade química, propriedades óticas, magnéticas e eletroquímicas [14].

O interesse é combinar em um mesmo material as propriedades de um metal com as vantagens de um polímero.

Combinando-se a fotoquímica inorgânica com polímeros condutores, é possível criar-se “fios moleculares que façam a conexão de cromóforos e supressores dentro de uma única rede molecular” [1,15]. Assim, tem sido desenvolvida uma nova classe de polímeros e que possui uma característica em comum: longos sistemas conjugados π , ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, contendo a presença de metais de transição e fornecendo o caminho para o movimento dos elétrons. Incidindo luz numa molécula D (doadora), ela vai doar elétrons através da insaturação, chamada ponte π , e transferir elétrons para uma molécula R (receptora), (Figura 1). Para que isso ocorra, é preciso combinar uma série de características moleculares na mesma estrutura.

Figura 1: Representação de um processo de transferência de elétrons em um fio molecular. O fio molecular, ponte- π , é colocado entre dois centros metálicos, o doador D, que tem a função de absorver a luz visível iniciando o processo de transferência de elétrons para o receptor de elétrons R, por intermédio do fio molecular (ponte- π).

As propriedades dos polímeros são determinadas pela massa molecular e conformação geométrica [16]. Já as características dos complexos metálicos são influenciadas por seu conjunto de ligantes, ou seja, a esfera de coordenação [17]. Assim, um dos desafios em sínteses de metalo-macromoléculas está em elaborar moléculas complexas via uma rota conveniente e que apresentem funcionalidades de forma controlada. Cada uma das funções representadas na molécula deve ser otimizada independentemente por variações sintéticas.

Tem sido observada na literatura [18,19] uma forma alternativa de incorporação de complexos metálicos na cadeia do polímero. Por exemplo, pode ser pela polimerização não *living* de um monômero que contém o metal [20,21], ou que usa o metal como uma junção entre diferentes cadeias de polímeros [22,23,24].

A Figura 2 exemplifica duas formas de obtenção de um metalopolímero [25]: (1) no polímero já sintetizado, coordena-se o complexo metálico, e (2) o complexo metálico que contém os iniciadores (I) reage com o monômero iniciando a polimerização. Essas duas reações produzem metalopolímeros.

Muito progresso tem sido alcançado no desenvolvimento de metalopolímeros contendo o metal com o macroligante [25,26]. Entretanto, ainda se faz necessário que novas metodologias sejam estabelecidas para o preparo de ligantes funcionalizados tais como monômeros funcionalizados [27] e ligações destes aos metais. Ainda, devem-se também testar suas viabilidades como iniciadores para polimerização. Assim, uma vez sintetizados os “metalomonômeros”, eles devem ser compatíveis para polimerização.

Figura 2: Modelos de sínteses para formação de metalopolímero contendo sítios ligantes coordenados a metais [25].

Os cromóforos de metais de transição interessantes para serem incorporados nestes polímeros condutores são os complexos polipiridínicos de Ru(II). O ligante 2,2'-bipiridina, que é normalmente ligado ao íon metálico Ru(II), é um ligante bidentado altamente versátil, e a aplicação desse complexo tem sido demonstrada numa variedade de materiais poliméricos [28]. Por exemplo, esses complexos polipiridínicos podem ser aplicados em materiais

fotocondutivos, fotocatalisadores, materiais conversores da energia solar, sensores e blocos supramoleculares [29].

Os polímeros que contêm complexos polipiridínicos de rutênio em sua estrutura apresentam propriedades importantes em processos fotoquímicos, fotofísicos e eletroquímicos [18,19,30,31], e são aplicados em diferentes áreas de pesquisa como na biomedicina [32], conversores de energia solar [33] e sensores [34].

Uma das formas de se obter um metalopolímero é através da polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP). Esse processo tem recentemente tido grande importância no desenvolvimento de polímeros funcionais por causa da sua natureza viva, principalmente quando se usam compostos de Ru como catalisador, os quais são mais tolerantes a grupos orgânicos funcionais (cetonas, álcoois, carboxilatos, etc) [35,36]. O anexo I apresenta uma abordagem sucinta sobre alguns aspectos da metáteses de olefinas.

Polímeros contendo diiminas de Ru(II) podem ser obtidos por ROMP [37,38,39,40]. A reação de ROMP de monômeros conectados aos complexos polipiridínicos de Ru(II) podem resultar em uma forma direta de obter multicromóforos e blocos de copolímeros.

A reação de ROMP é, então, uma proposta de obtenção de metalopolímeros onde se podem desenvolver polímeros com sítios ligantes aptos a se coordenarem a complexos metálicos, ou desenvolver metaloligantes (metalomonômeros) para então ser polimerizados. Dessas duas formas obtêm-se macromoléculas insaturadas com o metal na estrutura como ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Exemplo de metalopolímero obtido via ROMP, onde as unidades monoméricas apresentam complexos de Ru.

1.2. Alguns aspectos sobre a natureza do estado excitado reativo dos complexos de metais de transição

Os complexos de metais de transição, em particular, preenchem uma série de requisitos específicos onde atuam em processos fotoquímicos e fotofísicos [41].

As novas perspectivas de aplicação da luz visível, considerando-se os estados excitados de transferência de carga metal-para-ligante, têm motivado os cientistas da área de fotoquímica inorgânica a direcionarem suas pesquisas para o uso de complexos de metais de transição que apresentem estados excitados de menor energia com características de MLCT [42,43].

O comportamento fotoquímico de complexos de metais de transição coordenados a ligantes insaturados está relacionado às possíveis transições eletrônicas entre os orbitais localizados no metal e nos ligantes [44]. Assim, torna-se imprescindível destacar a natureza destas transições. Os espectros na região do UV-Visível desses complexos apresentam geralmente bandas na região do visível atribuídas a transições centradas no metal, transferência de carga metal para ligante, transferência de carga ligante para metal e bandas na região do ultravioleta, atribuídas a transições internas dos ligantes insaturados [17].

A transição centrada no metal (MC) é observada entre níveis de orbitais energéticos localizados no metal. As bandas são originadas pelo desdobramento das energias dos orbitais d (transição $d \rightarrow d$), que num campo octaédrico podem ser designadas por t_{2g} e e_g .

A transição de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) ocorre normalmente em compostos de íons metálicos mais oxidados, por exemplo, Ru (III) e é representada por $L\pi \rightarrow d_{t_{2g}}$. Essas transições originam bandas observadas na região do ultravioleta e do visível.

A transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) caracteriza-se por uma ligação π verificada nos compostos com ligantes insaturados e normalmente localiza-se na região do visível, $d_{t_{2g}} \rightarrow L\pi^*$. O coeficiente de absorvidade molar (ϵ) máximo é tipicamente da ordem de $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou maior. Sua ocorrência depende da existência de orbitais de simetria adequada no metal e no ligante.

Por sua vez, a transição interna do ligante (IL) é semelhante às transições observadas nos ligantes insaturados não coordenados, $L\pi \rightarrow L\pi^*$. Por exemplo, os ligantes aromáticos heterocíclicos livres (não coordenados) geralmente apresentam bandas de transição eletrônica atribuídas a $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do ultravioleta próximo.

As fotorreações de compostos de coordenação podem ocorrer por fotossubstituição tal como fotoaquação, fotoredox ou por transferência de elétrons ou energia [45]. Observa-se que processos de fotossubstituição são geralmente induzidos pela irradiação na banda centrada no metal (MC) [45], que envolve a transição eletrônica entre os orbitais localizados no metal ($d \rightarrow d$). As reações do tipo fotoredox são promovidas pela excitação na banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT) ou ligante-metal (LMCT) que podem ser acompanhadas por uma fotossubstituição.

Durante a década de 70, o campo de atuação da fotoquímica dos complexos de metais de transição cresceu rapidamente e em muitas direções [46,47,48]. Um passo significativo foi

a observação de que muitos compostos de coordenação apresentam estados excitados emissivos nos estados sólidos, vítreos e a temperatura ambiente em solução fluida.

A partir da década de 80, houve avanços significativos no campo da fotoquímica inorgânica que podem ser caracterizados pelo desenvolvimento e aplicação de novas técnicas, como pulsos de LASER na ordem de nano, fento e mili segundos, bem como a melhora nos estudos tradicionais de ressonância de raman e ressonância paramagnética de elétrons. Além disso, houve avanço nas pesquisas em fotoquímica inorgânica para a solução de problemas de importância prática [45].

A proposição de novos mecanismos de reação tornou-se melhor fundamentada pela utilização de técnicas rápidas de excitação e detecção. Isso permitiu medidas diretas das propriedades espectroscópicas através dos espectros de absorção dos estados excitados e/ou intermediários, e da cinética de decaimento desses estados excitados [45]. Uma característica importante nesse estágio de desenvolvimento foi o uso de compostos de metais de transição como sensibilizadores de reações fotoquímicas [49]. O anexo II apresenta alguns aspectos sobre fotoquímica.

1.3. O complexo fotossensibilizador $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$

O fotossensibilizador mais conhecido para reações de transferência de elétrons é o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [49,50]; sua estrutura geométrica é apresentada na Figura 4.

Como resultado do interesse pelo íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, esta espécie tem tido um papel chave no desenvolvimento de conceitos e metodologias na fotoquímica inorgânica [51]. Sua participação em vários processos fotoquímicos tem estimulado o desenvolvimento de técnicas experimentais e modelos conceituais com grande aplicabilidade em diversas situações. Esse íon possui uma longa lista de propriedades que satisfazem muitos dos requerimentos

cinéticos, termodinâmicos, espectroscópicos e de estado excitado necessários para uma vasta aplicabilidade. Apresenta uma combinação de propriedades tais como luminescência em solução à temperatura ambiente, tempo de vida moderado no estado excitado, habilidade para sofrer processos de transferência de elétrons e energia e estabilidade química [50,51].

Figura 4: Estrutura geométrica do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

São observadas duas intensas bandas em 420 e 450 nm atribuídas às transições MLCT $d \rightarrow \pi^*$ [50,51].

A Figura 5 ilustra o comportamento dinâmico do estado excitado de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ao absorver energia de 450 nm. O tempo de vida do estado excitado de menor energia $^3\text{MLCT}$ é 870 ns em acetonitrila [50]. Com o decréscimo da temperatura, a intensidade de luminescência e o tempo de vida aumentam. A 77 K, o tempo de vida é de 5 μs e a luminescência é bem resolvida com uma proeminente progressão vibracional.

Figura 5: Representação do processo de absorção e emissão de luz do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [51], onde EF significa estado fundamental e EE significa estado excitado.

A oxidação do íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ no estado fundamental ocorre em um potencial positivo ($E_{1/2} = 1,29 \text{ V vs Ag/AgCl}$), resultando na formação de um íon complexo de Ru(III) de acordo com a Equação 1, o qual não sofre mudança da esfera de coordenação em experimentos de voltametria cíclica [51]:

No estado excitado de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, que é um estado $^3\text{MLCT}$, o rutênio é oxidado e um dos ligantes é reduzido de acordo com a Equação 2:

Os potenciais redox para redução e oxidação da espécie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ são +0,84 e -0,86 V, vs Ag/AgCl, respectivamente [50]. Em outras palavras, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ possui propriedades convenientes para atuar como um bom doador de energia, receptor de elétrons e doador de elétrons ao mesmo tempo. A Figura 6 reúne essas informações.

Figura 6: Representação esquemática dos potenciais redox nos estados fundamental e excitado do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [50].

Sendo assim, os complexos da família rutênio-polipiridínicos são particularmente interessantes como reagentes no estado excitado ou produtos em processo de transferência de elétrons, bem como mediador de reações de transferência de elétrons envolvendo luz [52].

Nos últimos anos, a transferência de elétrons tem sido importante para a conversão de energia solar em energia elétrica ou química [53,54,55,56,57]. Um requerimento fundamental para este papel é a estabilidade das formas reduzidas e oxidadas dos compostos envolvidos, propiciando reversibilidade dos processos de redução e oxidação no estado fundamental. Uma característica importante de muitos complexos Ru-polipiridínicos é poder localizar, com um alto grau de certeza, o orbital doador ou receptor envolvido na reação de transferência de elétrons.

Oxidação de complexos polipiridínicos de Ru(II) usualmente envolve oxidação de um elétron de um orbital do metal central na faixa de potencial usada. Processos de redução de complexos polipiridínicos de Ru(II) envolve orbitais centrados no metal ou centrados no ligante, dependendo da ordem de energia relativa [50,51].

Outra característica importante desses complexos polipiridínicos de Ru(II) é a possibilidade de alterar gradualmente as várias propriedades do estado excitado e fundamental ao trocar um ligante 2,2'-bipiridina por outros ligantes, desde que seja uma escolha adequada de ligantes substituintes para se obter diferentes habilidades π receptoras e π doadoras.

Um passo importante na tentativa para preparar novos estados excitados baseados em cromóforos rutênio-polipiridínicos é o entendimento detalhado de como as trocas químicas influenciam nos estados excitados fotofísicos e nas propriedades fotoquímicas, a saber:

- Tempo de vida do estado excitado, determinado pela razão das constantes radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), razão da população eletrônica e decaimento dos estados d-d.
- Instabilidade fotoquímica, que é ditada pela acessibilidade do estado d-d e pela sua inerente reatividade.
- Potencial redox do estado fundamental e do estado excitado.

2. PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA

Como já comentado, complexos de metais de transição podem atuar como sensibilizadores químicos e fotoquímicos em diversas áreas, tais como: conversão de energia solar, estudos de transferência de elétrons, dinâmica de ligação em meio heterogêneo ou como sondas de estruturas macromoleculares [14,41]. Entre as sondas usadas frequentemente, está o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ devido principalmente à sua forte absorção no visível, alta estabilidade térmica e fotoquímica e comportamento redox. Essas propriedades são controladas pelos níveis eletrônicos de menor energia que são dependentes do ligante, o qual tem estimulado a preparação e caracterização de novos compostos polipiridínicos de Ru(II). Esses estudos têm como interesse avaliar os efeitos da estrutura dos ligantes sobre as propriedades de transferência de elétrons do complexo formado, o que tem promovido o desenvolvimento da química metalo-supramolecular. No entanto, experimentos desse tipo são complicados pelas dificuldades inerentes de esquematizar sistemas nos quais cada variável possa ser controlada independentemente. Desse modo, nosso Grupo de pesquisa iniciou estudos para desenvolver macromoléculas (metalopolímeros) apresentando $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}]$ como entidade doadora de elétrons. No presente trabalho, apresenta-se a primeira estratégia de síntese em direção ao desenvolvimento de macromoléculas na forma de polímeros.

A idéia maior é sintetizar polímeros que apresentem complexos de metais de transição ligados quimicamente em suas cadeias. Para tanto, devem ser obtidos inicialmente monômeros que apresentem grupos ligantes capazes de coordenar metais de transição.

As funções químicas priorizadas são N-heterociclos contendo N-piridínicos.

Como referência para o trabalho, foi selecionado o monômero anidrido *exo*-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetraidroftálico, dada a facilidade de polimerização em meio aquoso da forma hidrolizada (ácido *exo*-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico), bem como a perspectiva de derivatizar a função ácida para uma amida.

Uma vez de posse dos ligantes do tipo monômero, foi realizada a reação com o complexo *cis*-[RuCl₂(α -diimina)₂], obtendo-se o metalomonômero. Do produto obtido, realizaram-se estudos térmicos, fotoquímicos e fotofísicos.

Em adição, fez-se necessário conhecer e compreender a composição do orbital molecular do complexo porque se sabe que a natureza do estado excitado é que determina as suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas. Assim, o cálculo computacional torna-se uma ferramenta útil na compreensão da composição dos orbitais moleculares no estado fundamental e também das suas transições no estado excitado.

A utilização de cálculos teóricos no estudo de complexos polipiridínicos de Rutênio vem ganhando destaque a cada dia, principalmente para entender o papel da estrutura eletrônica dos complexos em suas propriedades fotofísicas. Vários trabalhos teóricos são reportados na literatura para complexos derivados de [Ru(bpy)₃]²⁺ e vão desde estudos semi-empíricos [58] até cálculos de transições no estado excitado e diagrama de orbital molecular [59,60].

3. OBJETIVOS

Sintetizar e estudar um complexo de Ru(II) coordenado a um ligante que apresente uma olefina cíclica que possa sofrer reações de polimerização via metáteses, e que o complexo obtido apresente características fotofísicas similares às do complexo polipiridínico de Ru(II). Para tanto, realizou-se:

⇒ Derivatização de um monômero contendo grupos funcionais que atuem como ligante no complexo de Ru(II).

⇒ Síntese do complexo polipiridínico de Ru(II).

⇒ Estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas do complexo de Ru(II) obtido.

⇒ Investigação da geometria, composição dos orbitais moleculares e suas principais transições no metalomonômero utilizando o cálculo teórico e sua correlação com os dados experimentais.

⇒ Iniciação da polimerização via ROMP do metalomonômero sintetizado.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e Sínteses

Todas as reações foram feitas sob atmosfera de argônio. Possíveis traços de oxigênio do argônio de grau comercial foram eliminados conduzindo-o através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} , resultado da redução de Cr^{3+} em solução ácida com amálgama de zinco. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi adquirido da Stream. *Exo*-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico anidrido (oxaNBE anidrido), 2,2'-bipiridina (bpy), 3-aminopiridina (3amnpy) que foi recristalizada antes usar [61], cloreto de lítio (LiCl), hexafluorofosfato de amônia (NH_4PF_6) e sucrose octaacetato ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) foram adquiridos da Aldrich, hexafluorofosfato de tetrabutilamônia (TBAPF_6) da Fluka. Cloreto de tionila (SOCl_2), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e benzeno foram adquiridos da Merck. Acetona, etanol e éter etílico da J.T.Baker, foram destilados antes de usar. O éter etílico foi inicialmente destilado ao abrigo da luz, secado com sódio metálico, filtrado, deixado em contato com sulfato de ferro amoniacal por 16 horas e destilado novamente ao abrigo da luz. Acetonitrila e diclorometano de grau HPLC foram adquiridos da Tedia.

4.1.1. Síntese de 5,6-bis(3-amidopiridina)-7-oxanorborneno (composto 1; 3amdpy₂oxaNBE).

O composto *exo*-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico anidrido (1,0 g, 6,0 mmol) foi quantitativamente hidrolisado em 5,0 mL de água com agitação por 4 horas à temperatura ambiente, seguido de evaporação até seca. Em seguida, o monômero na forma de ácido carboxílico foi suspenso em 5,0 mL de diclorometano e, então, adicionou-se

SOCl_2 redestilado (1,0 mL; 13,8 mmol). A mistura homogênea resultante foi agitada por 2 horas em refluxo e depois evaporada até a secura, obtendo-se o derivado de acila do monômero. Esse sólido foi lavado com benzeno e diclorometano e secado mediante vácuo; obteve-se 30% de rendimento. 250 mg desse composto (1,13 mmol) foi dissolvido em 10,0 mL de acetona e adicionou-se 3-aminopiridina (215 mg; 3,28 mmol) dissolvida em 5,0 mL de acetona. A mistura foi, então, refluxada por 2 horas, resfriada à temperatura ambiente e o precipitado foi filtrado, lavado com acetona e secado a vácuo; obteve-se 88% de rendimento. O composto apresentou uma coloração rosa claro.

Análise elementar calculada para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C: 55,07; H: 5,64; N: 14,33%.
Determinada: C: 56,06; H: 5,53; N: 14,52%.

4.1.2. Síntese do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [62]

500 mg (1,91 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 25 mL de dimetilformamida desaerada. Adicionaram-se 600 mg (3,84 mmol) de 2,2'-bipiridina (bpy) e 538 mg (12,7 mmol) de cloreto de lítio (LiCl) à solução, a qual foi deixada em refluxo por 8 horas em atmosfera de argônio. Depois de resfriar a solução à temperatura ambiente, adicionaram-se 250 mL de acetona gelada, e a solução foi mantida a 0 °C por 12 horas. O precipitado escuro foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada gelada e éter etílico gelado e secado a vácuo. O rendimento foi de 65%. O composto apresentou uma coloração vinho escuro. Análise elementar calculada para $\text{RuC}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C: 46,14; H: 3,84; N: 10,76%. Determinada: C: 46,37; H: 3,39; N: 10,71 %.

4.1.3. Síntese do *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆).H₂O (complexo 4)

200 mg de *cis*-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O (0,38 mmol) foram dissolvidos em etanol (10 mL) e o ligante 3amnpy (75 mg, 0,80 mmol) foi adicionado. A solução foi agitada em atmosfera de argônio por 8 horas mediante refluxo. Depois de resfriada a solução à temperatura ambiente, uma solução aquosa saturada de NH₄PF₆ foi adicionada para precipitar o complexo. O precipitado marrom avermelhado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e secado a vácuo. O rendimento foi de 73%. Análise elementar calculada para RuC₂₅H₂₂N₆ClPF₆.H₂O: C: 42,41; H: 3,39; N: 11,87%. Determinada: C: 42,62; H: 3,73; N: 11,76%.

4.1.4. Síntese do *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂.H₂O [63] (complexo 3)

cis-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O (200 mg; 0,38 mmol) foi dissolvido em uma mistura 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) e o ligante 3amnpy (75 mg, 0,80 mmol) foi adicionado. A solução foi agitada em atmosfera de argônio por 8 horas mediante refluxo. Em seguida, o volume foi reduzido para aproximadamente 3 mL e uma massa estequiométrica de NH₄PF₆ foi adicionada para precipitar o complexo. O precipitado laranja formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e secado a vácuo. O rendimento de 63%. Análise elementar calculada para RuC₃₀H₂₈N₈P₆F₁₂.H₂O: C: 39,59; H: 3,22; N: 12,17%. Determinada: C: 39,61; H: 3,30; N: 12,31%.

4.1.5. Síntese de *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (complexo 2)

cis-[RuCl₂(bpy)₂].2H₂O (200 mg; 0,38 mmol) foi dissolvido em uma mistura 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) e uma massa estequiométrica do ligante 3amdpy₂oxaNBE (128 mg, 0,38

mmol) foi adicionada. A solução foi agitada em atmosfera de argônio por 8 horas em refluxo. Em seguida, o volume foi reduzido para aproximadamente 3 mL e uma massa estequiométrica de NH_4PF_6 foi adicionada para precipitar o complexo. O precipitado marrom avermelhado formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e secado a vácuo. Rendimento de 55%. Análise elementar calculada para $\text{RuC}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_3\text{P}_6\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C: 42,98; H: 3,58; N: 10,55%. Determinada: C: 43,07; H: 3,51; N = 10,43%.

4.1.6. Síntese dos polímeros

Os primeiros testes da polimerização do monômero $3\text{amdp}_2\text{oxaNBE}$ e do metalomonômero $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ foram feitos via metátese por abertura de anel (ROMP). Uma massa conhecida do monômero foi dissolvida em 5 mL de clorofórmio e, em seguida, adicionou-se o 1 mg $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{pip})]$ e 5 μL de EDA (etildiazoacetato). A solução ficou em um banho de silicone a 50°C por 2 horas. Em seguida, isolou-se um precipitado por adição de 10 mL de éter etílico gelado. O precipitado foi secado a vácuo.

4.2. Instrumentação

4.2.1. Espectroscopia de absorção na região UV-Visível, Infravermelho e RMN ^1H e ^{13}C

Os espectros de absorção na região UV-Visível dos complexos foram registrados em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 NIR ou em um HITACHI modelo U-3501, usando-se celas de quartzo com 1,00 cm de caminho ótico.

Os espectros de infravermelho foram medidos em pastilhas de KBr em um espectrômetro Bomem-Michelson 102 na região de $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$.

Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram medidos em solução de DMSO- d_6 ou CD_3CN usando-se o equipamento BRUKER AC- 200 ou o equipamento Bruker DRX-400. Todos os deslocamentos químicos (δ) são dados em unidades de ppm usando-se como referência para o sinal de hidrogênio o grupo metílico do tetrametilsilano (TMS) e as constantes de acoplamento (J), que estão em Hz.

A análise elementar foi realizada no instrumento para microanálises EA 1110 CHNS-O Carlo Erba.

4.2.2. Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram obtidos em um potenciostato Microquímica modelo MGPG-01.

Utilizou-se uma cela eletroquímica com um conjunto de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi um disco de platina, o eletrodo de referência foi Ag/AgCl em um capilar de Luggin, e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina.

Os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente em solução de acetonitrila contendo, como eletrólito suporte, 0,10 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônia (TBAPF₆).

4.2.3. Fotólise contínua

Irradiações monocromáticas nos comprimentos de onda de 330, 440 e 500 nm foram realizadas em um equipamento Oriel mod. 68805 Universal Arc Lamp usando-se uma lâmpada 200W de Xenônio com filtros de interferência apropriados (Oriel) ou utilizando-se um reator fotoquímico Rayonet modelo RMR-600 com lâmpadas RMR-4200. Os experimentos de fotólise foram realizados à temperatura ambiente em uma cela retangular quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. As soluções foram agitadas magneticamente e desaeradas. O progresso da fotorreação foi monitorado por espectrofotometria de absorção UV-Vis ou por RMN de ¹H.

4.2.4. Actinometria

As intensidades de luz incidente nos estudos de fotólise foram medidas através da actinometria. O actinômetro ferrioxalato de potássio [K₃[Fe(C₂O₄)₃]] foi utilizado para os comprimentos de onda na faixa de 330-440 nm. Esse actinômetro foi preparado de acordo com Calvert and Pitts [64,65]. Para comprimentos maiores que 450 nm, utilizou-se o actinômetro químico sal de Reinecke [64,65] *trans*-K[Cr(NH₃)₂(NCS)₄].

A preparação do sal K₃[Fe(C₂O₄)₃].3H₂O foi feita pela mistura de três volumes de uma solução de 1,50 mol L⁻¹ de K₂C₂O₄ e um volume de uma solução 1,50 mol L⁻¹ de FeCl₃ sob

agitação e na ausência de luz. O precipitado de $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ foi recristalizado em água morna em banho de gelo, secado e armazenado em um dessecador na ausência de luz.

Pipetaram-se 3,0 mL da solução do actinômetro e esta foi irradiada em uma cela de 1,00 cm de caminho ótico por 3 min. Uma alíquota de 2,0 mL da solução de actinômetro irradiada foi adicionada a um balão volumétrico de 10,0 mL contendo 2,5 mL de tampão acetato (obtido pela mistura de 600 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaCH_3COO$ e 360 mL de uma solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , essa mistura foi diluída para o volume final de 1 L), e 1,0 mL de uma solução 0,1% de 1,10-fenantrolina. A solução foi diluída para 10,0 mL com água destilada. Preparou-se um branco seguindo o mesmo procedimento, exceto que a solução de actinômetro não foi irradiada. As duas soluções foram mantidas no escuro por uma hora e, após esse tempo, foram medidas as absorvâncias das duas soluções no comprimento de onda de 510 nm.

A intensidade da luz incidente foi calculada pela equação 1:

$$I_i = \frac{6,02 \times 10^{23} \times V_1 \times V_3 \times \Delta A}{\phi_{Fe} \times t \times V_2 \times l \times \epsilon_{Fe} \times f} \quad (1)$$

onde

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL);

V_2 = volume da alíquota de solução irradiada para análise (mL);

V_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico no qual V_2 foi diluído;

ΔA = diferença da absorvância a 510 nm da solução irradiada e da absorvância a 510 nm do branco;

ϕ_{Fe} = rendimento quântico de formação do íon Fe^{2+} no comprimento de onda da luz irradiada;

f = fração da luz absorvida pela solução irradiada no comprimento de onda de irradiação;

t = tempo de irradiação em segundos;

l – caminho ótico da cela fotolisada (cm);

ϵ_{Fe} = coeficiente de extinção molar do íon complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ a 510 nm ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

I_i = intensidade da luz incidente (einstein s^{-1}).

Quando a solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ é fotolisada, os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} , sofrendo a seguinte reação [65]:

O produto $[\text{Fe}^{+2}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} são determinados pela absorbância a 510 nm, correspondente ao complexo produzido pela adição de 1,10-fenantrolina. Os íons Fe^{3+} também formam um complexo com a 1,10-fenantrolina, mas este não absorve em 510 nm.

O actinômetro sal de Reinecke foi obtido como *trans*-(NH_4)[$\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$] sendo convertido para um sal de potássio pelo procedimento descrito na literatura [64].

A intensidade de luz incidente foi determinada pelo seguinte procedimento: 0,055 g de sal de Reinecke na forma de sal de potássio foram dissolvidos em 15 mL de água. Esta solução foi mantida no escuro e sob agitação constante por 1 hora. Então, foi diluída para 25 mL em um balão volumétrico. Foram transferidos 5 mL desta solução para uma cela de caminho ótico 2,00 cm e irradiado por 10 min. Da solução irradiada foram transferidos 2 mL para um balão volumétrico de 25,0 mL sendo a solução diluída para 25 mL com uma solução de nitrato de ferro(III). O reagente de Fe^{3+} foi preparado pela adição de 40,4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a 45 mL de HClO_4 70% e diluído para 1 L de água. Este procedimento forneceu uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 .

O experimento foi repetido com outra solução mantida no escuro. As absorbâncias dessas duas soluções foram medidas em 450 nm em uma cela de 1,00 cm.

A intensidade da luz incidente foi calculada pela equação 2:

$$I_i = \frac{V_1 \times V_3 \times \Delta A \times 6,02 \times 10^{23}}{V_2 \times \phi_{NCS^-} \times l \times t \times \epsilon_{Fe(NCS)_3}} \quad (2)$$

onde

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL);

V_2 = volume da alíquota de solução irradiada para análise (mL);

V_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico no qual V_2 foi diluído;

ΔA = diferença da absorbância a 450 nm da solução irradiada e da absorbância a 450 nm do branco;

l = caminho ótico da cela fotolisada (cm);

ϕ_{NCS} = rendimento quântico do sal de Reinecke no comprimento de onda da luz irradiada;

$\epsilon_{Fe^{2+}}$ = coeficiente de extinção molar de $Fe(NCS)^{2+}$ no comprimento de onda de irradiação;

t = tempo de irradiação em segundos;

I_i = intensidade da luz incidente ($einstein\ s^{-1}$).

A reação fotoquímica que ocorre quando o sal de Reinecke é fotolísado é a perda do íon tiocianato (NCS^-). A extensão dessa reação é observada pela reação do íon NCS^- livre com o complexo de Fe(III) medindo-se a absorção a 450 nm. Uma vez que o complexo não se dissocia pela presença de Fe(III), a absorbância medida fornece diretamente a concentração do tiocianato livre.

O rendimento quântico da reação fotoquímica foi determinado pela equação 3:

$$\phi = \frac{\Delta A_{medido} \times V \times N}{I_i \times \Delta \epsilon \times l \times f \times t} \quad (3)$$

onde

ΔA_{medido} = variação na absorbância do complexo no comprimento de onda medida nos tempos

$t = t_n$ e $t = t_0$;

V = volume da cela fotolisada (litros);

N = número de Avogadro;

l = caminho ótico da cela fotolisada (cm);

$\Delta \epsilon$ = diferença no coeficiente de extinção molar entre o complexo inicial e o produto de fotólise no comprimento de onda medido ($\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

I_i = intensidade de luz incidente no comprimento de onda de irradiação (einstein s^{-1});

f = fração de luz absorvida no comprimento de onda de irradiação pelo complexo no tempo $t = t_n$ e $t = t_0$:

$$f = 1 - 10^{\frac{-(A_{t=0} + A_{t=n})}{2}}$$

ϕ = rendimento quântico total da reação de fotoquímica em mol einstein^{-1} .

4.2.5. Luminescência e rendimento quântico

Os espectros de emissão a 25 °C foram obtidos em um espectrofluorímetro Aminco-Bowman model J4-8960A utilizando-se como fonte de luz uma lâmpada de Xenônio de alta pressão e, como detector, uma fotomultiplicadora IP 28. Os espectros de emissão corrigida foram obtidos em um espectrofluorímetro Fluorolog da Ivon Jobin. O rendimento quântico de emissão foi determinado por comparação com uma solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila ($\phi_{\text{em}} = 0,062$) como padrão [66], usando-se a equação 4:

$$\phi_{\text{em,S}} = \phi_{\text{em,R}}(A_{\text{R}}/A_{\text{S}})(I_{\text{S}}/I_{\text{R}})(n_{\text{S}}/n_{\text{R}}) \quad (4)$$

onde A_S , A_R são os valores de absorvância da amostra e referência; I_S , I_R são as intensidades de emissão integradas da amostra e referência; e n_S , n_R são os índices de refração da amostra e da referência. Assumindo-se que a dependência da temperatura de k_r e k_{nr} são negligíveis, os valores de k_r e k_{nr} podem ser determinados usando-se os dados do rendimento quântico de emissão (ϕ_{em}) e do tempo de vida no estado excitado (τ_{em}) como mostra as equações 5 e 6:

$$k_r = \phi_{em} / \tau_{em} \quad (5)$$

$$k_{nr} = (1 - \phi_{em}) / \tau_{em} \quad (6)$$

4.2.6. Experimentos de supressão de fluorescência

Os experimentos de supressão de fluorescência oxidativa foram feitas utilizando-se o cátion N,N'-dimetil-4,4'-bipiridina (metilviologênio; MV^{2+}) e $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ como receptores de elétrons [67]. Os experimentos foram realizados com uma concentração fixa do complexo *cis*- $[Ru(bpy)_2(3\text{amdp}y_2\text{oxaNBE})]^{2+}$, variando-se as concentrações dos receptores de elétrons: entre 0 e 3 mmol L⁻¹ para MV^{2+} e entre 0 e 9 mmol L⁻¹ para $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$. As intensidades de emissão foram obtidas no máximo de luminescência do doador (*cis*- $[Ru(bpy)_2(3\text{amdp}y_2\text{oxaNBE})]$) e do doador na presença dos receptores. A intensidade de emissão é interpretada com o gráfico de Stern-Volmer [67]. Observa-se a partir dos espectros um decréscimo na intensidade de emissão com o aumento da concentração do supressor. Dessa forma, a constante de supressão oxidativa k_q pode ser calculada usando-se a equação 7 e o tempo de vida de emissão do complexo na ausência do supressor, τ_{em} :

$$I^0/I = 1 + k_q \tau_{em} [Q] \quad (7)$$

4.2.7. Espectroscopia resolvida no tempo

Foram utilizadas duas diferentes técnicas resolvidas no tempo para determinar propriedades como o tempo de vida de emissão e a absorção de transiente. Os estudos de absorção de transiente foram realizados em Ribeirão Preto em colaboração com o professor Antonio Cláudio Tedesco da FFCLRP, cujo laser está alocado em seu laboratório. As medidas de tempo de vida de emissão foram feitas em colaboração com o professor Amando Siuiti Ito, cujo laser para tal medida está alocado em seu laboratório.

4.2.7.a. Tempo de vida de emissão

Os tempos de vida de luminescência foram determinados por um contador de fótons com correlação temporal (TCSPC). A medida dos tempos de vida é realizada excitando-se a amostra com breves pulsos de luz. O decaimento da intensidade de fluorescência é adquirido com o acúmulo de números de contagens. As medidas foram realizadas em cela de quartzo de 1 cm de caminho óptico, à temperatura de 25°C, sob agitação magnética em um laser Nd:YAG (Coherent Antares 764), que está sincronizado com a cavidade de um laser (Coherent 701-3CD) com um ganho médio de Rodamina 6G ou DCM (4-dicianometileno-2-metil-6-(p-dimetilaminostiril)-4H-pirano). Os pulsos foram de 3,8 MHz durante 6 ps com uma potência média de 1040 mW, na faixa de 300-800 nm. A emissão de fluorescência foi registrada a 90°, e o comprimento de onda de emissão foi selecionado por um monocromador. Um instrumento Hamamatsu 1564-UO1 foi usado para detectar a emissão de fluorescência junto com um discriminador padrão para converter amplitude para tempo (TAC), e um analisador multicanal (Canberra 35), dando uma resposta de 50 ps. Todos os decaimentos

foram registrados com 2000 contagens no canal de máxima intensidade, analisados por deconvolução iterativa.

4.2.7.b. Absorção de transiente

Absorção de transiente é uma técnica espectroscópica baseada no seguimento de trocas de absorção (ΔAbs) com o tempo, onde ΔAbs é a diferença entre a absorção depois e antes da excitação de acordo com a equação 8:

$$\Delta\text{Abs} = \text{Abs}_{\text{depois}} - \text{Abs}_{\text{antes}} \quad (8)$$

Essa técnica pode ser usada para medir concentrações no estado excitado e também constantes para diferentes reações de transferência de elétrons. Experimentos de absorção de transiente consistem na irradiação da amostra com um pulso de luz curto, que é usado para criar um estado excitado de uma molécula P, seguida por um analisador de pulsos. A luz que passa através da amostra antes e depois da excitação é, então, usada para calcular o ΔAbs de acordo com a equação 9, onde I_0 e I são as intensidades da luz analisada passando através da amostra antes e depois da excitação, respectivamente.

$$\Delta\text{Abs} = \log I_0 / I \quad (9)$$

Espectros resolvidos no tempo e decaimentos de transientes foram obtidos usando-se cubetas de quartzo para fluorescência com caminho ótico de 1,00 cm. As medidas foram efetuadas utilizando-se, para a excitação, pulsos do terceiro harmônico (355 nm) de um sistema laser ND-YAG (Continuum, Santa Clara, CA). Para cada um dos comprimentos de onda escolhidos, os transientes de absorção foram obtidos a partir de uma média de 8 pulsos através de uma fenda de 6 mm de diâmetro, e a razão de repetição foi de 10 Hz. A energia média do pulso foi da ordem de 15 mJ por pulsos medidos com um “powermeter” (Field Master da Coherent, usando-se uma cabeça de detecção L-30V). Os decaimentos cinéticos

foram medidos com um comprimento de onda simples usando-se um monocromador (M300 - Bentham) e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, modelo R928P). A média dos decaimentos dos transientes foi feita utilizando-se um osciloscópio digital (Tetronix TDS 340A). O tratamento dos dados para a obtenção dos tempos de vida foi efetuado a partir dos programas de análise cinética que acompanham o equipamento. O ajuste por uma função monoexponencial foi adequado para reproduzir o decaimento de todos os comprimentos de onda selecionados (entre 250 e 700 nm).

4.2.8. Cálculo do orbital molecular teórico

Os cálculos dos orbitais moleculares foram realizados em colaboração com o Grupo de Química Quântica/IQSC com o doutorando Francisco C. A. Lima e o professor Albérico B. F. Silva. O programa utilizado foi o Gaussian 03 [68]. A geometria molecular de partida foi obtida em um nível de teoria UHF/3-21G. A otimização da geometria molecular final foi feita usando-se a teoria do funcional da densidade (DFT) [69] com os três parâmetros híbridos de Becke, de correlação de troca de função, conhecido como B3LYP [70] e com um conjunto de bases pseudopotencial conhecido como LanL2DZ [71]. Nenhuma condição de simetria foi imposta. O cálculo do orbital de ligação natural foi feito usando-se o programa NBO 3.0 program [72], como um implemento do pacote Gaussian 03.

Os fragmentos $\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}$, $\{3\text{amnpy}\}$ e $\{3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}\}$ foram usados para analisar a energia de interação metal-ligante e a composição dos orbitais. Assim, os OM são expandidos na conversão de um orbital molecular ou orbital atômico desses fragmentos. A população de Mulliken de um fragmento do orbital no orbital molecular foi usada para dar a porcentagem do caráter do fragmento do orbital de cada orbital molecular. A diferença entre a

energia de um elétron de um orbital molecular virtual e ocupado foi usada como uma primeira aproximação para a energia de excitação.

A composição do orbital molecular e a sobreposição da população entre os fragmentos moleculares foram calculadas usando-se o programa AOMix [73]. Cargas atômicas foram calculadas usando-se a análise de NBO.

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) [74,75] foi usada para calcular as energias e intensidades das transições eletrônicas para os complexos, que foram transformadas usando-se o programa Swizard [76].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do ligante 3amdpy₂oxaNBE (1)

A obtenção do monômero ligante 5,6-bis(amidopiridina)-7-oxanorborneno (3amdpy₂oxaNBE; **1**) foi feita por meio de uma reação de acilação. As reações de acilação são amplamente discutidas na literatura [77,78,79,80]. Nelas, um ácido carboxílico é transformado em cloreto de acila pela reação com o cloreto de tionila (SOCl₂), como apresentado na Figura 7. Essa etapa é intermediária da reação, pois a principal função dessa síntese é a obtenção de uma amida, como mostra a Figura 8. Assim, na presença de uma amina, o cloreto de acila reage formando uma amida.

A síntese foi iniciada pela hidrólise do anidrido derivado do 7-oxanorborneno, que foi escolhido devido à sua facilidade de comercialização e ao seu baixo custo, resultando em um composto com dois grupos carboxílicos como mostra a Figura 9a. Esses grupos carboxílicos da molécula 7-oxanorborneno ((OH)(O)C)₂oxaNBE) reagiram com o cloreto de tionila obtendo-se o composto com duas funções cloreto de acila (Cl(O)C)₂oxaNBE), como mostra a Figura 9b. Na presença da 3-aminopiridina (3amnpy) obteve-se a molécula 7-oxanorborneno com a função amida (amd). O composto piridínico derivado na posição 3 foi escolhido com o intuito de se obter boa orientação dos átomos N-piridínicos no centro metálico. Assim, tem-se o novo monômero-ligante 3amdpy₂oxaNBE, onde a função amino (amn) da molécula piridínica foi transformada em amida (Figura 9c).

Esse novo composto apresenta duas funções de interesse: (1) 2 unidades de piridina, que podem se coordenar a um centro metálico e que estão conectados entre si, formando um quelato; (2) apresenta o grupo bicíclico 7-oxanorborneno, cuja função olefínica pode sofrer polimerização via ROMP.

Figura 7: Esquema de reação de um ácido carboxílico na presença de SOCl_2 para gerar um cloreto de acila.

Figura 8: Esquema de reação entre o cloreto de acila e uma amina para gerar uma amida.

Figura 9: Esquema de síntese do monômero 3amdpy₂oxaNBE (**1**): **(a)** hidrólise do anidrido 7-oxanorborneno para obter ((OH)(O)C)₂oxaNBE, **(b)** reação com SOCl_2 para obter (Cl(O)C)₂oxaNBE e **(c)** reação com a 3-aminopiridina para obter 3amdpy₂oxaNBE.

A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho do monômero ((OH)(O)C)₂oxaNBE (**a**), (Cl(O)C)₂oxaNBE (**b**) e 3amdpy₂oxaNBE (**c**) obtidos em pastilhas de KBr. Uma grande evidência que comprova a obtenção do composto **1** é o deslocamento da banda do grupo C=O ($\nu_{C=O}$). No espectro do ((OH)(O)C)₂oxaNBE, que aparece na Figura 10a, a banda do grupo C=O aparece em 1709 cm⁻¹, região característica de ácidos carboxílicos [81]. Quando ocorre a transformação para o derivado de cloreto de acila, o efeito eletronegativo do cloro predomina sobre o efeito doador, aumentando o caráter de dupla ligação C=O. Assim, ocorre aumento da frequência de estiramento C=O, sendo a banda deslocada de 1709 cm⁻¹ para 1792 cm⁻¹ (Figura 10b). Nos cloretos de ácido são observadas quatro bandas na região entre 730 e 630 nm que são atribuídas a C-Cl devido às conformações, que são possíveis. Depois que a amida 3amdpy₂oxaNBE é formada, a banda do grupo C=O aparece em 1697 cm⁻¹ que está na região de frequência característica de amidas [81] (Figura 10c). Neste caso, o efeito doador do nitrogênio predomina sobre o efeito eletronegativo do nitrogênio, diminuindo o caráter de dupla ligação C=O, o que provoca a diminuição na frequência de estiramento C=O. Ainda na Figura 10c aparecem bandas de N-H em 3317 cm⁻¹ e em 3079 cm⁻¹, as quais caracterizam uma amida secundária. As bandas que aparecem em 1422, 1478, 1545 e 1590 cm⁻¹ são atribuídas à ligação C=N e C=C do anel aromático da 3-aminopiridina.

O anel do monômero oxanorborneno poderia ser caracterizado pela banda do éter presente do monômero esperada na região entre 1050 e 1150 cm⁻¹. Porém essas bandas podem estar encobertas por outras bandas que também aparecem nesta região comum.

Figura 10: Espectro de infravermelho dos compostos $((\text{OH})(\text{O})\text{C})_2\text{oxaNBE}$ (a), $(\text{Cl}(\text{O})\text{C})_2\text{oxaNBE}$ (b) e $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ (c) em pastilhas de KBr (1:100).

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do monômero ligante $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ em $\text{DMSO-}d_6$ são apresentados nas Figura 12 e Figura 13, respectivamente. A Tabela 1 apresenta os valores dos deslocamentos químicos e o número de hidrogênios correspondente para cada sinal. A estrutura do composto **1** está na Figura 11. A atribuição dos sinais para o anel do monômero é concordante com os sinais encontrados em monômeros semelhantes [82,83].

O espectro de RMN de ^1H mostra sinais na região entre 7,4 e 8,8 ppm. Esses sinais são atribuídos aos hidrogênios do anel aromático da amina 3amnpy . Além disso, na região de 6,50 ppm aparece um quarteto que é referente ao sinal do hidrogênio olefínico caracterizando o monômero oxanorborneno. O sinal que aparece em 10,53 ppm é correspondente ao hidrogênio da amida (NH).

O espectro de RMN de ^{13}C apresenta os sinais característicos da carbonila da amida na região de 170-172 ppm. Os sinais do anel do oxanorborneno tipicamente aparecem na região entre 47 e 80 ppm. O sinal do carbono olefínico do anel do oxanorborneno está entre 136 e 137 ppm. Entre 123 a 144 ppm, aparecem os sinais referentes aos carbonos do anel aromático da 3amnpy. A duplicação dos sinais pode ser explicada pelo fato de o monômero apresentar-se tanto na forma exo como na forma endo, ou alternados.

Figura 11: Estrutura do composto **1** numerada para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .

Tabela 1: Valores dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do monômero ligante 3amdp $_2$ oxaNBE em DMSO- d_6 .

C	δC	δH (mult, Hz)
1	172,82 (C)	-
1'	170,39 (C)	-
2	47,40 (CH)	2,06 (s)
2'	47,08 (CH)	2,06 (s)
3	79,23 (CH)	2,50 (q)
4	136,68 (CH)	6,53 (q)
5	137,13 (CH)	6,53 (q)
6	80,45 (CH)	2,50 (q)
7	141,05 (CH)	8,72 (d, 2,4)
9	144,72 (CH)	8,25 (dd, 1,4/4,7)
10	123,84 (CH)	7,35 (dd, 4,7/8,28)
11	126,49 (CH)	8,03 (dd, 2,3/8,28)
12	140,92 (CH)	8,72 (d, 2,4)
14	144,02 (CH)	8,25 (dd, 1,4/4,7)
15	123,68 (CH)	7,35 (dd, 4,7/8,28)
16	126,23 (CH)	8,03 (dd, 2,3/8,28)
17	131,61 (C)	-
18	130,38 (C)	-
NH	-	10,53 (s)

Figura 12: Espectro de RMN de ^1H do monômero ligante 3amdpy₂oxaNBE em $\text{DMSO-}d_6$.

Figura 13: Espectro de RMN de ^{13}C do monômero ligante 3amdpy₂oxaNBE em $\text{DMSO-}d_6$.

5.2. Síntese dos complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (2**), *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (**3**) e *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆) (**4**).**

O monômero ligante 3amdpy₂oxaNBE (**1**) caracteriza um ligante bidentado, e na presença do íon complexo [RuCl₂(bpy)₂] ocorre a substituição dos íons cloretos pelas unidades piridínicas do monômero ligante, resultando no complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**2**) (Figura 14). Este novo composto é um complexo do tipo metalomonômero onde está presente a olefina cíclica, que pode ser polimerizada via metátese de olefina do tipo ROMP.

Figura 14: Esquema de síntese para obtenção do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**2**).

O complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (**3**) com duas unidades de piridinas não conectadas entre si foi preparado como um material de referência ao complexo similar *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**2**).

Os complexos **2** e **3** também diferem pelo grupo-azo nas unidades da piridina. No complexo **2** está presente um grupo amida, enquanto no complexo **3** está presente um grupo amina.

A Figura 15 mostra a rota de sínteses para obtenção do complexo **3** e do complexo *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆) (**4**).

Figura 15: Esquema de sínteses para os íons complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂]²⁺ (**3**) e *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)]⁺ (**4**), cujos contra-íons são PF₆⁻.

O complexo **3** foi sintetizado pela substituição direta dos dois íons Cl^- por dois ligantes 3amnpy no complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, por refluxo em solução aquoetanólica. A água é imprescindível nessa reação para que ocorra primeiramente a aquação do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$.

O complexo **4** foi sintetizado devido a uma modificação na síntese do complexo **3**, quando se seguiu um procedimento para a substituição de apenas um ligante Cl^- no complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$. Assim, obteve-se o complexo por refluxo em solução etanólica a partir de uma massa estequiométrica para coordenar apenas um ligante 3amnpy.

Por meio do refluxo em solução aquoetanólica do complexo **4** com uma quantidade estequiométrica do ligante 3amnpy, pode-se também obter o complexo **3** como mostra a Figura 15.

Os complexos **2**, **3** e **4** são termicamente muito estáveis. Não mostram reatividade com O_2 quando expostos ao ar e exibem boa tolerância a solventes orgânicos (CH_2Cl_2 , CH_3CN , DMF) por várias horas.

5.3. Caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho fornecem informações quanto às frequências de estiramento dos ligantes coordenados.

Os espectros de infravermelho obtidos para os complexos **2**, **3** e **4** são mostrados na Figura 18, Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

Na Tabela 2 estão apresentados os números de onda dos espectros de infravermelho como também as atribuições das bandas características dos complexos **2**, **3** e **4**.

As atribuições foram feitas pela comparação com os espectros dos ligantes livres [84] e também com complexos polipiridínicos de rutênio similares na literatura [85,86,87].

O espectro do complexo **2** é caracterizado pelas bandas da amida e pelas bandas características do anel aromático da 2,2'-bipiridina e 3-aminopiridina. Uma forte banda aparece em 836 cm^{-1} , característica do estiramento do contra-íon PF_6 .

O espectro de infravermelho do complexo **3** é caracterizado pelas bandas do NH do grupo amino do anel da 3-aminopiridina que aparecem em 3400 e 3494 cm^{-1} . A forte banda referente ao contra-íon PF_6 aparece também em 836 cm^{-1} .

Nos três complexos, observa-se que as ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ dos anéis aromáticos da 2,2'-bipiridina e da 3-aminopiridina absorvem radiação na região entre 1600 e 1440 cm^{-1} .

Figura 16: Espectro de infravermelho do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})(\text{PF}_6)_2]$ em pastilhas de KBr (1:100).

Figura 17: Espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ em pastilhas de KBr (1:100).

Figura 18: Espectro de infravermelho do complexo *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆)₂ em pastilhas de KBr (1:100).

Tabela 2: Espectro de infravermelho dos complexos **2**, **3** e **4** em pastilhas de KBr (1:100); os números de onda estão em cm^{-1} .

Complexo 2	Complexo 3	Complexo 4	Bandas características
3457	3494	3431	$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$
	3400		$\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$
1720			$\nu(\text{C=O})$
1631	1631	1631	$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$
1600	1606		$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$
1574	1581		$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$
	1492	1490	$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$
1437	1441	1444	$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$
1422	1428	1421	$\delta(\text{CCH})$
1238	1264	1263	$\nu(\text{CC})$
1023	1020	1083	$\delta(\text{CCH})$ no plano
836	836	841	$\nu(\text{PF})$
760	754	767	$\delta(\text{CCH})$ fora do plano
561	561	559	$\delta(\text{CC})$
425	423	422	$\nu(\text{Ru-N})$

5.4. Caracterização dos complexos por ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos **2**, **3** e **4** foram realizados no solvente DMSO- d_6 devido a melhor solubilidade dos complexos nesse solvente.

Devido a natureza aromática dos ligantes bipyridínicos e a baixa simetria do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$, a caracterização por RMN de ^1H e ^{13}C apresentou um certo grau de dificuldade. A Tabela 3, Figura 20 e Figura 21 apresentam os espectros de ressonância de ^1H e ^{13}C do complexo **2** obtido em solução de DMSO- d_6 . A Figura 19 mostra a estrutura do complexo **2** para atribuição do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C . Os hidrogênios característicos do anel da bipyridina são exibidos na região entre 6,8 a 9,1 ppm, e estão em concordância com complexos similares [88]. Os hidrogênios referentes ao nitrogênio da amida aparecem em 5,16 ppm (Figura 20).

No espectro de RMN de ^{13}C , aparecem os sinais do anel oxanorboneno nos carbonos 14 e 17 com um deslocamento de 81,22 ppm, e nos carbonos 13 e 18 com um deslocamento de 48,20 ppm. Os carbonos carbonílicos 12 e 19 apresentam um deslocamento na região de 175 ppm e os carbonos da olefina aparecem com um sinal em 137 ppm. Os sinais que caracterizam os ligantes nitrogenados aromáticos estão na região entre 123 a 159 ppm.

Figura 19: Estrutura do complexo **2** numerado para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .

Tabela 3: Valores dos deslocamentos dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em solução de $\text{DMSO}-d_6$.

C	^{13}C (ppm)	^1H (ppm) J (Hz)
3 e 3''	123,62 (CH)	8,75 (<i>m</i>)
4 e 4''	158,65 (CH)	9,38 (<i>dt</i> , 5,34)
5 e 5''	127,19 (CH)	7,79 (<i>dd</i> , 4,9/8)
6 e 6''	152,75 (CH)	9,95 (<i>d</i> , 5,99)
3' e 3'''	123,31 (CH)	8,05 (<i>dd</i> , 1,3/8)
4' e 4'''	135,75 (CH)	8,97 (<i>d</i> , 6,47)
5' e 5'''	127,19 (CH)	7,79 (<i>dd</i> , 4,9/8)
6' e 6'''	152,10 (CH)	9,93 (<i>d</i> , 5,51)
7	124,11 (CH)	8,32 (<i>m</i>)
8	152,95 (C)	-
9	126,60 (CH)	7,13 (<i>m</i>)
10	127,75 (CH)	7,73 (<i>d</i> , 6,0)
11	159,35 (CH)	8,47 (<i>m</i>)
12	175,44 (C)	-
13	48,20	3,45 (<i>q</i>)
14	81,18	4,16 (<i>q</i>)
15	137,27	6,40 (<i>q</i>)
16	137,27	6,40 (<i>q</i>)
17	81,18	4,16 (<i>q</i>)
18	48,20	3,45 (<i>q</i>)
19	175,44 (C)	-
20	124,11 (CH)	8,32 (<i>m</i>)
21	152,95 (C)	-
22	126,60 (CH)	7,13 (<i>m</i>)
23	127,89 (CH)	7,24 (<i>d</i> , 6, 9)
24	159,35 (CH)	8,38 (<i>m</i>)
1 e 1' (NH)	-	5,16 (<i>s</i>)

Figura 20: Espectro de RMN de ^1H do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em $\text{DMSO-}d_6$.

Figura 21: Espectro de RMN de ^{13}C do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em $\text{DMSO-}d_6$.

Na Tabela 4, Figura 23 e Figura 24 são apresentados os valores de deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C do complexo **3**, respectivamente. A Figura 22 mostra a estrutura do complexo **3** para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .

A região aromática do ligante 3-aminopiridina é caracterizada com um grupo de 4 átomos diferentes de hidrogênio. O duplete em 7,64 ppm refere-se aos dois hidrogênios a,a'. Em 7,01 ppm aparecem dois duplos dubletos, que correspondem aos dois hidrogênios b,b'. O duplete em campo mais baixo é referente aos dois hidrogênios c,c' que aparecem em 6,92 ppm. O outro duplo duplo duplete em 7,85 ppm é atribuído aos dois hidrogênios d, d'. Os hidrogênios do nitrogênio da 3-aminopiridina aparecem em de 4,42 ppm.

Dois grupos de átomos diferentes de hidrogênios caracterizam o ligante 2,2'-bipiridina devido à não-equivalência dos ligantes bipiridínicos. O primeiro grupo de sinal referente a uma bpy e que aparece como um duplo quarteto em 8,36 ppm corresponde aos hidrogênios 3'' e 3'''. Um duplo duplo duplete em 8,15 ppm é atribuído aos hidrogênios 4'' e 4'''. Os hidrogênios 5'' e 5''' apareceram como sendo um duplo duplo duplete em 7,33 ppm. Um simples duplete aparece em 7,53 ppm, que caracteriza os hidrogênios 6'' e 6'''.

O segundo grupo de sinais corresponde ao outro ligante 2,2'-bipiridina. Um duplo quarteto com deslocamento em 8,26 ppm é atribuído aos hidrogênios 3 e 3'. Em 7,90 ppm e 7,77 ppm, aparecem dois duplos dubletos referentes aos hidrogênios 4, 4' e 5,5' respectivamente. Em campo mais alto, com um deslocamento de 9,0 ppm, um duplo duplete é atribuído aos hidrogênios 6 e 6'.

Esses valores concordam com dados da literatura para complexos de rutênio polipiridínicos [89,90].

Figura 22: Estrutura do complexo **3** numerado para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .

Tabela 4: Valores dos deslocamentos do espectro de RMN de ^1H do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$ em $\text{DMSO}-d_6$.

C	^{13}C (ppm)	^1H (ppm) J (Hz)
a, a'	152,36(CH)	7,64 (<i>d</i> ; 2,5)
b, b'	121,25(C)	-
c, c'	146,46(CH)	7,01 (<i>ddd</i> ; 1,6; 2,5; 8,4)
d, d'	125,66(CH)	6,92 (<i>dd</i> ; 5,5; 8,3)
e, e'	152,36(CH)	7,85 (<i>ddd</i> ; 0,7; 1,4; 5,7)
2'' e 2'''	157,16(C)	-
3'' e 3'''	123,75 (CH)	8,36 (<i>dq</i> ; 7,5)
4'' e 4'''	137,42(CH)	8,15 (<i>ddd</i> ; 1,5; 6,7; 8,1)
5'' e 5'''	127,73(CH)	7,33 (<i>ddd</i> ; 1,3; 5,7; 8,9)
6'' e 6'''	139,40(CH)	7,53 (<i>d</i> ; 5,28)
2 e 2'	157,28(C)	-
3 e 3'	124,00(CH)	8,26 (<i>dq</i> ; 8,3)
4 e 4'	137,75(CH)	7,90 (<i>ddd</i> ; 1,5; 7,6; 8,1)
5 e 5'	127,96 (CH)	7,77 (<i>ddd</i> ; 1,4; 5,6; 7,5)
6 e 6'	140,02(CH)	9,00 (<i>ddd</i> ; 1,5; 7,6; 8,1)
(NH ₂)	-	4,42 (<i>s</i>)

Figura 23: Espectro de RMN de ^1H do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy}_2)]^{2+}$ em $\text{DMSO-}d_6$.

Figura 24: Espectro de RMN de ^{13}C do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy}_2)]^{2+}$ em $\text{DMSO-}d_6$.

Na Tabela 5, Figura 26 e Figura 27, são apresentados os deslocamentos químicos e o espectro de RMN de ^1H e ^{13}C para o complexo **4**, respectivamente. A Figura 25 apresenta a estrutura do complexo **4** para a atribuição dos espectros de ressonância. Atribuições dos sinais foram similares às do complexo **3**.

Fazendo uma comparação com os complexos **2**, **3** e **4**, pode-se observar claramente no espectro de RMN de ^1H do complexo **2** o aparecimento dos sinais característicos do monômero-ligante na região de 6 a 7 ppm. Os espectros dos complexos **3** e **4** nessa região não apresentam sinais.

Figura 25: Estrutura do complexo **4** numerado para atribuição de RMN de ^1H e ^{13}C .

Tabela 5: Valores dos deslocamentos do espectro de RMN de ^1H e ^{13}C do íon complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})]^+$ em $\text{DMSO}-d_6$.

C	^{13}C (ppm)	^1H (ppm)
a, a'	164,00(CH)	8,53 (s)
b, b'	125,46(C)	-
c, c'	150,67(CH)	7,29 (m)
d, d'	129,78(CH)	7,52 (d; 5,5)
e, e'	164,00(CH)	8,51(m)
2'' e 2'''	162,38(C)	-
3'' e 3'''	128,01(CH)	8,74 (dq; 8,1)
4'' e 4'''	140,17(CH)	8,13
5'' e 5'''	131,55(CH)	7,83 (m)
6'' e 6'''	156,44(CH)	7,86 (m)
2 e 2'	162,76(C)	-
3 e 3'	128,21(CH)	8,53 (m)
4 e 4'	140,83(CH)	8,61 (t; 7,3)
5 e 5'	131,82(CH)	7,74 (d; 5,6)
6 e 6'	156,76(CH)	9,83 (d; 5,5)
(NH ₂)	-	5,56 (s)

Figura 26: Espectro de RMN de ^1H do íon complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})]^+$ em $\text{DMSO-}d_6$.

Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C do íon complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})]^+$ em $\text{DMSO-}d_6$.

5.5. Caracterização dos complexos por espectrofotometria de UV-Vis

Os espectros eletrônicos dos complexos parentes *cis*-[RuCl₂(bpy)₂], *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆) (4), *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (3), *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (2) e [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ em solução de acetonitrila são mostrados na Figura 28 e na Figura 29. Os máximos de absorção, juntamente com as absorptividades molares, são apresentados na Tabela 6.

Figura 28: Espectro eletrônico na região de 200 a 800 nm das espécies *cis*-[RuCl₂(bpy)₂], *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)]⁺, *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂]²⁺, *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ e [Ru(bpy)₃]²⁺ em solução de CH₃CN.

Figura 29: Espectros eletrônicos na região de 300 a 800 nm das espécies *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})]^+$, *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$, *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em solução de CH_3CN .

Tabela 6: Transições eletrônicas e absortividades molares para os complexos de Ru(II) em CH₃CN.

Complexo	LC; $\pi \rightarrow \pi^*$	LMCT; $\pi \rightarrow d_\pi$	MLCT; $d_\pi \rightarrow \pi^*$
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	242 (21.700) 286 (52.800)	323(6.900) 345 (4.500)	420 (8.035) 451 (9.800)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bpy) ₂]	240 (32.900) 292 (63.700)	375 (9.100)	475 (5.100) 551(9.703)
<i>cis</i> -[RuCl(bpy) ₂ (3amnpy)] ⁺	240 (31.200) 292 (54.700)	350 (11.480)	470 (7.000) 506 (9.100)
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amnpy) ₂] ²⁺	242 (40.000) 290 (52.800)	328 (14.768)	431 (7.220) 464 (8.119)
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)] ²⁺	242 (57.550) 290 (93.500)	342 (16.367)	460 (10.247) 498 (9.762)

^a λ , nm (ϵ , L cm⁻¹ mol⁻¹)

Os valores das absortividades molares mostram o quanto as bandas de absorções são permitidas. Quanto mais elevado for o valor da absortividade molar, maior é a permissão da banda [17].

A atribuição das bandas de absorção na Tabela 6 foram baseadas nas atribuições da literatura [91].

Na região do visível, a absorção é dominada pelas transições MLCT entre 400 e 600 nm para todos os complexos. O coeficiente molar dessas bandas são aproximadamente 1×10^4 L cm⁻¹ mol⁻¹, que é típico de complexos de rutênio polipiridínicos [51].

A região de UV é dominada por transições centradas no ligante (LC) na região de maior energia como mostra a Figura 28.

O espectro eletrônico do complexo **3**, que tem dois ligantes 3amnpy, mostra absorções em 431 nm e 464 nm, enquanto o espectro do complexo **2**, com o ligante 3amdpy₂oxaNBE, apresenta absorções em 460 nm e 498 nm. Em ambos os complexos, essas transições são atribuídas como MLCT. Bandas separadas de transferência de carga são observadas em vários complexos de rutênio com ligantes mistos [92]. Mas a observação de duas bandas do tipo MLCT não é exclusiva de complexos com ligantes mistos. O espectro eletrônico de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, por exemplo, mostra também duas bandas MLCT.

À medida que os íons cloretos do íon $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ são substituídos pelos ligantes piridínicos, a absorção desloca para um comprimento de onda de maior energia. Isso ocorre devido à troca dos íons Cl^- que são doadores π por ligantes mais receptores π de elétrons, como a molécula de 3amnpy. Comparando-se o íon $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ com o complexo **4** onde ocorre a troca de apenas um íon cloreto por um ligante 3amnpy, ocorre um deslocamento de 551 para 506 nm. Consequentemente, no complexo **3**, com duas moléculas piridínicas, o deslocamento é maior devido à maior contribuição receptora π das duas moléculas de 3amnpy.

A Figura 29 mostra que a ligação da molécula 7-oxanorborneno com a molécula 3amnpy influencia nas posições e na intensidade relativa das bandas de absorção na região de 350 nm; a energia de transição decresce com os ligantes nessa ordem $\text{Cl}(375) > \text{bpy}(345) > 3amdpy_2\text{oxaNBE}(342) > 3amnpy(328)$ [93].

As bandas de MLCT são sensíveis ao solvente característica de solvatocromismo. Os espectros eletrônicos dos complexos **2**, **3** e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ foram investigados em diferentes solventes e são apresentados na Figura 30, Figura 31 e Figura 32, respectivamente. Os complexos apresentaram deslocamento nas bandas de MLCT nos solventes com diferentes constantes dielétricas e viscosidades, como apresentado na Tabela 7.

O efeito do quelato no complexo **2** apresentou maior solvatocromismo em relação ao complexo **3**, porque o estado excitado do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ é mais polar que o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$.

De um modo geral, os dois complexos apresentaram comportamento similar ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Figura 30: Espectro eletrônico do complexo **2** em diferentes solventes.

Figura 31: Espectro eletrônico do complexo **3** em diferentes solventes.

Figura 32: Espectro eletrônico do complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ em diferentes solventes.

Tabela 7: Dados de absorção eletrônica dos íons complexos **2** e **3** e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em diferentes solventes.

solvente	viscosidade	constante dielétrica	λ_{max} (nm); ϵ_{max} (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)		
			$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Complexo 2	Complexo 3
H ₂ O	0,890	78,5	450, (7.6)	473, (10.2)	463, (7.1)
			423, (6.9)	446, (11.2)	430, (6.3)
CH ₃ CN	0,369	37,5	451, (9.8)	498, (9.8)	464, (8.1)
			420, (8.0)	464, (10.2)	430, (7.3)
DMF	0,794	36,7	453, (10.5)	501, (8.9)	472, (9.5)
			423, (8.5)	462, (9.8)	430, (7.6)
CH ₂ Cl ₂	0,413	9,08	454, (7.5)	502, (9.9)	467, (8.0)
			424, (6.8)	455, (10.2)	430, (6.8)
DMSO	1,987	4,7	454, (14.2)	501, (8.6)	472, (10.0)
			426, (11.9)	453, (9.0)	430, (8.6)

5.6. Caracterização dos complexos por voltametria cíclica

Todos os voltamogramas cíclicos foram obtidos em acetonitrila usando-se Ag/AgCl como eletrodo de referência, fio de platina como eletrodo auxiliar e disco de platina como eletrodo de trabalho. Como eletrólito de suporte, utilizaram-se 0,10 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutiamônio (TBAPF₆).

A Figura 33 apresenta os voltamogramas, e a Tabela 8 mostra os valores de potenciais de oxidação, redução e $E_{1/2}$ dos complexos em estudo.

É claramente observado que a remoção de um elétron do orbital d do Ru(II) para gerar Ru(III) é afetado pela natureza do ligante nos diferentes complexos. Na presença de ligantes receptores de elétrons, torna-se mais difícil de oxidar o Ru(II), e a oxidação aparece em

potenciais mais positivos. Então, quando os íons cloretos, que são ligantes doadores π de elétrons, são trocados pelos ligantes nitrogenados aromáticos, ocorre a diminuição da densidade eletrônica do centro metálico, com consequente deslocamento do potencial do Ru para potenciais maiores.

Figura 33: Voltamogramas cíclicos de [RuCl₂(bpy)₂], *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆), *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂, *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ e [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ em solução desaeurada de CH₃CN. ([Ru] = 1 mmol L⁻¹, 25,0 °C, 100 mVs⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆).

Tabela 8: Dados eletroquímicos dos complexos *cis*-[RuCl₂(bpy)₂], *cis*-[RuCl(bpy)₂(3amnpy)](PF₆), *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂, *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)](PF₆)₂ e [Ru(bpy)₃](PF₆)₂.

Complexo	E _{oxidação} (V)	E _{redução} (V)	E _{1/2} (V)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bpy) ₂]	0,33	0,25	0,29
<i>cis</i> -[RuCl(bpy) ₂ (3amnpy)]	0,74	0,66	0,70
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amnpy) ₂](PF ₆) ₂	1,16	1,06	1,11
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂	0,81	0,73	0,77
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	1,34	1,23	1,29

5.7. Correlação entre os dados espectroscópicos e eletroquímicos

As propriedades eletroquímicas e de absorção dos complexos podem ser correlacionadas. Nos complexos polipiridínicos de Ru(II), o orbital π^* envolvido no primeiro processo de redução é o mesmo que está envolvido nos processos de absorção e emissão. Desse modo, uma correlação linear é esperada entre a energia de absorção máxima e o E_{1/2} [94,95,96]. O gráfico da energia dos máximos de absorção MLCT (E_{abs}) em função dos valores de E_{1/2} ((E_{red}+E_{ox})/2) dos complexos [RuCl₂(bpy)₂]²⁺, **2**, **3**, **4** e [Ru(bpy)₃]²⁺ é mostrado na Figura 34, obtendo-se coeficiente de correlação de 0,99. Tem sido observado que a energia da banda de absorção em vários complexos polipiridínicos de rutênio aumenta linearmente com o aumento do valor de E_{1/2}. A observação dessa linearidade suporta a atribuição das transições como sendo MLCT [94,95,96].

Figura 34: Correlação entre a energia redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos $[RuCl_2(bpy)_2]^{2+}$, **2**, **3**, **4** e $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

5.8. Determinação teórica das estruturas moleculares dos complexos **2** e **3**

Os cálculos teóricos dos complexos **2** e **3** foram realizados utilizando-se o método DFT (Teoria do Funcional da Densidade) com a base B3LYP. O primeiro passo foi realizar a otimização da geometria dos complexos em fase gás e também em meio do solvente acetonitrila. As estruturas de equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos e os principais comprimentos e ângulos de ligação para os dois complexos são dados na Figura 35 e Tabela 9. A Tabela 9 também apresenta os resultados de raio-X para o íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ com o intuito de comparação [97].

Os complexos **2** e **3** mostram um arranjo geométrico muito parecido, não apresentando simetria. São caracterizados como C_1 . Os dois complexos exibem a ligação do íon Ru(II) com

os dois ligantes 2,2'-bipiridina (bpy1 e bpy2) em configuração *cis*. A molécula de bpy1 (caracterizada pelos átomos piridínicos ^{eq}N1 e ^{eq}N7), um átomo de N piridínico da bpy2 (^{eq}N19), um átomo de N piridínico de L (^{eq}N31) e o átomo de Ru estão no plano equatorial. O outro átomo de N piridínico (^{ax}N25) de L (3amdp₂oxaNBE ou 3amnpy) está *trans* posicionado à unidade de uma piridina da bpy2 (^{ax}N13), definindo o eixo axial.

Os dados de comprimento de ligação de todos os átomos N piridínicos com o átomo central nos dois complexos são similares entre si. (Tabela 9). Por outro lado, existe uma diferença nos comprimentos de ligações entre os complexos **2**, **3** e [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ quando é trocado um ligante bpy pelo ligante L (3amdp₂oxaNBE ou 3amnpy). Os comprimentos de ligação Ru-N(L) para L = 3amdp₂oxaNBE e 3amnpy são ~2,20 e ~2,16 Å, respectivamente, e são maiores quando comparados com os comprimentos de ligação Ru-N observados para o ligante bpy que é ~2,05 Å. Essa diferença pode ser causada pela diminuição da “back-bonding” nos complexos **2** e **3**.

A bpy coordenada (N(bpy)-Ru-N(bpy)) apresenta um ângulo de 78°, enquanto nos complexos **2** e **3** o ângulo N(L)-Ru-N(L) aumenta por 14-17 unidades. Isto é esperado, uma vez que a molécula da bpy é bidentada e com um ângulo de mordedura sem flexibilidade. Ao contrário com L = 3amdp₂oxaNBE, as duas unidades de piridina que se coordenam ao íon Ru(II) podem apresentar uma acomodação geométrica mais próxima de duas unidades independentes como se observa para L = 3amnpy. Logo, o anel quelante de L = 3amdp₂oxaNBE permite um ângulo de mordedura como se fosse um sistema não-quelante, mas implicará em propriedades físicas interessantes. O ângulo ^{eq}N31(L)-Ru-(L)^{ax}N25 (96,5°) para o complexo **2** é maior que o encontrado para o complexo **3** (92,6°), enquanto o ângulo ^{eq}N1(bpy)-Ru-(L)^{eq}N31 decresce ~4,0°. O tamanho do anel pode explicar a razão por que os dois anéis da piridina do 3amdp₂oxaNBE não estão no mesmo plano, ao contrário da molécula com 3amnpy.

Figura 35: Estruturas moleculares otimizadas em fase gás dos complexos (2) *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)](PF₆)₂ e (3) *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnp₂)₂](PF₆)₂.

Tabela 9: Comprimentos de ligação selecionados, ângulos de ligação e ângulos diedrais dos complexos obtidos com a base de cálculo B3LYP/LanL2DZ.

	Complexo 2 (L = 3amdpy ₂ oxaNBE)	Complexo 3 (L = 3amnpy)	[Ru(bpy) ₃] ^{2+a}
Comprimento de ligação (Å)			
Ru-N1(bpy1 ^{eq})	2,093	2,092	2,056
Ru-N7(bpy1 ^{eq})	2,107	2,107	
Ru-N13(bpy2 ^{ax})	2,085	2,092	
Ru-N19(bpy2 ^{eq})	2,102	2,107	
Ru-N25(L ^{ax})	2,208	2,162	
Ru-N31(L ^{eq})	2,177	2,162	
Ângulo de ligação (°)			
(bpy1 ^{eq})N1-Ru-N7(bpy1 ^{eq})	78,3	78,4	78,6
(bpy2 ^{ax})N13-Ru-N19(bpy2 ^{eq})	78,6	78,4	
(L ^{eq})N31-Ru-N25(L ^{ax})	96,5	92,6	
(bpy1 ^{eq})N1-Ru-N25(L ^{ax})	90,9	89,6	
(bpy1 ^{eq})N1-Ru-N13(bpy2 ^{ax})	86,1	88,2	89,1
(bpy1 ^{eq})N7-Ru-N25(L ^{ax})	86,2	85,8	
(bpy1 ^{eq})N7-Ru-N13(L ^{ax})	99,0	97,3	
(L ^{eq})N31-Ru-N13(bpy2 ^{ax})	86,9	89,7	
(bpy1 ^{eq})N7-Ru-N19(bpy2 ^{eq})	175,7	174,1	173,0
(L ^{eq})N31-Ru-N1(bpy1 ^{eq})	171,2	175,8	

^a [97]

Análises dos orbitais naturais de ligação (NBO), Tabela 10, e análises de decomposições de cargas (CDA), Tabela 11, obtidas pelo programa *AOMix*, podem dar maiores informações sobre as ligações nos complexos.

As cargas NBO para os complexos **2** e **3** mostram que os dois átomos de rutênio nos dois complexos possuem os mesmos valores de carga positiva. Os átomos N-piridínicos (N1; N7; N13; N19; N25; N31) que estão ligados ao Ru(II) e os átomos N-substituídos das funções amida e amina (N37, N38, N47) dos ligantes L apresentam cargas negativas. Os valores de cargas mais negativas estão nos átomos N dos grupos amida. Os átomos N-amida são os mais negativos (N37 e N38), provavelmente devido à diferença causada pelo grupo carbonílico da amida.

Comparando-se as cargas de NBO dos átomos N-piridínicos coordenados com os ligantes livres (bpy, 3amnpy, 3amdpy₂oxaNBE), nota-se que as cargas nas unidades piridínicas da bpy ou de L (3amnpy ou 3amdpy₂oxaNBE) são as mesmas depois da coordenação de L ao centro de Ru(II).

As cargas negativas dos átomos N-substituído diferem 0,15-0,17 unidades entre a 3amnpy e 3amdpy₂oxaNBE. Esse comportamento comprova o fato de a eletronegatividade do átomo de oxigênio ser maior que a do átomo de nitrogênio e por isso a densidade eletrônica dos átomos N37/N47 migram para o grupo carbonila. O fato de os valores de cargas nos dois complexos serem similares justifica o fato de os comprimentos e ângulos de ligações serem também similares.

Observa-se pelos dados de CDA, Tabela 11, que enquanto a “back-donation” do fragmento {Ru^{II}(bpy)₂} para L é insignificante, a doação de L para {Ru^{II}(bpy)₂} envolve 0,56 elétrons. É interessante notar que o CDA entre os fragmentos {Ru^{II}(bpy)₂(3amdpy₂-)} e {(oxaNBE)} sugere que o grupo oxaNBE tem uma grande contribuição na doação de carga para {Ru^{II}(bpy)₂}.

Tabela 10: Análise de cargas NBO obtida com a base de cálculo B3LYP/LanL2DZ para os complexos **2** e **3**.

Átomo	Complexo		Ligante livre		
	2	3	bpy	3amdpy ₂ oxaNBE	3amnpy
Ru	+0,63	+0,63			
^{eq} N1(bpy1)	-0,48	-0,46	-0,47		
^{eq} N7(bpy1)	-0,48	-0,48	-0,47		
^{ax} N13(bpy2)	-0,46	-0,46			
^{eq} N19(bpy2)	-0,48	-0,48			
^{ax} N25(L)	-0,50	-0,48		-0,46	-0,48
^{eq} N31(L)	-0,49	-0,48		-0,48	
N37(substituído)	-0,67	-0,83		-0,69	-0,85
N38(substituído)		-0,83			
N47(substituído)	-0,70			-0,67	

Tabela 11: Análise de decomposição de cargas (CDA) obtida com a base de cálculo B3LYP/LanL2DZ entre fragmentos dos complexos **2** e **3**.

Doação (a.u.)	“Back-donation” (a.u.)
{Ru(bpy) ₂ -} e {-(3amnpy) ₂ }	
0,558	0,058
{Ru(bpy) ₂ -} e {-(3amdpy ₂ oxaNBE)}	
0,566	0,066
{Ru(bpy) ₂ (3amdpy ₂ -)} e {(-oxaNBE)}	
0,335	0,087

5.9. Análise dos orbitais moleculares para os complexos 2 e 3

Uma descrição compreensiva da composição dos orbitais moleculares no estado fundamental torna-se importante uma vez que a natureza do estado excitado é que define as propriedades fotoquímicas dos complexos e depende do caráter dos orbitais moleculares envolvidos na excitação.

Os cálculos dos orbitais moleculares (OM) foram realizados utilizando-se a teoria do funcional da densidade (DFT) para os complexos **2** e **3** para comparação entre eles, principalmente para descobrir qual a influência do grupo oxaNBE no complexo **2**.

As energias e as composições dos orbitais moleculares de fronteira em termos da contribuição de rutênio e dos ligantes são apresentadas na Tabela 12. A representação dos orbitais moleculares de fronteira é mostrada na Tabela 13. De uma maneira geral, nota-se que a composição do HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) para os dois complexos pode ser caracterizada por orbitais d do átomo de Ru, enquanto a composição do LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) é principalmente de orbitais dos ligantes.

O HOMO do complexo **2** apresenta uma alta porcentagem do orbital de Ru(II) de caráter não-ligante (82%) e contribuição da bipyridina π antiligante (12%). A densidade eletrônica ainda é mais localizada sobre o metal de Ru, nos HOMO-1 e HOMO-2, enquanto o HOMO-3 e o HOMO-4 são exclusivamente localizados no ligante 3amdpy₂oxaNBE. O LUMO do complexo **2** é exclusivamente localizado no ligante 3amdpy₂oxaNBE. O orbital da bipyridina predomina em LUMO +1 e LUMO +2, enquanto a maior contribuição para o LUMO+3 e LUMO+4 é do ligante 3amdpy₂oxaNBE. O gap do HOMO-LUMO é 3,2 eV.

Para o complexo **3**, os orbitais π^* da bpy predominam no LUMO até o LUMO+4 com pouca participação de Ru.

A presença de L define as diferenças entre os HOMOs dos complexos **2** e **3**, onde L domina o HOMO-3 e HOMO-4 no complexo **2**. Observa-se a presença predominante do orbital de Ru nos HOMOs no complexo **3**. Adicionalmente, os orbitais de Ru estão presentes em todos os HOMOs e LUMOs de **3** mostrados nos orbitais de fronteira selecionados, o que não é o caso de **2**. Uma grande diferença é o LUMO+12 que está situado 6 eV acima do HOMO em **3**. Este orbital tem uma grande contribuição de Ru com caráter antiligante (82%), diferente da composição em **2**.

Para os HOMOs no complexo **3**, os orbitais HOMO e HOMO-1 são basicamente de orbitais não-ligantes de Ru(II), enquanto os HOMOs -2, -3 e -4 basicamente têm uma contribuição do ligante 3amnpy. O gap do HOMO-LUMO é 3,4 eV. Foi observado um valor similar no caso de L = 3amdpy₂oxaNBE (complexo **1**).

O ligante 3amdpy₂oxaNBE propicia um valor de potencial de oxidação do metal menos positivo comparado com os ligantes bpy e 3amnpy ($E_{1/2}([Ru(bpy)_3]^{2+}) = +1,29$, $E_{1/2}(\mathbf{3}) = +1,11$, $E_{1/2}(\mathbf{2}) = +0,77$ V vs Ag/AgCl em CH₃CN). Isso está em concordância com o maior comprimento de ligação Ru-L em relação ao Ru-bpy. Por causa de a energia do gap do HOMO-LUMO ser inafetada pelos diferentes L, o efeito de L = 3amdpy₂oxaNBE em **2** provoca um abaixamento da energia do estado tripleto de transferência de carga. Comparado com o complexo **3**, esse efeito auxilia num desacoplamento maior do ³MLCT de maior energia que o estado ³MC, resultando em um estado emissivo ³MLCT [98]. Isso está em acordo com as diferenças nas composições nos LUMOs dos dois casos.

Tabela 12: Caráter e energia dos orbitais moleculares dos íons complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_x(\text{PF}_6)_2]^{2+}$.

Orbital	Complexo 2 (L = 3amdpy ₂ oxaNBE)		Complexo 3 (L = 3amnpy)	
	Caráter	Energia (eV)	Caráter	Energia (eV)
LUMO+12	2% Ru (d_z^2); 96% bpy (π^*)	-5,1	82% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 7% bpy (π^*); 7% L (π^*)	-4,8
LUMO+4	2% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 20% π^* (bpy); 72% L (π^*)	-6,6	4% Ru (d_z^2); 75% bpy (π^*); 10% L (π^*)	-6,4
LUMO+3	31% bpy (π^*); 69% L (π^*)	-6,8	4% Ru($d_{x^2-y^2}$); 77% bpy(π^*); 18% L(π^*)	-6,5
LUMO+2	3% Ru (d_z^2) 93% bpy (π^*)	-7,4	2% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 98% bpy (π^*)	-6,6
LUMO+1	2% Ru (d_z^2); 96% bpy (π^*)	-7,5	7% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 97% bpy (π^*)	-7,4
LUMO	100% L (π^*)	-7,7	3% Ru (d_z^2); 97% bpy (π^*)	-7,4
HOMO	82% Ru (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}); 12% bpy (π^*); 4% L (π)	-10,9	86% Ru (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}); 4% bpy (π^*); 11% L (π)	-10,8
HOMO-1	76% Ru (d_{xz}); 16% L (π)	-11,0	42% Ru (d_{yz}); 17% bpy (π^*); 9% L (π)	-10,8
HOMO-2	45% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 23% bpy (π); 4% L (π^*)	-11,0	25% Ru (d_{yz}); 72% L (π)	-10,9
HOMO-3	100% L (π)	-11,5	35% Ru (d_{yz}); 62% L (π)	-11,1
HOMO-4	100% L (π)	-11,6	25% Ru (d_{xy}); 71% L (π)	-11,2

d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são orbitais não-ligantes do Ru; $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 são orbitais antiligantes do Ru.

Tabela 13: Superfície de contorno dos orbitais moleculares de fronteira dos complexos **2** e **3** calculados por DFT.

Orbital	Superfície de contorno Complexo 2	Superfície de contorno Complexo 3
LUMO+12
LUMO+2
LUMO+1
LUMO
HOMO
HOMO-1
HOMO-2

5.10. Espectros eletrônicos teóricos dos complexos 2 e 3

Para um melhor entendimento das transições eletrônicas observadas experimentalmente, além de realizar uma análise da composição dos orbitais moleculares no estado fundamental como visto anteriormente, fez-se necessário desenvolver os cálculos das transições eletrônicas do estado excitado.

Os cálculos dos estados excitados em nível de teoria TDDFT foram desenvolvidos em fase gás e também considerando-se o efeito do solvente, que nesse caso foi acetonitrila. O efeito do solvente foi incluído nos cálculos para assegurar que o resultado fosse compatível com as condições típicas experimentais.

A Tabela 14 apresenta as principais excitações eletrônicas que contribuem para as transições eletrônicas.

A comparação dos espectros de absorção experimental e teórico é apresentada na Figura 36, e estão em boa concordância. Eles são caracterizados por duas fortes bandas cujas posições e intensidades são dependentes dos ligantes não-cromóforos. De acordo com os dados experimentais, as bandas de menor energia são deslocadas para o vermelho em aproximadamente 10-30 nm em relação ao complexo parente $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Quando o grupo monômero oxaNBE está presente no ligante piridina substituída, uma conjugação estendida é observada, abaixando a energia de transição enquanto aumenta a força do oscilador. Comportamentos semelhantes são observados para a oxidação de Ru(II) para Ru(III). O maior potencial de oxidação do metal no complexo **3** comparado com o complexo **2** reflete a estabilização do estado de oxidação +2. Esse potencial é explicado pelo fato de o ligante 3amnpy ser um ligante doador σ mais fraco.

Figura 36: Espectros de absorção experimental e teórico dos complexos **2** e **3**.

As bandas de absorção de energias mais baixa do complexo **2** a 498 nm (2,5 eV) e 460 nm (2,7 eV) são atribuídas como contribuições de ambas transições metal para ligante $d\pi \rightarrow 3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ e $d\pi \rightarrow \text{bpy}$, respectivamente. Esta atribuição foi tomada com base na alta intensidade da banda, pelo solvatocromismo (CH_3CN : $\lambda_{\text{abs}} = 498 \text{ nm}$; H_2O : $\lambda_{\text{abs}} = 503 \text{ nm}$), dependência do ligante e na sua localização e energia. De acordo com o diagrama de OM (Tabela 14), a transição da primeira e segunda bandas de absorção originam-se no mais alto orbital ocupado do metal $d\pi$ para o orbital π^* da $3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE}$ (3,2 eV) e bpy (3,4 eV), respectivamente. Ambas as atribuições concordam com o caráter das bandas de absorção como mostra a Figura 36.

Para o complexo **2**, a absorção calculada de energia mais baixa, Tabela 14, pode ser atribuída como uma transição eletrônica $\text{HOMO}-2 \rightarrow \text{LUMO}+1$ e $\text{HOMO}-2 \rightarrow \text{LUMO}+1$ com caráter MLCT.

Em energias maiores, as quatro transições eletrônicas são originadas de uma excitação eletrônica $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}+4$; $\text{HOMO}-2 \rightarrow \text{LUMO}+4$; $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+6$ e

HOMO→LUMO+7. A diferença de energia entre essas transições, ~ 0.1 eV, não é significativa, embora a diferença na intensidade calculada seja maior ($f = 0,015 - 0,038$).

Nesse contexto, para o complexo **2**, a absorção calculada a 342 nm (3,62 eV) que concorda com o espectro experimental é originado de um estado de maior energia com orbitais de Ru $d\pi$ preenchidos para o orbital π^* da 3amdpy₂oxaNBE. O cálculo não prevê uma transição MC para o complexo **2** até o LUMO+20. Essas características são bem correlacionadas com o comportamento eletroquímico, características estruturais, bem como com os resultados fotoquímicos e fotofísicos.

O espectro calculado do complexo **3** depende das quatro bandas intensas de absorção, calculadas em 2,71 (HOMO-1→LUMO), 2,80 (HOMO→LUMO+1), 3,61 (HOMO-1→LUMO+3) e 3,69 eV (HOMO→LUMO+5), como apresentado na Tabela 14.

Independentemente das transições MLCT, o complexo **3** possui um transição MC de maior energia devido à excitação HOMO→LUMO+12. Por causa da sua baixa intensidade, ($f = 0,0060$), essa banda pode estar sobreposta pela transição de MLCT em 3,68 eV ($f = 0,0683$).

O caráter de mistura dos estados de menor energia influencia no espectro de absorção com grandes consequências nas propriedades eletroquímicas, fotofísicas e fotoquímicas. Nesse sentido, a substituição da bpy pelo 3amdpy₂oxaNBE não tem nenhuma influência significativa na posição da absorção de MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, embora o aumento do ϵ seja devido à contribuição da transição $\text{Ru} \rightarrow 3amdpy_2\text{oxaNBE}$. Ao contrário, o ligante 3amnpy desloca essa banda para 328 nm, que é igual à transição MC em 328 nm como foi atribuído pelo espectro simulado.

Tabela 14: Comparação entre os comprimentos de onda experimentais e calculados dos espectros de absorção de $^1\text{MLCT}$ dos complexo **2** e **3** e suas transições, usando-se o cálculo TDDFT com as bases B3LYP/LanL2DZ.

Energia, eV (nm)		Força do Oscilador f	Transição Eletrônica	Caráter
Experimental	Calculado			
Complexo 2				
2,49 (498)	2,47 (500)	0,0020	HOMO→LUMO (76%)	MLCT
	2,52 (491)	0,0039	HOMO→LUMO (74%)	MLCT
	2,61 (474)	0,0011	HOMO-1→LUMO+1 (69%)	MLCT
2,69 (460)	2,87 (432)	0,1071	HOMO-2→LUMO+1 (54%)	MLCT
	3,00 (412)	0,0501	HOMO-2→LUMO+1 (24%)	MLCT
3,62 (342)	3,53 (351)	0,0298	HOMO-5→LUMO (61%)	LLCT
	3,60 (344)	0,0154	HOMO-1→LUMO+4 (34%)	MLCT
	3,62 (342)	0,0139	HOMO-2→LUMO+4 (29%)	MLCT
	3,66 (338)	0,0380	HOMO→LUMO+6 (54%)	MLCT
	3,70 (335)	0,0290	HOMO→LUMO+7 (71%)	MLCT
Complexo 3				
2,67 (464)	2,48 (499)	0,0048	HOMO→LUMO (61%)	MLCT
	2,71 (457)	0,0836	HOMO-1→LUMO (34%)	MLCT
	2,87 (431)	0,0351	HOMO→LUMO+1 (33%)	MLCT
3,78 (328)	3,56 (348)	0,0323	HOMO-2→LUMO+3 (48%)	LLCT
	3,61 (343)	0,0133	HOMO-1→LUMO+3 (40%)	MLCT
	3,69 (336)	0,0683	HOMO→LUMO+5 (50%)	MLCT
	3,78 (328)	0,0060	HOMO→LUMO+12 (40%)	MC

5.11. Estudos de fotólise contínua

Foram realizados os estudos de fotólise contínua para os complexos **2** e **3**. O complexo **2** não foi fotoquimicamente reativo quando irradiado em diferentes solventes, enquanto o complexo **3** apresentou uma eficiente fotorreação.

A Figura 37 (a, b, c) mostra as mudanças que ocorrem no espectro de UV-vis do complexo **3** em CH₃CN durante a fotólise com excitação no comprimento de onda de 440 nm ($I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein s⁻¹), obtendo-se *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ com um rendimento quântico de 0,26. Esse processo fotoquímico foi mais bem analisado observando-se as mudanças que ocorrem sucessivamente no espectro. Foi observado o desaparecimento da banda de absorção em 464 nm com o concomitante aparecimento da banda deslocada para o azul em 440 nm (Figura 37 a-b). Então, ocorrem o desaparecimento da banda em 440 nm e o aparecimento em 428 nm (Figura 37 b-c). Isso indica que inicialmente é formado o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)(CH₃CN)]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 440$ nm), seguido pela segunda coordenação do ligante receptor π CH₃CN. O resultado é um complexo com coeficiente de extinção menor em relação ao complexo **3**. O $\lambda_{\text{máx}}$ do complexo monossolvente coincide com o comprimento de irradiação. Então, depois de 20 medidas, é observado o desaparecimento da absorção da primeira espécie do fotoproduto, Figura 37 b-c, ocorrendo a formação do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 428$ nm). O complexo final já foi relatado na literatura [99]. A banda de absorção em MLCT do complexo com solvente *cis*-[Ru(bpy)₂(piridina)(CH₃CN)]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 440$ nm; $\epsilon_{\text{max}} = 9.700$ L cm⁻¹ mol⁻¹) e o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 428$ nm; $\epsilon_{\text{max}} = 8.700$ L cm⁻¹ mol⁻¹) ocorrem na mesma faixa espectral para os fotoprodutos neste presente caso [100]. Devido à fotólise secundária, o rendimento quântico para a fotossustituição da 3amnpy a 440 nm foi dependente do tempo de irradiação depois de 3%

da decomposição do complexo **3**. A observação de pontos isobésticos nos espectros eletrônicos mostra claramente a formação de uma nova espécie em solução.

A presença dos complexos mono e bis acetonitrila durante a fotólise foi confirmada também por medidas de RMN de ^1H . O complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnpy})_2]^{2+}$ foi irradiado em CD_3CN à temperatura ambiente no comprimento de onda de 420 nm ($[\text{complexo } \mathbf{3}] = 1,25 \times 10^{-2}$, $I_0 = 1 \times 10^{-7}$ einstein s^{-1}) e as medidas de RMN de ^1H foram realizados em intervalos de 30 minutos até completar 2 horas de irradiação. Os espectros são mostrados na Figura 38. Os sinais observados entre 6,9 e 9,5 ppm são dos hidrogênios da bipyridina e da 3amnpy. Durante a irradiação, são observados o aumento e decréscimo de sinais que indicam a fotossustituição da 3amnpy por 2 horas. Em particular, o sinal em 9,0 ppm decresce e aparece um novo sinal em 9,4 ppm indicando que o sinal do ligante 3amnpy coordenado é substituído pela acetonitrila. O sinal do hidrogênio em 9,0 ppm desloca-se para campo mais baixo, indicando a troca da natureza doadora σ do ligante *trans*-posicionado (3amnpy por acetonitrila). Também é interessante notar que o deslocamento do sinal do grupo NH_2 da 3amnpy em 4,42 para 4,52 ppm indica a descoordenação da 3amnpy.

Quando a amostra é irradiada por 30 minutos, ocorre a formação da primeira espécie da fotoquímica que é o complexo assimétrico monoacetonitrila. As atribuições dos seus sinais estão na Tabela 15, e a estrutura do complexo formado é mostrado na Figura 39. Os deslocamentos químicos mostram claramente a mudança de conformação, e a duplicidade de valores demonstra a saída de um grupo 3amnpy.

Ao final de 2 horas de irradiação, obteve-se a formação do complexo bisacetonitrila, o qual é o último espectro da Figura 38. Na Tabela 16, encontram-se os deslocamentos químicos para o produto da fotoquímica, que é o complexo bisacetonitrila, e a sua estrutura apresenta-se na Figura 40. Os deslocamentos químicos mostram a mudança de conformação com a entrada de outra acetonitrila. Esse espectro difere do espectro da amostra irradiada por

30 minutos que mostra a presença do assimétrico íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amnpy)(CH₃CN)]²⁺ em solução. O espectro de RMN de ¹H da amostra observada por 2 horas de irradiação foi confirmada pelo espectro da espécie *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ sintetizado termicamente, que é igual ao último espectro da Figura 38.

Assim, a fotossustituição de **3** em CH₃CN envolve a perda do ligante monodentado de acordo com:

É conhecido que a fotoquímica de complexos octaédricos d⁶ é proveniente do estado excitado MC e leva a dissociação de ligantes [45]. Assim, a labilização da 3amnpy pode resultar da população de um estado excitado fotodissociativo ³MC ou de um estado excitado com uma barreira relativamente baixa para dissociação. Uma idéia seria a mistura dos estados d-π*/d-d. Ainda, a 3amnpy é um ligante relativamente fraco [101]. Entretanto, pode ser lábilizado em complexos de metais com estados excitados MC de baixa energia, como é o caso de complexos hexacoordenados de Ru(II) [100].

A ocorrência da reação de perda da 3amnpy é esperada como já observado em reações similares para complexos semelhantes de Ru (cis-[Ru(bpy)₂L₂]), L = piridina e piridinas substituídas [100]. Para esses complexos, a eficiência da fotorreação é dependente do substituinte da piridina e da diferença de energia entre os estados MC e MLCT.

Figura 37: Espectros de UV-Vis do complexo **3** mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 440$ nm (a, b, c); $[\text{complexo } \mathbf{3}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 38: Espectros de RMN de ^1H do complexo **3** depois da fotólise em 420 nm com ciclos de 30 minutos de irradiação; $[\text{complexo } \mathbf{3}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 39: Estrutura do composto monoacetonitrila numerada para atribuição de RMN de ^1H .

Tabela 15: Dados de RMN ^1H do complexo monoacetonitrila em CD_3CN , após primeira irradiação.

H	δ_{H} (ppm)	δ_{H} (mult, Hz)
a, (1H)	7,64	(d; 2,5)
a' (1H)	8,55	(d; 2,2)
b (1H)	6,97	(ddd; 1,2; 2,6; 8,7)
b' (1H)	7,02	(ddd; 1,1; 2,5; 8,5)
c (1H)	6,93	(ddd; 5,6; 8,6)
c' (1H)	7,03	(ddd; 4,2; 8,5)
d (1H)	7,85	(ddd; 0,9; 1,5; 5,1)
d' (1H)	8,53	(dm; 8,5)
3'' (1H)	8,36	(dq; 8,3)
3''' (1H)	8,27	(dq; 8,4)
4'' (1H)	8,14	(ddd; 1,5; 7,8; 8,6)
4''' (1H)	8,16	(ddd; 1,5; 7,6; 8,3)
5'', 5''' (2H)	7,32	(ddd; 1,3; 5,6; 9,8)
6'' (1H)	7,52	(dm; 5,52)
6''' (1H)	8,96	(dd; 0,6; 5,28)
3, 3' (2H)	8,40	(dq; 8,16)
4 (1H)	8,22	(ddd; 1,5; 7,9; 9,1)
4' (1H)	7,80	(ddd; 1,5; 7,8; 9,1)
5 (1H)	7,24	(ddd; 1,3; 5,6; 7,2)
5' (1H)	7,71	(ddd; 1,2; 5,2; 7,6)
6 (1H)	9,39	(dd; 0,6; 5,5)
6' (1H)	7,85	(dd; 0,6; 5,4)
NH ₂ (2H)	4,45	(sl)
NH ₂ (2H)	4,52	(sl)

Figura 40: Estrutura do composto bisacetoneitrila numerada para atribuição de RMN de ¹H.

Tabela 16: Dados de RMN ¹H do complexo bisacetoneitrila em CD₃CN, após quarta irradiação.

H	δ _H (ppm)	δ _H (mult, Hz)
a, (1H)	7,99	(d; 2,4)
a' (1H)	8,54	(d; 2,2)
b, b' (2H)	6,97	(ddd; 1,2; 2,8; 8,2)
c, c' (2H)	7,02	(ddd; 5,5; 8,3)
d, d' (2H)	8,54	(ddd; 0,8; 1,5; 5,0)
3, 3'', 3''' (3H)	8,37	(dq; 8,2)
4'', 4''' (2H)	8,16	(ddd; 1,5; 7,7; 8,1)
5'', 5''' (2H)	7,26	(ddd; 1,4; 5,7; 7,6)
6'' (1H)	9,30	(dd; 0,7; 5,61)
6''' (1H)	8,96	(dd; 0,6; 5,28)
3 (1H)	8,30	(dq; 8,36)
4, 4' (2H)	8,24	(ddd; 1,6; 7,7; 1,1)
5, 5' (2H)	7,32	(ddd; 1,4; 5,7; 7,6)
6, 6' (1H)	9,38	(dd; 0,6; 5,6)
NH ₂ (4H)	4,52	(sl)

Os solventes dimetilformamida (DMF), diclorometano (CH_2Cl_2) e tetraidrofurano (THF) também foram utilizados para investigar as propriedades fotoquímicas do complexo **3**. A Figura 41 apresenta os espectros de absorção obtidos durante a fotólise contínua nos comprimentos de onda de 330, 440 e 500 nm. As medidas foram efetuadas de 5 em 5 minutos durante 2 horas.

Na fotoquímica realizada com esses solventes citados, foi interpretado que ocorre a substituição de apenas um ligante 3-aminopiridina. No caso do solvente acetonitrila, quando o complexo é irradiado no comprimento de onda 440 nm, ocorre a fotólise secundária, devido ao fotoproduto absorver no mesmo comprimento de onda, como já discutido. No caso dos outros solventes, não ocorre fotólise porque os produtos da fotoquímica deslocam para um comprimento de onda maior, não absorvendo na mesma região dos comprimentos de onda de irradiação.

Os rendimentos quânticos nos solventes DMF, CH_2Cl_2 e THF tiveram comportamento paralelo ao do solvente CH_3CN apesar de, no caso da fotólise de maior energia, ocorrer um rendimento maior (Tabela 17).

O rendimento quântico é maior no comprimento de onda de 330 nm, é concordante com o cálculo realizado onde aparece uma transição MC neste comprimento de onda, e isso é explicado pelo fato de a fotoquímica ocorrer de um estado MC.

Quando a desativação de um estado superior para um estado excitado de menor energia tiver 100% de eficiência, a variação de λ_{irr} não influencia o rendimento quântico. Porém, observando-se os dados da Tabela 17, fica claro que o rendimento quântico de fotossustituição é dependente do λ_{irr} para todos os solventes estudados. Assim, é possível afirmar que a interconversão para um estado de energia menor não ocorre com 100% de eficiência.

O decréscimo significativo nos valores de ϕ com dependência do λ_{irr} sugere fortemente uma troca no caráter do estado excitado de energia mais baixa de ^3MC para $^3\text{MLCT}$ em cada caso. Esses resultados combinados com os experimentos de absorção e os cálculos de DFT confirmam que o estado excitado reativo de menor energia é o estado ^3MC .

Assim, relacionando-se os resultados experimentais com os obtidos por meio dos cálculos, pode-se explicar que a fotoquímica em **3** é proveniente de um estado MC onde o orbital molecular LUMO+12 é composto por orbital d do metal. Por outro lado, os orbitais LUMOs equivalentes do complexo **2** são formados apenas por ligantes 3amdpy₂oxaNBE ou bpy.

Tabela 17: Valores espectroscópicos (λ_{max} and ϵ_{max}) do complexo **2** e **3** e de rendimento quântico de fotoquímica para o complexo **3** em diferentes solventes e diferentes comprimentos de onda.

Solvente	λ_{max} ; nm (ϵ_{max} ; L cm ⁻¹ mol ⁻¹)		Valores de ϕ da fotólise do complexo 3 em diferentes λ_{irr}		
	Complexo 2	Complexo 3	330 nm	440 nm	500 nm
CH ₃ CN	498 (9.8)	464 (8.1)	0,18 ± 0,03	0,26 ± 0,04	0,07 ± 0,03
	464 (10.2)	430 (7.3)			
DMF	501 (8.9)	472 (9.5)	0,69 ± 0,06	0,13 ± 0,02	0,11 ± 0,02
	462 (9.8)	430 (7.6)			
CH ₂ Cl ₂	502 (9.9)	467 (8.0)	0,09 ± 0,03	0,05 ± 0,03	0,03 ± 0,02
	455 (10.2)	430 (6.8)			
THF	510 (7.8)	467 (10.0)	0,09 ± 0,03	0,05 ± 0,03	0,03 ± 0,01
	456 (9.3)	427 (8.5)

Figura 41: Espectros de UV-Vis do complexo **3** em diferentes solventes e diferentes comprimentos de onda de irradiação.

5.12. Investigação das propriedades luminescentes do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂

A investigação da luminescência foi realizada com os complexos **2**, **3** e **4**, mas apenas o complexo **2** apresentou luminescência significativa. O espectro de emissão do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ mostra uma banda bem definida com comprimento máximo de emissão em 594 nm em acetonitrila, quando foi excitado em 450 nm (Figura 42).

O espectro de emissão do complexo **2** foi independente do comprimento de onda de excitação entre 260 e 550 nm. Nas mesmas circunstâncias, os complexos **3** e **4** não foram emissivos. Como o complexo **4** contém íon Cl na esfera de coordenação, e sendo o cloro um átomo pesado, facilita o decaimento não radiativo através de um caminho de vibração de energia mais baixa. [51].

A luminescência do complexo **2** foi investigada na faixa de 1×10^{-5} a 2×10^{-4} mol L⁻¹ com o objetivo de observar a intensidade de emissão e a excitação no comprimento de onda de 450 nm, em água e acetonitrila. Determinou-se, assim, a concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹ em acetonitrila para a continuidade dos estudos (Figura 43).

Observa-se, também, na Figura 43 que a intensidade de emissão em acetonitrila é maior do que em água, mas ambas são altamente dependentes da concentração, de acordo com a polaridade do solvente [102].

Figura 42: Espectro de emissão do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em acetonitrila à temperatura ambiente; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.

Figura 43: Dependência da concentração na intensidade de emissão do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em água e acetonitrila; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.

O comportamento da luminescência do complexo **2** foi testado também em filme de sucrose, observando-se que se mantém a emissão, como mostra a Figura 44. Comparando-se a intensidade de emissão em acetonitrila com a emissão no filme de sucrose, nota-se que a intensidade aumenta em quase 10 vezes no último caso. Somente após a formação de um vidro ou filme de sucrose, a emissão tem uma energia maior devido ao aumento da rigidez do meio.

A Figura 45 mostra a diferença de energia entre os máximos das bandas de emissão e a absorção de mais baixa energia, ΔE (abs-em), que é o chamado deslocamento de Stokes, observado também em muitos complexos análogos, tais como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{php})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{php})_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PNI-phen})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{PNI-phen})_3](\text{PF}_6)_2$ [103,104]. Disto conclui-se que a excitação das bandas de MLCT dos complexos de rutênio polipiridínicos à temperatura ambiente produz emissão em comprimentos de onda de maior energia [51].

Figura 44: Espectro de emissão do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em filme de sucrose, acetonitrila e água à temperatura ambiente; $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$.

Figura 45: Espectro de absorção e emissão do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)]²⁺ em acetonitrila à temperatura ambiente; $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.

Fazendo-se uma comparação dos espectros de absorção e emissão do íon [Ru(bpy)₃]²⁺ com o espectro de excitação do complexo **2** (Figura 46), observa-se que o espectro de excitação medido pela emissão a 590 nm, obtido na faixa espectral de 300-600 nm, é idêntico ao espectro de absorção do complexo de [Ru(bpy)₃]²⁺. Essa observação sugere que a emissão em torno de 600 nm possui um caráter MLCT do ligante bipyridina. Essa comparação tem importância, uma vez que o mesmo orbital está envolvido na absorção e emissão do complexo [Ru(bpy)₃]²⁺.

O espectro de emissão a 77 K em um vidro de 4:1 EtOH/MeOH é mostrado na Figura 47. Esse espectro difere daquele obtido à temperatura ambiente (Figura 42). Primeiramente, observam-se uma banda fina e um ombro. Em segundo, a emissão máxima foi para uma energia maior, em 562 nm, com um ombro em 605 nm. O deslocamento foi de 32 nm comparado com a emissão à temperatura ambiente.

É interessante notar que a variação da 2,2'-bipiridina para 3amdpy₂oxaNBE no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ causa um decréscimo relativo do tempo de vida de emissão, enquanto a primeira absorção e a banda de emissão têm um deslocamento para energia menor. Consequentemente, o deslocamento de Stokes não é afetado, Figura 45.

À temperatura de 77 K (Figura 47), o ϕ_{em} é 0,22, enquanto, à temperatura ambiente, ele é 0,0015. O baixo rendimento quântico à temperatura ambiente já foi também encontrado em outros complexos similares, por exemplo, um complexo polipiridínico de rutênio com um grupo hidroquinona com o ϕ_{em} de 0,00022[105].

Figura 46: Espectro de absorção e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 450\text{nm}$) normalizado de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 590$) normalizado do íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$.

Figura 47: Espectro de emissão do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)]²⁺ em solução 4:1 de MeOH:EtOH à 77 K.

5.13. Determinação do tempo de vida no estado excitado

Quando um elétron é promovido para um estado de energia maior pela absorção de um quantum de radiação, a questão que aparece é quanto tempo o elétron permanece no estado excitado antes de retornar para o estado fundamental. O tempo que um elétron eletronicamente excitado fica nos estados de energia maiores em um átomo ou molécula, se não for perturbado pelo ambiente, é conhecido como tempo de vida [106].

A Figura 48 mostra os decaimentos do tempo de vida para o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)]²⁺ em acetonitrila e em água à temperatura ambiente. Os perfis são monoexponenciais para os dois meios.

Os valores de tempo de vida foram de 650 ns em acetonitrila e 509 ns em água. Por outro lado, esses valores estão próximos ao íon [Ru(bpy)₃]²⁺ que possui um tempo de vida de

870 ns em acetonitrila [51]. Tais valores são maiores que os tempos de vida para muitos complexos derivados de rutênio polipiridínicos descritos na literatura, tais como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}](\text{PF}_6)$, onde L é 2-(1,H-tetrazol-5-il)piridina ou 2-(1,H-tetrazol-5-il)pirazina [107] e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}](\text{PF}_6)_2$ onde L é um éter de coroa di[(*o*-trietilenoglicoxi)fenil(amina)] [108].

O fato de o íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ possuir um estado de transferência de carga não significa que a molécula possa atuar em reações de transferência de elétrons. Deve ser observado que, se o tempo de vida for curto, não existe tempo suficiente para a transferência de elétrons [67]. Considerando-se os valores de τ determinados no presente estudo, pode-se especular que o novo complexo **2** pode atuar em processos de transferência de carga.

A emissão máxima (λ_{em}), rendimento quântico (ϕ_{em}) e o tempo de vida (τ) medidos para os íons complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, bem como os valores de k_r e k_{nr} determinados estão apresentados na Tabela 18.

A constante de decaimento não-radiativo, k_{nr} aumenta em 50% quando substitui uma molécula de bpy por 3amdpy₂oxaNBE no íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Essa diferença reflete o decréscimo da retrodoação $\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}(\pi)$. Muitos fatores podem contribuir para uma desativação não-radiativa do estado excitado MLCT de **2**, como o aumento da mistura dos orbitais $d\pi(\text{Ru})$ e $\pi^*(\text{bpy})/\pi^*(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})$. Também o aumento da flexibilidade do ligante 3amdpy₂oxaNBE em relação ao ligante bpy e a extensiva deslocalização dentro do anel quelato $\text{Ru}(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})$ podem levar a uma eficiente desativação não-radiativa.

Figura 48: Decaimento de tempo de vida do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em CH_3CN e em H_2O à temperatura ambiente.

Tabela 18: Propriedades fotofísicas dos íons complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Complexo	Solvente	λ_{em}	τ (ns)	ϕ_{em}	ΔE (abs-em)	$10^{-4} k_r$ (s^{-1})	$10^{-6} k_{nr}$ (s^{-1})	E_a (cm^{-1})
2	CH_3CN	594	650	0,0015	5,100	0,23	1,54	987
	H_2O	591	509	0,0012	6,000	0,23	1,96	
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	CH_3CN	598	870	0,061	5,400	7,1	1,08	850

5.14. Propriedades espectrais em função da temperatura

Os estudos da luminescência em função da temperatura são importantes para se obter informações sobre a ordem da energia dos estados excitados e a dinâmica da conversão entre-sistemas [109,110,111].

O rendimento quântico de luminescência e o tempo de vida são fortemente dependentes da temperatura [109,110,111]. A Figura 49 mostra que a luminescência decai à medida que a temperatura aumenta. Não é observado nenhum deslocamento no comprimento máximo de emissão.

Figura 49: Decréscimo da intensidade de emissão do complexo **2** quando se aumentou a temperatura em solução de CH_3CN ; $[\text{complexo } \mathbf{2}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 50: Gráfico de $\ln \tau$ versus o recíproco da temperatura em Kelvin.

Como a intensidade de emissão do íon complexo $cis-[Ru(bpy)_2(3amdpy_2oxaNBE)]^{2+}$ aumenta à medida que a temperatura da solução diminui, o rendimento quântico de emissão aumenta também. Nesse contexto, os valores de rendimento quântico de emissão em solução fluída foram determinados em função da temperatura e são expressos pela equação [112,113]:

$$1/\tau_{em} = k' + A \exp^{(-E_a/RT)}$$

Dos resultados obtidos, observa-se uma linearidade entre $\ln \tau$ em função do inverso da temperatura, com o coeficiente de correlação de 0,975 (Figura 50). Os valores de energia de ativação (E_a) são mostrados na Tabela 18.

Baseado no modelo proposto para o íon $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [112,114], o estado tripleto MLCT de energia mais baixa está acoplado ao estado fundamental e ao estado tripleto de mais alta energia. Assim, observa-se que a emissão ocorre de um cluster de níveis espaçados ($\Delta E = 100 \text{ cm}^{-1}$) com propriedades similares, mas não idênticas. Deve ser observado, que para

o complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺, o acesso para o estado triplete envolve transpor uma barreira de energia de apenas 987 cm⁻¹.

Seguindo trabalhos anteriores [112,114], é assumido que o estado triplete é superior a um estado MC, que é fortemente acoplado ao estado fundamental. Apesar de o complexo **2** ser fotoinerte à temperatura ambiente, o complexo **3** é fotoativo. Assim, o estado MC está em baixa energia e é responsável pela fotolabilidade de **3**.

5.15. Cálculo do potencial no estado excitado do complexo 2

O primeiro estado excitado de complexos de rutênio polipiridínicos não é significativamente distorcido em relação ao estado fundamental [115]. Então, o potencial do estado excitado pode ser calculado a partir do potencial redox no estado fundamental ($E_{1/2}$) e também pela energia de emissão do complexo (E_{0-0}).

Os valores de $E_{1/2}$ foram obtidos dos picos de potenciais de oxidação e redução no estado fundamental [$E_{1/2} = (E_{ox} + E_{red})/2$]. Utilizando-se o potencial redox (0,77 V) e a energia do estado excitado MLCT, $\lambda_{em} = 594$ nm (2,08 eV), pôde-se calcular o potencial do estado excitado:

$$E^0[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+*} = E^0[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+} - E_{0-0}$$
$$E^0[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+*} = -1,31 \text{ V.}$$

Esse potencial indica que um elétron de um composto com um potencial de redução menor que -1,31 V pode fazer uma supressão no estado excitado MLCT por transferência de elétrons [116].

5.16. Estudos de transferência de elétrons para o complexo 2

As propriedades químicas do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ no estado excitado foram investigadas pela supressão oxidativa de emissão usando-se os íons metilviologênio (MV²⁺) ($E(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\bullet+}) = -0,45 \text{ V vs NHE}$) e [RuCl(NH₃)₅]²⁺ ($E(\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{\bullet+}) = -0,24 \text{ vs ESC}$) como supressores (Figura 51 e Figura 52).

É observado que a intensidade de emissão diminui, com a adição dos supressores e que o $\lambda_{\text{máx}}$ não foi alterado nos casos estudados.

Conclui-se que o complexo **2** não sofre uma reação no estado excitado, ou seja, não há formação de exciplexo (complexo no estado excitado) e nem dimerização. A única explicação é que ocorre um processo de transferência de energia ou transferência de elétrons, como ilustrado a seguir para o caso com MV²⁺:

Os supressores forneceram uma curva linear de Stern-Volmer indicando o caráter bimolecular da reação de supressão (Figura 53 e Figura 54). Com as constantes K_{sv} calculadas das inclinações das curvas de Stern-Volmer, obtiveram-se as constantes de velocidade de supressão bimolecular, k_q , segundo a equação:

$$K_{\text{sv}} = k_q \times \tau_0$$

Nestes cálculos, usou-se o valor do tempo de vida da luminescência de 509 ns em água. Os valores de K_{sv} e k_q estão apresentados na Tabela 19.

A constante k_q foi menor que aquelas determinadas para processos controlados por difusão no caso com $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: $2,4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ usando MV^{2+} e $2,7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ usando-se $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ [117,118].

Ainda, as linearidades dos gráficos de Stern-Volmer indicam que os íons MV^{2+} e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ suprimiram efetivamente o estado excitado do complexo **2**.

Tabela 19: Constantes da supressão oxidativa do complexo **2**.

Supressor	$K_{sv} (\text{L mol}^{-1})$	$k_q (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
MV^{2+}	66	$1,30 \times 10^8$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	60	$1,18 \times 10^8$

Figura 51: Espectro de emissão do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ com adições de MV^{2+} em solução aquosa; $[\text{complexo } \mathbf{2}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{MV}^{2+}] = 0\text{-}3 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 52: Espectro de emissão do íon complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ com adições de $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ em solução de H_2SO_4 ; $[\text{complexo } 2] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}] = 0\text{-}9 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 53: Gráfico de Stern-Volmer da supressão pelo íon metilviologênio do íon complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em solução aquosa.

Figura 54: Gráfico de Stern-Volmer da supressão pelo íon $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ do íon complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ em solução de H_2SO_4 .

5.17. Experimentos de laser flash fotólise para o complexo 2

Para caracterizar o produto de reação formado depois do decaimento do estado excitado, obteve-se o espectro de absorção no estado excitado com um pulso de excitação de 8 ns no comprimento de onda de 355 nm (Figura 55).

Em soluções fluídas, o estado excitado é formulado como:

De acordo com a descrição do MLCT do estado excitado, a excitação leva à transferência de um elétron de Ru(II) para um dos ligantes. Assim, tem-se a formação do radical da bpy.

A Figura 56 mostra os decaimentos cinéticos monitorados a 390 e 480 nm. As medidas de absorção do transiente resultam num forte “bleaching” entre 350 e 480 nm. O transiente formado em 390 nm apresenta melhor decaimento dentre os dois comprimentos de onda estudados, onde o decaimento de “bleaching” inicial voltou para a linha de base original. A repopulação do estado fundamental gera um decaimento monoexponencial com valores de $k_{\text{obs}} = 5,3 \pm 0,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a 390 nm e $8,3 \pm 0,9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a 480 nm.

Estudos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ têm mostrado que o espectro do estado excitado MLCT pode ser modelado em termos de $\{\text{M}^{\text{III}}\text{bpy}^{\bullet-}\}$ cromóforo [119] com transições intraligante da $\text{bpy}^{\bullet-}$ dando uma característica diferente.

Os estados excitados MLCT do complexo **2** se parecem fortemente com o estado excitado MLCT de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, especialmente na banda em 390 nm. Assim, o estado excitado de MLCT na ordem de nanosegundos para o complexo **2** é suportado pelos dados espectrais em 390 nm, que também são na ordem de nanosegundos. Quando os estudos foram feitos na presença de MV^{2+} ($1,6\text{-}7,4 \text{ mmol L}^{-1}$) em 390 nm, observou-se decréscimo no valor ($1,0 \pm 0,2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) em relação ao estudo sem MV^{2+} .

Figura 55: Espectro da diferença de transiente do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)]²⁺ registrado 10 ns depois da excitação do laser a 355 nm; [complexo **2**] = 1,5×10⁻⁵ mol⁻¹ L.

Figura 56: Decaimentos registrados nos comprimentos de onda de 390 e 480 nm para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂oxaNBE)]²⁺; os valores de constante são: $k = 5,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a 390 nm e $k = 8,3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a 480 nm; [complexo **2**] = 1,5×10⁻⁵ mol⁻¹ L.

Figura 57: Espectro da diferença de transiente do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ registrado 10 ns depois da excitação do laser a 355 nm na ausência e na presença de MV²⁺; [complexo **2**] = 1,5×10⁻⁵ mol⁻¹ L, [MV²⁺] = 7,4 mmol L⁻¹.

Figura 58: Decaimento de transiente para o íon complexo *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺ em H₂O registrado a 390 nm na ausência e na presença do íon MV²⁺; [complexo **2**] = 1,5×10⁻⁵ mol⁻¹ L, [MV²⁺] = 7,4 mmol L⁻¹.

5.18. Propriedades de emissão dos complexos **2** e **3** a 77 K

Não foi observada emissão do complexo **3** à temperatura ambiente. Essa característica está relacionada com o fato de que a intensidade de emissão depende, entre outros fatores, da diferença de energia entre a desativação antiligante d-d e o estado $^3\text{MLCT}$. Uma possível explicação para a ausência de emissão à temperatura ambiente é que a diferença de energia entre esses dois níveis é muito pequena, resultando numa eficiente população do nível d-d.

Entretanto, o complexo **3** foi emissivo a 77 K, apresentando uma banda e um ombro como no caso do complexo **2** (Figura 60). O espectro mostra a emissão definida resultante do acoplamento vibracional.

A Figura 59 apresenta os espectros de emissão dos complexos **2**, **3** e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à temperatura ambiente e a 77 K em 4:1 EtOH/MeOH (Figura 60).

Com a substituição do ligante bpy no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pelo ligante 3amdp₂oxa₂NBE ocorre o deslocamento da emissão máxima de MLCT para 565 nm, enquanto o ligante 3amnp₂ desloca esta banda para 590 nm. A energia desta transição decresce na seguinte ordem: 3amdp₂oxa₂NBE (564) > bpy (575) > 3amnp₂ (590). Todas as emissões tiveram um deslocamento para o azul quando se compara a emissão à temperatura ambiente.

A energia do estado excitado (E^{0-0}) pode ser calculada de acordo com a equação: $E^{0-0} = \nu_{\text{max}} + 1,29 \times \Delta\nu_{1/2}$ [120]. Embora seja uma proposta para uma banda gaussiana, esta relação prevê uma base qualitativa para comparação com os espectros de complexos análogos. Em cada caso o ν_{max} (e $\Delta\nu_{1/2}$, definido como a largura da meia altura no máximo), foi de 17776, 17395, 16930 cm^{-1} (1358, 858, 905 cm^{-1}) para $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, **2** e **3**, respectivamente. Esses dados permitem estimar a respectiva energia do estado excitado, E^{0-0} , como 19527, 18501, 18097 cm^{-1} assumindo que a banda era uma gaussiana. A E^{0-0} achada para $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é

comparável com o valor da literatura (17120 cm^{-1}) [113]. A partir desses resultados, o gap de energia espectroscópica $^3\text{MLCT}$ entre os complexos **2** e **3** foi encontrado como 1043 cm^{-1} . A diferença é razoável na visão de trocas da densidade eletrônica do metal resultante da ligação do grupo oxaNBE no ligante 3amnpy.

Depois da excitação a 450 nm e à temperatura ambiente, a posição do máximo de emissão do complexo **2**, quando comparado com a emissão do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, não muda, (577 nm) e o complexo **3** mostra uma emissão em 592 nm mas com intensidade muito menor que o complexo **2**, Figura 59.

Figura 59: Espectro de emissão dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (a), **2** (b) e **3** (c) excitados a 450 nm em EtOH-MeOH (4:1) à temperatura ambiente.

Figura 60: Espectro de emissão dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (a), **2** (b) e **3** (c) excitados a 450 nm em EtOH-MeOH (4:1) à 77 K.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo de sintetizar um ligante bidentado com sítios de ligação de átomos N-piridínicos foi alcançado com sucesso. Com isso, nova rota de síntese de ligantes funcionalizados foi estabelecida. Deve ser enfatizada a função olefínica presente nesse ligante novo, como definido na proposta de trabalho. Deve-se enfatizar também que se trata de um ligante oriundo de compostos relativamente baratos em relação a 2,2'-bipiridina.

Na tentativa de não se utilizar SOCl_2 no processo de síntese, realizou-se a síntese entre o norborneno, já apresentando a função acila nas posições 5 e 6, e a 3-aminopiridina. Obteve-se um composto similar ao **1**, exceto quanto à ausência do átomo de oxigênio na posição 7 do bicíclico. Da síntese com o íon complexo $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]^{2+}$, obteve-se um composto similar ao complexo **2**, o qual apresentou características fotofísicas similares.

De posse do novo monômero-ligante (composto **1**), teve êxito sua ligação ao centro de Ru(II) polipiridínico, isolando-se o novo monômero-complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})](\text{PF}_6)_2$. Este complexo mostrou propriedades similares às do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, tais como absorção e emissão na região do visível, longo tempo de vida (650 ns), e estado excitado eficientemente suprimido pelos íons MV^{2+} ou $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Não é demais dizer, considerando-se suas características químicas e físicas, que o complexo isolado abriu tendências para o desenvolvimento de ligantes que possibilitem novas aplicações para os complexos polipiridínicos.

Os resultados mostraram que os dois íons complexos homólogos *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^{2+}$ levam a diferentes fotoprocessos primários sobre irradiação dentro da sua banda de absorção de baixa energia. O íon complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amnp}_2)]^{2+}$ perde 3amnp₂ mediante irradiação enquanto que o íon *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ mostra forte luminescência igual à do íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Isso

evidencia a importância da substituição nas posições 3 dos anéis piridínicos pelos grupos amidas conectados ao bicíclico oxaNBE. Assim, a falta de reatividade fotoquímica do complexo **2** foi explicada pelo efeito quelante imposto pela olefina bicíclica oxanorborneno levando a uma diminuição da velocidade de decaimento não radiativo, resultando no aumento da emissão e diminuição da reatividade fotoquímica.

A introdução do grupo oxaNBE no ligante 3amnpy também propiciou o aumento de energia do estado ^3MC em relação ao estado $^3\text{MLCT}$. Então, quando a banda MLCT é irradiada, o sistema pode rapidamente decair para um estado de menor energia $^3\text{MLCT}$ aumentando a população do seu estado e, conseqüentemente, a sua emissão.

O esquema de energia apresentado na Figura 61 ilustra a diferença entre as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos **2** e **3**. O cruzamento intersistemas pode rapidamente decair para um estado $^3\text{MLCT}$ que é fracamente emissivo e pode preferencialmente ir para o estado ^3MC .

Figura 61: Esquema do diagrama de energia do estado excitado do complexo **2** e **3**.

Para ajudar na interpretação dos diferentes fotoprocessos nos dois complexos, foram considerados o caráter dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas e a natureza do estado excitado de menor energia desses complexos. Essa discussão deu suporte ao fato de que a fotofísica do complexo **2** é proveniente do estado MLCT, enquanto a fotoquímica do complexo **3** é proveniente do estado MC.

O complexo **2** trata-se de um complexo com características similares ao íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ com a vantagem de poder gerar uma poliolefina via metátese. Foram então realizados os primeiros testes da polimerização via ROMP obtendo-se oligômeros. Compostos com vários monômeros contendo o íon do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{x-bpy})]^{2+}$ já foram polimerizados por meio de ROMP [38]. Deve-se enfatizar que é a primeira vez na literatura que se apresenta um ligante piridínico derivatizado com a olefina cíclica, diferente de uma bipyridina substituída. Os resultados foram polímeros ou oligômeros com as mesmas características do monômero. Os resultados no presente trabalho demonstraram que os oligômeros retêm as características do monômero complexo tanto no espectro eletrônico quanto no espectro de emissão.

A Figura 62 ilustra uma possível forma de organização da cadeia polimérica do complexo-monômero *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$ polimerizado.

Figura 62: Sugestão de organização da cadeia polimérica do íon complexo-monômero *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{2+}$; as cargas dos íons $\text{Ru}(\text{II})$ foram suprimidas para melhor ilustração.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WARD, M.D. Chemistry and molecular electronics: new molecules as wires, switches and logic gates. **Journal of Chemical Education**, v. 78, p. 321-328, 2001.
 - 2 BALZANI V.; JURIS, A.; VENTURI, M.; CAMPAGNA S.; SERRONI, S. Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes. **Chemical Review**, v. 96, p. 759-833, 1996.
 - 3 LIN, H. W.; WANG, H. X.; ZHAO, X. J.; LI, J.; WANG, F. S. Metal-containing molecular wires and their electron transportation properties. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 239-240, 2003.
 - 4 BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACHAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.
 - 5 CHIANG, C. K.; FINCHER JR, C. R.; PARK, Y. W.; HUGER, A. J.; SHIRAKAWA, I.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.
 - 6 TOUR, J. M. Molecular electronics. synthesis and testing of components. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, p. 791-804, 2000.
 - 7 ARAKY, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, v. 30, p. 1484-1490, 2007.
 - 8 DEMAS, J. N.; DEGRAFF, B. A. Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 211, p. 317-351, 2001.
 - 9 VOS, J. G.; KELLY, J. M. Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again. **Dalton Transactions**, p. 4869-4883, 2006.
 - 10 FALKENSTROM M.; JOHANSSON, O.; HAMMARSTROM, L. Light-induced charge separation in ruthenium based triads – New variations on an old theme. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, p. 741-750, 2007.
 - 11 FAIZ, J.; PHILIPPOPOULOS, A. I.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P.; PIKRAMENOU, Z. Functional Supramolecular Ruthenium Cyclodextrin Dyes for Nanocrystalline Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 54-58, 2007.
 - 12 KUANG, D.; KLEIN, C.; ITO S.; MOSER, J. E.; HUMPHRY-BAKER, R.; EVANS, N.; DURIAUX F.; GRATZEL, C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte. **Advanced Materials**, v. 19, p. 1133-1137, 2007.
-

- 13 CHAN, K. W. Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2104-2118, 2007.
- 14 CIARDELLI, F.; TSUCHIDA, E.; WORHRLE, D. **Macromolecule-Metal Complexes**. Berlin: Springer, 1996. p. 1-112.
- 15 HOFMEIER H.; PAHNKE, J.; WEIDL C. H.; SCUBERT, U. S. Combined biotin-terpyridine systems: a new versatile bridge between biology, polymer science and metallo-supramolecular chemistry. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 2055-2064, 2004.
- 16 STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3.ed. New York: Oxford University Press, 1999. p. 35-53.
- 17 LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier, 1984. p. 161-299.
- 18 MARIN, V.; HOLDER, E.; SCHUBERT, U. S. Polymeric ruthenium bipyridine complexes: New potential Materials for polymer solar cells. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 374-385, 2004.
- 19 ZHOU, G.; HARRUNA, I. I. Synthesis and characterization of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-centered polystyrenes via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. **Macromolecules**, v.37, p. 7132-7139, 2004.
- 20 ITO, Y.; NOGAWA, M.; YOSHIDA, R. Temperature control of the belousov-zhabotinsky reaction using a thermoresponsive polymer. **Langmuir**, v. 19, p. 9577- 9579, 2003.
- 21 HOLDER, E.; MEIER, M. A. R.; MARIN, V.; SCHUBERT, U. S. New soluble functional polymers by free-radical copolymerization of methacrylates and bipyridine ruthenium complexes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, p. 3954-3964, 2003.
- 22 CHEN, M.; GHIGGIO, K. P.; LAUNIKONIS, A.; MAU, A. W. H.; RIZZARDO, E.; SASSE, W. H. F.; THANG, S. H.; WILSON, G. J. RAFT synthesis of linear and star-shaped light harvesting polymers using di- and hexafunctional ruthenium polypyridine reagents. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2696-2700, 2003.
- 23 JOHNSON, R. M.; FRASER, C. L. Metalloinitiation routes to biocompatible poly(lactic acid) and poly(acrylic acid) stars with luminescent ruthenium tris(bipyridine) cores. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 580-588, 2004.
- 24 GOHY, J.-F.; HOFMEIER, H.; ALEXEEV, A.; SCHUBERT, U. S. Aqueous micelles from supramolecular graft copolymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, p. 1524-1530, 2003.
- 25 WU, X.; FRASER, C. L. Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: a macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes. **Macromolecules**, v. 33, p. 4053-4060, 2000.
-

- 26 HIGLEY, M. N.; POLLINO, J. M.; HOLLEMBEAK, E. WECK, M. A modular approach toward block copolymers. **Chemistry: A European Journal**, v. 11, p. 2946 – 2953, 2005.
- 27 RAYABARAPU, D. K.; CHENG, C. H. New catalytic reactions of oxa and azabicyclic alkenes. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p. 971-983, 2007.
- 28 KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, W. M. Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 3553-3590, 2000.
- 29 BALZANI, V.; BERGAMINI, G.; MARCHIONI, F.; CERONI, P. Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 1254–1266, 2006.
- 30 WU, X.; FRASER, C. L. Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: a macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes. **Macromolecules**, v. 33, p. 4053-4060, 2000.
- 31 PAUTZSCH T.; BLANKENBURG, L.; KLEMM, E. Design and synthesis of Ru(II)-bipyridyl-containing conjugated polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 722–732, 2004.
- 32 FIORE, G. L.; EDWARDS, J. M.; PAYNE, S. J.; KLINKENBERG, J. L.; GIOELI, D. G.; DEMAS, J. N.; FRASER, C. L. Ruthenium (II) tris(bipyridine)-centered poly(ethylenimine) for gene delivery. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2829-2835, 2007.
- 33 KUANG, D.; KLEIN, C.; ITO, S.; MOSER, J. E.; BAKER, R. H.; EVANS, N.; DURIAUX, F.; GRATZEL, C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte. **Advanced Materials**, v. 19, p. 1133-1137, 2007.
- 34 MARIN, V.; WOUTERS, D.; HOEPPENER, S.; HOLDER, E.; SCHUBERT U. S. Synthesis and surface assembly of ruthenium bipyridine complexes. **Australian Journal of Chemistry**, v. 60, p. 414-419, 2007.
- 35 ISHIHARA, Y.; BAZZI, H. S.; TOADER, V.; GODIN, F.; SLEIMAN, H. F. Molecule-responsive block copolymer micelles. **Chemistry: A European Journal**, v. 13, p. 4560-4570, 2007.
- 36 MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: “Brazil is romping it”! **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.
- 37 REZVANI, A.; BAZZI, H. S.; CHEN, B.; RAKOTONDRADANY, F.; SLEIMAN, H. F. Ruthenium (II) dipyridoquinoxaline-norbornene: synthesis, properties, crystal structure, and use as a ring monomer. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 5112-5119, 2004.
-

- 38 CHEN, B.; SLEIMAN, H. F., Ruthenium bipyridine-containing polymers and block copolymers via ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecules**, v. 37, p. 5866-5872, 2004.
- 39 CARLISE, J. R.; WECK, M. Side-chain functionalized polymers containing bipyridine coordination sites: polymerization and metal-coordination studies. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 2973-2984, 2004.
- 40 CHEN, B.; METERA, K.; SLEIMAN, H. F. Biotin-terminated ruthenium bipyridine ring opening metathesis polymerization copolymers: synthesis and self-assembly with streptavidin. **Macromolecules**, v. 38, p. 1084-1090, 2005.
- 41 MEYER, T. J. Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, p. 1193-1206, 1986.
- 42 CARLOS, R. M. A Aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. **Química Nova**, v. 30, p. 1686-1694, 2007.
- 43 HUYNH, M. H. V.; DATTELBAUM, D. M. MEYER, T. J. Excited state electron and energy transfer in molecular assemblies. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 457-483, 2005.
- 44 CROSBY, G. A., Structure, bonding, and excited state of coordination complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 791-796, 1983.
- 45 BALZANI, V.; CARASSITI, V. **Photochemistry of Coordination Compounds**. New York: Academic Press, 1970. p. 1-274.
- 46 N. A. P. KANE-MAGUIRE, N. A. P.; LANGFORD, C. H. Photoracemization of tris(1,10-phenanthroline)chromium(III). Phosphorescence quenching as a tool for identification of reactive excited state. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, p. 2125-2126, 1972.
- 47 BALLARDI, R.; VARANI, G.; WASGESTI, H.F.; MOGGI, L.; BALZANI, V. The role of the excited states in the photochemical and photophysical behavior of tris(ethylenediamine)chromium(III) in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 2947-2951, 1973.
- 48 ADAMSON, A.W.; GEOSLING, C.; PRIBUSH, R.; WRIGHT, R. Radiative lifetimes of some cr(III) amines under photochemical conditions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 16, p. L5-L6, 1976.
- 49 DEMAS, J. N.; ADAMSON, A. W. A new photosensitizer. tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, p. 1800-1801, 1971.
-

- 50 KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes**. London: Academic Press, 1992. p. 9-210.
- 51 JURIS, A.; BALZANI, V. BARIGELLETI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Ru(II) Polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 84, p. 85-277, 1988,
- 52 KAVARNOS, G. J.; TURRO, N. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidencies and examples. **Chemical Reviews**, v. 86, p. 401-449, 1986.
- 53 BARIGELLETTI, F.; FLAMIGNI, L.; COLLIN, J. P.; SAUVAGE, J. P. Vectorial transfer of electronic energy in rod-like ruthenium–osmium dinuclear complexes. **Chemical Communications**, p. 333-338, 1997.
- 54 SMEASTAD, G. P.; GRATZEL, M. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye–sensitized nanocrystalline energy converter. **Journal of Chemical Education**, v. 75, p. 752-756, 1998.
- 55 EL-GHAYOURY, A.; HARRIMAN, A.; KHATYR, A.; ZIESSEL, R. Intramolecular triplet energy transfer in metal polypyridine complexes bearing ethynylated aromatic groups. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, p. 1512-1523, 2000.
- 56 POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. Y. M.; Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Review**, v. 248, p. 1343-1361, 2004.
- 57 NOGUEIRA, V. C.; LONGO, C.; NOGUEIRA, A. F.; SOTO-OVIEDO, M. A.; DE PAOLI, M. A. Solid-state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 181, p. 226-232, 2006.
- 58 GORELSKI, S. I.; DODSWORTH E. S.; LEVER, A. B. P.; VLCEK, A. A. Trends in metal-ligand orbital mixing in generic series of ruthenium N-donor ligand complexes – effect on electronic spectra and redox properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 174, p. 469-494, 1998.
- 59 CHARLOT, F. M.; PELLEGRIN, Y.; QUARANTA, A.; LEIBL, W.; AUKAULOO, A. A theoretical investigation into the photophysical properties of ruthenium polypyridine-type complexes. **Chemistry: A European Journal**, v. 12, p. 796-812, 2006.
- 60 RUSANOVA, J.; RUSANOV, E.; GORELSKY, S. I.; CHRISTENDAT, D.; POPESCU, R.; FARAH, A. A.; BEAULAC, R.; REBER, C.; LEVER, A. B.P. The very covalent diammino(o- enzoquinonediimine) dichlororuthenium(II). an example of very strong π -back-donation. **Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 6246-6262, 2006.
- 61 RABJOHN, N. **Organic Syntheses**. New York: Wiley, 1963. v. 4, p.45-46.
-

- 62 SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 3334-3341, 1978.
- 63 ELLIS, C. D.; MARGERUM, L. D.; MURRAY, R. W.; MEYER, T. J. Oxidative electropolymerization of polypyridyl complexes of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 1283-1291, 1983.
- 64 CALVERT, J. G.; PITTS, J. N. **Photochemistry**. 2. ed. New York: Wiley, 1967. p. 779-789.
- 65 RABEK, J. F. **Experimental methods in photochemistry and photophysics**. New York: John Wiley, 1982. p. 944-951.
- 66 CASPAR, J. V.; MEYER, T. J. Photochemistry of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Solvent effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, p. 5583-5590, 1983.
- 67 KAVARNOS, G. J.; TURRO, N. J. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples. **Chemical Reviews**, v. 86, p. 401-449, 1986.
- 68 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; AND POPE, J. A. **Gaussian 03**: revision C.02, Wallingford: gaussian, 2004. Programa de computador.
- 69 KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- 70 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review**, v. B 37, p. 785-789, 1988.
- 71 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- 72 HAY, P. J.; WADT, W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, p. 270-283, 1985.
-

73 GORELSKI, S. L. **AOMix**: Program for Molecular Orbital Analysis. Toronto: York University, 1997.

74 CASIDA, M. E.; Time dependent density functional response theory for molecules. In: CHONG, D.P. (Ed.). **Recent Advances in Density Functional Methods**. Singapore: World Scientific, 1995. p. 155-193.

75 STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 8218-8224, 1998.

76 GORELSKY, S. I. **Swizard**, Toronto: Department of Chemistry, 1999. Disponível em: < <http://www.sg-chem.net> >. Acesso em 10/10/2006.

77 MATSUDA, F.; ITOH, S.; HATTORI, N.; YANAGIYA, M.; MATSUMOTO, T. A simple method for synthesis of amides and peptides through acyl chlorides. A rapid synthesis of thyrotropin releasing hormone. **Tetrahedron**, v. 41, p. 3625-3631, 1985.

78 CVETOVICH, R. J.; DIMICHELE, L. Formation of acrylanilides, acrylamides, and amides directly from carboxylic acids using thionyl chloride in dimethylacetamide in the absence of bases. **Organic Process Research & Development**, p. 2-4, 2006.

79 BURWELL, D. A.; THOMPSON, M.E. Synthesis of layered Zr(O3PCH2CH2COCl)2 from Zr(O3PCH2CH2COOH)2. **Chemical Materials**, v. 3, p. 14-17, 1991.

80 BURWELL, D. A.; THOMPSON, M.E. Synthesis of amide- and ester- functionalized zirconium phosphonates. **Chemical Materials**, v. 3, p. 730-737, 1991.

81 SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**: tables and charts. 3. ed. New York: John Wiley, 2001. p. 125-129.

82 LEX, A.; TRIMMEL, G.; KERN, W.; STELZER, F. Photosensitive polynorbornene containing the benzyl thiocyanate group – Synthesis and patterning. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 254, p. 174-179, 2006.

83 VARGAS, J.; COLIN, E. S.; TLENKOPATCHEV, M. A. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of N-cycloalkyl-7-oxanorbornene dicarboximides by well-defined ruthenium initiators. **European Polymer Journal**, v. 40, p.1325-1335, 2004.

84 STRUKL, J. S.; WALTER, J. L.; Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds-III. The infrared studies and normal vibrations of 2,2'-bipyridine. **Spectrochimica Acta**, v. 27A, p. 209-221, 1971.

85 CUTIN, E. H.; KATZ, N. E. Mononuclear and binuclear 4-cyanopyridine complexes of bis(2,2'-bipyridine)(pyridine)ruthenium(II). **Polyhedron**, v. 10, p. 653-657, 1991.

- 86 MALLICK, P. K.; DANZER, G. D.; STROMMEN, D. P.; KINCAID, J. R. Vibrational spectra and normal-coordinate analysis of tris(bipyridine)ruthenium(II). **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 5628-5634, 1988.
- 87 POIZAT, O.; SOURISSEAU, C. Infrared, raman, and resonance raman studies of the $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3^{2+}$ cation in its chloride crystal and as an intercalate in the layered MnPS_3 compound. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 3007-3014, 1984.
- 88 HAGE, R.; PRINS, R. HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J. Synthesis, spectroscopic, and electrochemical properties of bis(2,2'-bipyridyl)-ruthenium compounds of some pyridyl-1,2,4-triazoles, **Journal of Chemical Society: Dalton Transactions**, p. 1389-1395, 1987.
- 89 WATTS, R. J. Ruthenium polypyridyls: A case study. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 834-842, 1983.
- 90 HITCHCOCK, P. B.; SEDDON, K. R.; TURP, J. E.; YOUSIF, Y. Z.; ZORA, J. A.; CONSTABLE, E. C.; WERNBERG, O. cis-Bis(2,2'-bipyridine)bis(pyridine)ruthenium(II) salts: a spectroscopic and structural study. **Journal of Chemical Society: Dalton Transactions**, p. 1837-1842, 1988.
- 91 FERGUSSON, J. E.; HARRIS, G. M. A spectral study of bis-2,2'-bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium. **Journal of Chemical Society A**, p. 1293-1296. 1966.
- 92 BARIGELLETTI, F.; JURIS, A.; BALZANI, V.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Excited-state properties of complexes of the $\text{Ru}(\text{diimine})_3^{2+}$ family. **Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 3335-3339, 1983.
- 93 ROOT, M. J.; SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J.; DEUTSCH, E. Thioether, thiolato, and 1,1-dithioato complexes of bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) and bis(2,2'-bipyridine)osmium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 2731-2739, 1985.
- 94 JURIS, A.; CAMPAGNA, S.; BALZANI, V.; GREMAUD G.; VON ZELEWSKY, A. Absorption spectra, luminescence properties, and electrochemical behavior of tris-heteroleptic ruthenium(II) polypyridine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 3652-3655, 1988.
- 95 RILLEMA, D. P.; ALLEN, G.; MEYER, T. J.; CONRAD, D. Redox properties of ruthenium(II) tris chelate complexes containing the ligands 2,2'-bipyrazine, 2,2'-bipyridine, and 2,2'-bipyrimidine. **Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 1617-1622, 1983.
- 96 YANG, X. J.; JANIÁK, C.; HEINZE, J.; DREPPER, F.; MAYER, P.; PIOTROWSKI, H.; KLUFERS, P. Heteroleptic 5,5'-disubstituted-2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II): spectral, electrochemical, and structural investigations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 318, p. 103-116, 2001.
- 97 RILLEMA, D. P.; JONES, D. S.; WOODS, C.; LEVY, H. A. Comparison of the crystal structures of tris heterocyclic ligand complexes of ruthenium(II) **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 2935-2938, 1992.
-

- 98 DAUL, C.; BAERENDS, E. V.; VERNOOIJ, P. A Density Functional Study of the MLCT States of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in D3 Symmetry. **Inorganic Chemistry**, v. 33, p. 3538-3543, 1994.
- 99 DURHAM, B.; WALSH, J. L.; CARTER, C. L.; MEYER, T. J. Synthetic applications of photosubstitution reactions of poly(pyridyl) complexes of ruthenium(II) **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 860-865, 1980.
- 100 PINNICK, D. V.; DURHAM, B. Photosubstitution reactions of $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{xyn}^+$ complexes **Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 1440-1445, 1984.
- 101 GUVEN, A. Acidity study on 3-substituted pyridines. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 6, p. 257-275, 2005.
- 102 RUBA, E.; HART, J. R.; BARTON, J. K. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]\text{Cl}_2$: Luminescent metal complexes that bind DNA base mismatches. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 4570-4578, 2004.
- 103 VILLEGAS, J. M.; STOYANOV, S. R.; RILLEMA, D. P. Synthesis and photochemistry of Ru(II) complexes containing phenanthroline-based ligands with fused pyrrole rings. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 6688-6694, 2002.
- 104 TYSON, D. S.; LUMAN, C. R.; ZHOU, X.; CASTELLANO, F. N. New Ru(II) chromophores with extended excited state lifetime. **Inorganic Chemistry**, v. 40, p. 4063-4071, 2001.
- 105 WELDON, F.M.; VOS, J. G. Synthesis and characterisation of ruthenium polypyridyl complexes containing a pendent hydroquinone grouping. **Inorganica Chimica Acta**, v. 307, p. 13-19, 2000.
- 106 GRAHAM HUNGERFORD AND DAVID J S BIRCH Single-photon timing detectors for fluorescence lifetime spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 7, p. 121-135, 1996.
- 107 STAGNI, S.; ORSELLI, E.; PALLAZI, A.; DE COLA, L.; ZACCHINI, S.; FEMONI, C.; MARCCIO, M.; PAOLUCCI, F.; ZANARINI, S. Polypyridyl ruthenium (II) complexes with tetrazolate-based chelating ligands. Synthesis, reactivity, and electrochemical and photophysical properties. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 9126-9138, 2007.
- 108 CHARBONNIERE, L. J.; ZIESSEL, R. F.; SAMS, C. A.; HARRIMAN, A. Coordination properties of a diarylaza crown ether appended with a luminescent $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ unit. **Inorganic Chemistry**, v. 42, p. 3466-374, 2003.
- 109 VAN HOUTEN, J.; WATTS R. J. Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ion in aqueous solution **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, p. 4853-4858, 1976.
-

110 CROSBY, G. A. Spectroscopic investigations of excited states of transition- metal complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 8, p. 231-238, 1975.

111 BARIGELLETI, F.; JURIS, A.; BALZANI, V.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Temperature Dependence of the Luminescence Emission of Ruthenium (II) Complexes Containing the Ligands 2,2'-Bipyridine and Dipyrido[3,2-c:2',3'-e]pyridazine. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, p. 5190-5193, 1986.

112 HAGER, G.D.; CROSBY, G. A. Charge-transfer excited states of ruthenium(II) complexes. Quantum yield and decay measurements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 7031-7037, 1975.

113 CASPAR, J. V.; MEYER, T. J. Photochemistry of MLCT excited states. effect of nonchromophoric ligand variations on photophysical properties in the series cis-Ru(bpy)₂L₂²⁺ **Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 2444-2453, 1983.

114 HIPPS, K. W.; CROSBY, G. A. Charge-transfer excited states of ruthenium(II) Complexes. An electron-ion coupling model for dπ* configurations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 7042-7048, 1975.

115 SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The Chemistry of Ruthenium**. New York: Elsevier, 1984. p. 1219-1221

116 BALZANI, V.; BOLLETA, F.; CIANO, M.; MAESTRI, M. Electron transfer reactions involving light. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 447-450, 1983.

117 MAHON, C.; REYNOLDS, W. L. The preparation of sodium tris(2,2'-bipyridine)ferrate(- I). **Inorganic Chemistry**, v. 6, p. 1927-1928, 1967.

118 NAVON, G.; SUTIN, N. Mechanism of the quenching of the phosphorescence of tris(2,2'bipyridine)ruthenium(II) by some cobalt(II) and ruthenium(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 13, p. 2159-2164, 1974.

119 CREUTZ, C.; CHOU, M.; NETZEL, T.L.; OKUMURA, M.; SUTIN, N. Lifetimes, spectra, and quenching of the excited states of polypyridine complexes of iron(II), ruthenium(II), and osmium(II). **Journal of the American Chemistry Society**, v. 102, p. 1309-1319, 1980.

120 CARLOS. R. M.; FRINK, M. E.; TFOUNI, E.; FORD, P. C. Photochemical and spectral properties of the sulfite rhodium(III) complexes trans-Rh(NH₃(SO₃)CN and Na(trans-Rh(NH₃)₄(SO₃)₂). **Inorganica Chimica Acta**, v. 193, p. 159-165, 1992.

8. ANEXOS

8.1. Anexo I - Alguns aspectos sobre a metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Enquanto em gramática trata-se da transposição de fonemas ou sílabas de um lugar para outro (ex: casa, saca), em química, refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas [1,2,3].

O Esquema 1 mostra uma típica reação de metátese de olefinas. Os carbonos C₁ e C₂ que estavam ligados anteriormente entre si, agora estão ligados com C₃ e C₄, respectivamente [1,2,3].

Esquema 1. Ilustração de metátese entre duas olefinas.

A reação via ROMP possibilita a obtenção de polímeros com diferentes grupos funcionais a partir de olefinas cíclicas tensionada com retenção da insaturação olefínica. A atividade catalítica e as condições da reação são determinadas pelo tipo do metal de transição, sendo o catalisador um metalocarbeno (M=CHR), com os mais variados tipos de ligantes (oxo, haletos, fosfinas, aminas e outros) [4].

Nas sínteses de polímeros a partir de olefinas cíclicas, o processo inicia-se pela reação entre o complexo metalcarbeno e a olefina (Esquema 2) [2] onde ocorre a formação de um intermediário ciclobutano, o qual, logo em seguida, tem sua ligação

metal-carbono inicial rompida, recuperando o complexo metalcarbeno. Então, observa-se que o metal está ligado a uma unidade monomérica. Na presença de mais um monômero, o mesmo processo volta a ocorrer, aumentando a cadeia polimérica. Isso continua a ocorrer até que todo o monômero seja consumido, dada a presença contínua do catalisador metalcarbeno em uma das extremidades do polímero (*living polymerization*).

Uma das etapas mais importantes nas reações de polimerização é a velocidade de iniciação para a coordenação da olefina ao metalcarbeno. Portanto, para se obter maior eficiência em reações de polimerização, o processo via metátese deve ser catalisado por íons complexos que não desenvolvam reações com os grupos funcionais do monômero. Desta forma, podem-se obter polímeros com propriedades químicas desejáveis e em grande escala.

Esquema 2. Mecanismo de reação de metátese ilustrado para polimerização de uma olefina cíclica via ROMP.

Catalisadores formados por metais do Grupo da Platina, em particular o rutênio, [1,2,3] têm apresentado reatividade e seletividade superiores aos catalisadores derivados de titânio, tungstênio e molibdênio. São tolerantes a muitos grupos funcionais

caracterizados como bases duras. Isso amplia o número de substratos que podem ser usados, bem como a reatividade em solventes orgânicos [1,2,3,5]. Catalisadores de Ru(II) têm demonstrado melhor estabilidade ao ar e umidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.
 - 2 IVIN, K. J., MOL, J. C. **Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization**, Academic Press, New York, p. 01-11, 1997.
 - 3 MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: “Brazil is romping it”! **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.
 - 4 NIECZYPOR, P.; van Leeuwen, P. W. N. M.; MOL, J. C.; LUTZ, M.; SPEK, A. L. Synthesis, structure, and metathesis activity of ruthenium carbene complexes containing diphosphines **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 625, p. 58-66, 2001.
 - 5 MATOS, J. M. E.; LIMA-BETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Ru-based catalysts for ring-opening metathesis polymerization probing the electronics and steric aspects of cyclic and acyclic amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**, v. 259, p. 286-291, 2006.
-

8.2. Anexo II – Alguns aspectos sobre fotoquímica

II.1 - Processos de absorção e liberação da luz

A fotoquímica estuda os efeitos e a influência da luz sobre os íons, moléculas e seus compostos quando alcançam seus estados excitados.

O primeiro passo de um processo fotoquímico ou fotofísico é a absorção de um fóton por uma molécula, A, onde ocorre a transformação para um estado excitado transformando em A*, e a energia e a geometria dessa molécula no estado excitado podem diferir do estado fundamental [1]. A probabilidade da absorção de luz e a intensidade da correspondente banda de absorção são relacionadas às características dos estados envolvidos. Transições do estado fundamental para o estado excitado com um mesmo valor de spin são permitidas e as bandas são intensas, enquanto as transições do estado excitado de diferentes valores de spin são proibidas e normalmente não podem ser observadas no espectro de absorção. A espécie A* é uma espécie instável com alta energia que pode levar a alguns tipos de desativação. E essa desativação pode ser feita por meio da emissão de luz (luminescência) ou por meio de diferentes transições não radiativas, onde o excesso de energia volta para o estado fundamental na forma de calor, ou ocorre reação de supressão com alguma molécula supressora, ou também por meio de uma reação fotoquímica gerando outras espécies como mostram as reações de 1 a 4 [2]:

Em muitas moléculas, a absorção de luz pode promover uma molécula do estado fundamental que é um estado singlete (S_0) para altos níveis de energia S_n . Uma vez no nível vibracional zero do primeiro estado singlete excitado (S_1), a molécula pode retornar ao estado fundamental por meio de decaimento não-radiativo, voltar para o estado fundamental emitindo fluorescência ou ser transferido para o estado excitado de menor energia, que é um estado triplete (T_1). O estado triplete não pode ser diretamente populado pela absorção de luz, mas pode ser obtido da desativação de estados excitados superiores. O estado triplete gerado (T_1) pode voltar ao estado fundamental também por decaimento não radiativo, ou emitir fosforescência, ou sofrer uma reação química com formação de outras espécies no estado fundamental [3,4]. O diagrama de Jablonski na Figura 1 mostra os diferentes níveis de energia envolvidos e as diferentes transições que são indicadas por setas.

Todos esses processos podem ser classificados em radiativos e não radiativos. Os processos radiativos envolvem a absorção ou emissão de um fóton pela molécula, como é o caso da excitação, fluorescência e fosforescência. A emissão de luz é chamada fluorescência ou fosforescência dependendo de o estado excitado ter o mesmo ou diferente spin do estado fundamental. A fluorescência são as transições entre estados de mesma multiplicidade de spin, e a fosforescência são transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin. Nos estudos de emissão de complexos inorgânicos, utiliza-se o termo luminescência para referir-se a qualquer emissão de radiação incluindo fluorescência e/ou fosforescência. A desativação não-radiativa é chamada de *conversão interna* (k_{ic}) quando ocorre entre estados de mesma multiplicidade de spin; e, quando ocorre entre estados de diferentes multiplicidades de spin, é utilizado o termo *cruzamento entre-sistema* (k_{isc}).

Figura 1: Diagrama de Jablonski indicando os diferentes tipos de transição que podem ocorrer e os níveis de energia, onde S_0 é o estado fundamental singlete, S_1 é um estado excitado e T_1 é um estado excitado tripleto.

Devido ao princípio de relaxação térmica dos modos vibracionais, o espectro de luminescência é observado em comprimentos de onda maiores em relação ao espectro de absorção. Essa diferença de energia entre as transições 0-0 dos espectros de absorção e emissão é conhecida como deslocamento de Stokes e ocorre devido a um processo de reorientação das moléculas de solvente ao redor da molécula excitada (devido à excitação, a molécula altera o seu momento dipolo e/ou sua polarizabilidade) [5].

Para se efetuar um estudo quantitativo de uma reação fotoquímica, são necessárias as seguintes medidas experimentais: intensidade de luz absorvida, quantidade e identificação dos produtos da reação, e valores de decaimento de emissão ou absorção dos vários estados excitados alcançados. O rendimento quântico (ϕ) determina a eficiência de um processo fotoquímico ou

fotofísico e depende do comprimento de onda de excitação (λ_{irr}) [6], que é representado pela equação abaixo:

$$\phi = \frac{\text{números de moléculas que sofrem um processo}}{\text{número de fótons absorvidos (einsten)}}$$

II.2 - Processos bimoleculares do estado excitado

Os processos bimoleculares que ocorrem no estado excitado podem ser processos de supressão radiativos físicos (transferência de energia eletrônica) ou químicos (reações de transferência de elétrons) [7] e podem ser definidos pelas seguintes equações:

onde D representa uma molécula doadora e R representa uma molécula receptora de elétrons. A aplicação desses processos vai desde a determinação do mecanismo de uma reação fotoquímica até a alteração das propriedades físicas e químicas da molécula receptora.

Transferência de elétrons e energia pode ser formalmente descrita em termos eletrônicos dos orbitais ocupados e não ocupados dos doadores e receptores. Uma molécula eletronicamente excitada que tenha tempo de vida longo o suficiente para colidir com outras moléculas pode ser desativada por uma molécula supressora, em um processo bimolecular. Supressão corresponde a

qualquer processo que reduza a intensidade de luminescência e/ou tempo de vida de uma dada substância luminescente, o que ocorre após a formação de um complexo de encontro entre a substância luminescente e o supressor. Os experimentos são realizados com uma concentração fixa do doador D e com várias concentrações do supressor R. Na descrição da supressão, usa-se o modelo de Stern-Volmer, onde se assume a mistura estatística de D* e R.

O tempo de vida do estado excitado D* na ausência do supressor é dado por:

$$\tau_0 (D^*) = 1 / (k_r + k_{nr} + k_p)$$

onde k_r , k_{nr} e k_p são as constantes para decaimento radiativo unimolecular, decaimento não radiativo e fotoreações, respectivamente.

O tempo de vida no estado excitado de D* na presença de um supressor R é dado pela equação de Stern-Volmer:

$$\tau_0 / \tau = 1 + (k_q \tau_0 [R])$$

onde τ_0 e τ são o tempo de vida no estado excitado na ausência e na presença de um supressor na concentração [R], e k_q é a constante de reação de supressão.

Devido à rápida desativação do estado excitado, a eficiência de todos os processos decresce de uma maneira paralela com o decréscimo do tempo de vida no estado excitado. Assim, a eficiência do supressor no estado excitado pode ser monitorada pela intensidade da luminescência ou pelo tempo de vida no estado excitado.

Para que a supressão ocorra pelo mecanismo de transferência de energia, o supressor deve ter os níveis de energia, singlete ou triplete, perto ou abaixo do nível de energia da molécula doadora. A transferência da energia de excitação do estado excitado da molécula para uma molécula supressora pode acontecer basicamente por dois diferentes mecanismos: o mecanismo dipolo-dipolo (Forster) [8] e o mecanismo de troca eletrônica (Dexter) [9].

Transferência de energia pelo mecanismo dipolo-dipolo (Forster) é baseada na interação entre D e R e pode acontecer em distâncias superiores a 100 Å. O movimento do elétron em D* causa uma perturbação ressonante na movimentação do elétron em R. A transferência de energia pelo mecanismo Forster depende da força do dipolo das transições de D e R e a relativa orientação dos dipolos.

A transferência de energia via mecanismo Dexter envolve a troca de elétrons das moléculas de D e R. Um elétron de D* é transferido para o estado excitado de R, simultaneamente, como um elétron de R é transferido para D. Então, o mecanismo Dexter é um mecanismo de troca, o que requer uma sobreposição das funções de onda eletrônicas de D e R.

O estado excitado de transferência de carga de complexos polipiridínicos de Ru (II) é suficientemente de vida longa para levar às colisões bimoleculares com outras moléculas (chamadas moléculas supressoras) presentes na solução. Nesse processo, o estado excitado é rapidamente desativado. O complexo no estado excitado pode transferir o excesso de energia estocada no estado eletrônico para moléculas receptoras apropriadas.

A transferência de energia eletrônica depende da distância entre os cromóforos doador e receptor, e é descrita por um mecanismo do tipo descrito por Foster:

Supressão por transferência de elétrons é a reação em que um elétron salta de um orbital ocupado de um reagente para um orbital não ocupado de outro. A reatividade química intensa do estado excitado devido à excitação eletrônica pode levar às reações de transferência de elétrons com convenientes moléculas doadoras/receptoras de elétrons:

A supressão oxidativa do $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+*}$ envolve a transferência de um elétron de um orbital ligante π^* para um conveniente receptor, enquanto a reação de volta envolve a transferência de um elétron de um receptor reduzido para o orbital πd do centro de rutênio [10].

Processos de transferência de energia podem ocorrer, em princípio, em todos os tipos de estado excitado, mas transferências de elétrons são observadas predominantemente em estados excitados de transferência de carga.

Em soluções fluídas, com complexos de metal de transição como doadores ou receptores, a transferência de energia geralmente ocorre por um mecanismo de troca e transferência de elétron por mecanismo de esfera externa.

Duas possíveis formas de detecção desses processos são por meio da espectrometria resolvida no tempo ou pela análise de medidas usando a constante de Stern-Volmer. A utilização de técnicas de laser flash fotólise leva à observação direta do espectro de absorção dos produtos redox formados na supressão.

Por meio do entendimento dos estados excitados eletrônicos dos compostos de coordenação, é possível estabelecer a sintonia seletiva dos estados excitados, ou seja, a promoção de um caminho fotoquímico em detrimento de outro, levando à alteração da resposta espectroscópica e, portanto, alterando-se a reatividade dos estados excitados.

Este modelo da sintonia seletiva dos estados excitados [11] é baseado no fato de que, enquanto as energias das bandas MC (centradas no metal) geralmente são insensíveis ao solvente

e ao substituinte, as energias das bandas de MLCT são sensíveis ao solvente e também à variação do substituinte.

Portanto, foi postulado que, variando o substituinte X no anel da piridina, pode-se alterar a energia do estado excitado de MLCT, sem alterar a energia do estado excitado MC; e, com a escolha criteriosa do substituinte X, poderia se inverter a ordem energética desses estados. Deste modo, quando o estado excitado de energia mais baixa fosse o MLCT, o complexo seria relativamente não-reativo. De acordo com o modelo de “tuning” dos estados excitados, o estado excitado de menor energia para os complexos reativos é o estado MC, enquanto o estado excitado de menor energia para os complexos não-reativos é o MLCT.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FERRAUDI, G. J. **Elements of Inorganic Photochemistry**. Willey Interscience, New York, 1988, cap. 3
 - 2 PORTER, G. B. Introduction to inorganic photochemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 785-790, 1983.
 - 3 DEMAS, J. N. Photophysical pathways in metal-complexes. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 803-808, 1983.
 - 4 ADAMSON W A. Properties of Excited States. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 797-802, 1983.
 - 5 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. 2001: Wiley-VCH Verlag GmbH.
 - 6 RABEK, J. F. **Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics**. 1982, John Wiley, New York, NY.
 - 7 KAVARNOS, G. J.; TURRO, N. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence and examples. **Chemical Reviews**, v. 86, p. 401-449, 1986.
 - 8 FORSTER, T.H. 10th spiers memorial lecture: Transfer mechanisms of electronic excitation. **Discussion Faraday Society**, v. 27, p. 7-17, 1959.
 - 9 DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 836-850, 1953.
 - 10 SUTIN, N.; CREUTZ, C. Electron-transfer reactions of excited states. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 809-814, 1983.
 - 11 MALOUF, G.; FORD, P. C. Photochemistry of the ruthenium(II) ammine complexes, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Py-X})^{2+}$. Variation of systemic parameters to modify photochemical reactivities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p. 601-603, 1974.
-

8.3. Anexo III – Cópia do artigo publicado na revista *Inorganic Chemistry*, 2007

INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F.; SIMIONI, A. R.; TEDESCO, A. C.; DANIEL, J. F. S.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS, R. M. Photoinduced electron-transfer processes based on novel bipyridine-Ru(II) complex: properties of *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-aminopyridine)₂](PF₆)₂ complexes. ***Inorganic Chemistry***, v. 46, p. 5744-5753, 2007.

Photoinduced Electron-Transfer Processes Based on Novel Bipyridine–Ru(II) Complex: Properties of *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-aminopyridine)](PF₆)₂ Complexes

Simone D. Inglez,[†] Francisco C. A. Lima,[†] Albérico B. F. Silva,[†] Andreza R. Simioni,[‡] Antônio C. Tedesco,[‡] Juliana F. S. Daniel,[§] Benedito S. Lima-Neto,^{*,†} and Rose M. Carlos^{*,§}

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13650-970 São Carlos, SP, Brasil, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brasil, and Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

Received December 27, 2006

This paper presents the synthesis, MO calculations, and photochemical and photophysical properties of *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**2**), where bpy is 2,2'-bipyridine and 3Amdpy₂oxaNBE is the novel 5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene chelate-ligand (**1**). Complex **2** is considered in relation to the *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)](PF₆)₂ (**3**) analogous complex, where 3Amnpy is 3-aminopyridine. Complexes **2** and **3** exhibit absorptions near 350 nm and in the 420–500 nm region attributable to a contribution from MLCT transitions ($d_{\pi} \rightarrow \text{bpy}$ and $d_{\pi} \rightarrow \text{L}$; L = 3Amdpy₂oxaNBE or 3Amnpy). Whereas complex **3** is photochemically reactive, complex **2** shows luminescence either at 77 K or at room temperature in fluid solution. The emission of **2** assignable as an MLCT (Ru $\rightarrow$ bpy) emission is characterized by a long lifetime at room temperature (650 ns in CH₃CN and 509 ns in H₂O). It is independent of λ_{irr} , but it is temperature dependent; i.e., it increases as the temperature is lowered. Considering the chelate ring of **1** contributes to the stability of the complex **2** under continuous light irradiation, the difference in the primary photoprocesses of **3** (loss of 3Amnpy) and **2** (luminescence) may be caused by a lowering of the lowest excited state from **3** to **2**. The surface crossing to the lowest MC state value of 987 cm⁻¹ (similar to that of [Ru(bpy)₃]²⁺) will be prevented in the case of complex **2**, and as a result, efficient 3Amdpy moiety loss cannot occur. The electronic depopulation of the {Ru(bpy)₂} unit and population of a bpy* orbital upon excitation are evident by comparing the photophysical properties with those of a [Ru(bpy)₃]²⁺ related complex. Moreover, a reduction of a bpy ligand in the MLCT excited state is indicated by time-resolved spectra that show features typical of bpy*-. The photocatalytic property of **2** is spectroscopically demonstrated by oxidative quenching using either methylviologen²⁺ or [RuCl(NH₃)₅]²⁺ electron-acceptor ions.

Introduction

The design and synthesis of electron donor- and acceptor-photosensitizer arrays have attracted considerable attention as they have potential application in photoelectric molecular devices, catalysts, and biomimetic chemistry.^{1–3} In particular,

by combining inorganic photochemistry with conducting polymers, it is possible to create “molecular wires” that interconnect multiple chromophores and quenchers within a

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: benedito@iqsc.usp.br (B.S.L.-N.); rosem@dq.ufscar.br (R.M.C.).

[†] Instituto de Química de São Carlos.

[‡] Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

[§] Universidade Federal de São Carlos.

(1) Balzani, V.; Crechi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.

(2) (a) Loiseau, F.; Marzanni, G.; Quici, S.; Indelli, M. T.; Campagna, S. *Chem. Commun.* **2003**, 286–287. (b) Abrahamsson, M. L. A.; Baudin, H. B.; Tran, A.; Philouse, C.; Berg, K. E.; Raymond-Johansson, M. K.; Sun, L.; Akermark, B.; Styring, S.; Hammarstrom, L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1534–1544.

(3) (a) Xu, Y. H.; Eilers, G.; Borgstrom, M.; Pan, J. X.; Abrahamsson, M.; Magnuson, A.; Lomoth, R.; Bergquist, J.; Polivka, T.; Sun, L. C.; Sundstrom, V.; Styring, S.; Hammarstrom, L.; Akermark, B. *Chem-Eur. J.* **2005**, *11*, 7305–7314. (b) Ballardini, R.; Balzani, V.; Crechi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445–455.

single molecular framework.⁴ A strategy is to develop ligands connected to cyclic olefin which is subjected to ring opening metathesis polymerization (ROMP).⁵

We have examined olefin–polypyridyl Ru(II)-based compounds that could generate molecular wires, where the monomer-ligand 5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene (**1**; 3Amdpy₂oxaNBE), synthesized from the reaction between 3-aminopyridine (3Amnp) and hydrolyzed *exo*-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride (oxaNBE), reacts with *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] affording the *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ complex (**2**). The optical absorption, characterization, and photochemical and photophysical properties of this novel complex and the related *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnp)₂](PF₆)₂ complex (**3**) were studied. The results were examined to discover like and unlike characteristics between **2** and **3**, observing the benefits of the 7-oxanorbornene moiety in the derivatized monomer-ligand. The results were also examined in relation to the [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ complex, and MO calculations of **2** were performed.

The choice of 2,2'-bipyridine complexes of Ru(II) is attractive since the related [Ru(bpy)₃]²⁺ complex ion is the most well-known and thoroughly studied photosensitizer.^{6,7} Because of its octahedral coordination geometry, its derivatives have been extensively investigated, where a specific ligand can be introduced in a controlled manner to tune the photophysical, photochemical, and electrochemical properties.^{1–4,8} Moreover, many ruthenium complexes connected to norbornene derivatives reported to date⁵ contain pyridine-based ligands as bridge.

Experimental Section

General. All reactions were performed under argon atmosphere unless otherwise stated. All chemicals used were of reagent grade or comparable purity. RuCl₃·xH₂O and [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O from Strem; *exo*-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride from Aldrich; 2,2'-bipyridine (bpy), 3-aminopyridine (3Amnp), lithium chloride, sucrose, and ammonium hexafluorophosphate from Aldrich; tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) from Fluka; and thionyl chloride (SOCl₂) from Merck were used as acquired. HPLC grade acetonitrile and dichloromethane were distilled prior to use. *cis*-[RuCl₂(bpy)₂]·2H₂O (Anal. Calcd for RuC₂₀H₁₆N₄Cl₂·2H₂O: C, 46.14; H, 3.84; N, 10.76. Found: C,

46.37; H, 3.39; N, 10.71%) and *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnp)₂](PF₆)₂·1H₂O (**3**; Anal. Calcd for RuC₃₀H₂₈N₈P₂F₁₂·1H₂O: C, 39.59; H, 3.22; N, 12.17. Found: C, 39.61; H, 3.30; N, 12.31%) were prepared according to the literature methods.^{9,10}

Synthesis of 5,6-Bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene (1**; 3Amdpy₂oxaNBE).** The *exo*-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride compound (1.0 g, 6.0 mmol) was quantitatively hydrolyzed in 5 mL of water and evaporated to dryness. The isolated monomer (1.0 g; 5.4 mmol) was suspended in 5 mL of dichloromethane and mixed with redistilled SOCl₂ (1.0 mL; 14 mmol). The resulting mixture was stirred for 2 h under reflux, and, thus, evaporated to dryness. The solid was washed with anhydrous benzene and dichloromethane and dried under vacuum (30% yield). ¹³C NMR (CD₃CN), δ ppm: 50.15, 83.41, 137.93, 170.0. A 0.25 g portion of the obtained compound (1.1 mmol) was dissolved in 10 mL of acetone, and 3-aminopyridine (0.21 g; 3.3 mmol) dissolved in 5 mL of acetone was added. The mixture was then refluxed for 2 h and cooled to room temperature, and the precipitate was filtered, washed with acetone, and dried under vacuum (88% yield). ¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ ppm: 6.53 (q, 2H), 7.49 (dd, 2H, *J*₁ = 4.7 Hz, *J*₂ = 8.28 Hz), 8.16 (dd, 2H, *J*₁ = 2.3 Hz, *J*₂ = 8.28 Hz), 8.41 (dd, 2H, *J*₁ = 1.4 Hz, *J*₂ = 4.7 Hz), 8.88 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆), δ ppm: 47.08, 79.34, 79.37, 123.77, 126.56, 131.77, 136.80, 141.13, 144.80, 172.60. Anal. Calcd for C₁₈H₁₆O₃N₄·3H₂O: C, 55.07; H, 5.64; N, 14.33. Found: C, 56.06; H, 5.53; N, 14.52%.

Synthesis of *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (2**).** *cis*-[RuCl₂(bpy)₂]·2H₂O (0.20 g; 0.38 mmol) was dissolved in a 1:1 EtOH/H₂O mixture (10 mL), and an amount of **1** (0.13 g; 0.38 mmol) was added. The solution was stirred under argon atmosphere for 8 h under reflux. The volume was reduced to approximately 1 mL, and a stoichiometric amount of NH₄PF₆ was added to precipitate the complexes. A reddish-brown precipitate that formed for *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**2**) was filtered, washed with water and diethyl ether, and dried under vacuum (55% yield). ¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ ppm: 3.45 (q, 2H, *J*₁ = 7.02 Hz, *J*₂ = 14 Hz), 4.16 (q, 2H, *J*₁ = 7.18 Hz, *J*₂ = 14 Hz), 4.44 (2H), 6.40 (q, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.24 (d, 1H, *J* = 6.9 Hz), 7.73 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz), 7.79 (dd, 4H, *J*₁ = 4.9 Hz, *J*₂ = 8 Hz), 8.05 (dd, 2H, *J*₁ = 1.3 Hz, *J*₂ = 8 Hz), 8.32 (m, 2H), 8.38 (m, 1H), 8.47 (m, 1H), 8.75 (m, 2H), 8.97 (d, 2H, *J* = 6.47 Hz), 9.38 (dt, 2H, *J* = 5.34 Hz), 9.93 (d, 2H, *J* = 5.51 Hz), 9.95 (d, 2H, *J* = 5.99 Hz). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆), δ ppm: 48.28, 81.45, 123.31, 125.61, 126.30, 126.89, 127.75, 131.63, 134.90, 135.75, 136.47, 167.00. ν_{CO} 1721, 1687 cm⁻¹; ν_{NH} 3100, 3051 cm⁻¹. Anal. Calcd for RuC₃₈H₃₆N₈O₃P₂F₁₂·H₂O: C, 42.98; H, 3.58; N, 10.55%. Found: C, 43.07; H, 3.51; N, 10.43.

Instrumentation. Optical spectra were recorded on a Varian model Cary 500 NIR spectrophotometer, using 1 cm path length quartz cells. The FTIR spectra were measured in KBr pellets on a Bomem-Michelson 102 spectrometer in the 4000–400 cm⁻¹ region. ¹H and ¹³C NMR spectra were measured in a CD₃CN solution using a Bruker AC-200 system with tetramethylsilane as internal standard. CHN elemental analyses were performed on an EA 1110 CHNS-O Carlo Erba Instrument in the Microanalytical Laboratory at Universidade de São Paulo, São Carlos (SP). Cyclic voltammetry was performed on a Microquímica model MGPG-01 potentiostat. This instrument was also used for the characterization of the complexes. In the electrochemical experiments, the working and

(4) (a) Pautzsch, T.; Blankenburg, L.; Klemm, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 722–732. (b) Barigelletti, F.; Flamigni, L. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 1–12. (c) James, D. K.; Tour, J. M. *Molecular Wires and Electronics*; Würthner, F. Ed.; Topics in Current Chemistry 257; Springer-Verlag: Berlin, 2005; pp 33–62.

(5) (a) Rezvani, A.; Bazzi, H. S.; Chen, B. Z.; Rakotondrandany, F.; Sleiman, H. F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5112–5119. (b) Chen, B. Z.; Sleiman, H. F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5866–5872. (c) Carlise, J. R.; Weck, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2973–2984. (d) Chen, B. Z.; Metera, K.; Sleiman, H. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1084–1090.

(6) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.

(7) Kalyanasundaram, K. *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*; Academic Press: London, 1992.

(8) (a) Wu, X.; Fraser, C. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4053–4060. (b) Wu, X.; Fraser, C. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7776–7785. (c) Smith, A. P.; Fraser, C. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4250–4255. (d) Smith, A. P.; Fraser, C. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5520–5525. (e) Fitz-Gerald, J. M.; Jennings, G.; Johnson, R.; Fraser, C. L. *Appl. Phys. A* **2005**, *80*, 1109–1113.

(9) Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334–3341.

(10) Ellis, C. D.; Margerum, L. D.; Murray, R. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1283–1291.

auxiliary electrodes were a stationary platinum foil and wire, respectively. The reference electrode was Ag/AgCl in a Luggin capillary. The measurements were taken at room temperature in freshly distilled CH₃CN containing 0.1 mol L⁻¹ of TBAPF₆.

Continuous Photolysis. Monochromatic irradiation at 400 nm was generated using a 200-W xenon lamp in an Oriel model 68805 universal arc lamp source selected with an appropriate interference filter (Oriel). The experiments were carried out at room temperature in 1.0 cm path length 4 side quartz cells capped with a rubber septum, and monitored by UV-vis spectrophotometry. The magnetically stirred solutions (~10⁻⁴–10⁻³ mol L⁻¹ initial complex concentration) were deoxygenated with dinitrogen. Potassium(tris-oxalate)ferrate(III), used in actinometry at 450 nm, was prepared according to Calvert and Pitts.¹¹

Luminescence and Quantum Yield Properties. Emission spectra at 25.0 °C were recorded on an Aminco-Bowman model J4-8960A spectrofluorometer, with a high-pressure xenon lamp and an IP 28 type photomultiplier. The corrected emission spectra were recorded using a Fluorolog 3 spectrofluorimeter from Ivon Jobin connected to an instrument setup file to correct the nonlinearity in the intensity of the excitation light and to adjust the detector sensitivity as a function of wavelength. The emission quantum yield was determined by comparison with a 10⁻⁴ mol L⁻¹ acetonitrile solution of [Ru(bpy)₃]²⁺ ($\phi_{\text{em}} = 0.062$) as a standard,¹² using equation $\phi_{\text{em,S}} = \phi_{\text{em,R}}(A_{\text{R}}/A_{\text{S}})(I_{\text{S}}/I_{\text{R}})(n_{\text{S}}/n_{\text{R}})$, where A_{S} and A_{R} are the absorption values of sample and reference, I_{S} and I_{R} are the integrated emission intensity of sample and reference, and n_{S} and n_{R} are the refractive indices of sample and reference.¹³ The rate constants for radiative (k_{r}) and nonradiative (k_{nr}) decay are related to ϕ_{em} and τ_{em} by the following:¹⁴

$$k_{\text{r}} = \phi_{\text{em}}/\tau_{\text{em}} \quad (1)$$

$$k_{\text{nr}} = (1 - \phi_{\text{em}})/\tau_{\text{em}} \quad (2)$$

Quenching Experiments. Oxidative-quenching experiments of the excited complex were performed using *N,N'*-methyl-viologen chloride (methylviologen; MV²⁺) and [RuCl(NH₃)₅]Cl₂ as electron acceptor.¹⁴ At least 6 samples of the complex were prepared as aqueous solution, with MV²⁺ concentrations between 0 and 6 mmol L⁻¹, and 0 and 9 mmol L⁻¹ for [RuCl(NH₃)₅]Cl₂.

Stern–Volmer plots¹⁴ of the observed decrease in the emission intensity with an increase in the quencher concentration showed a good linear relation with an intercept of 1, so that the oxidative-quenching rate constant k_{q} could be calculated using eq 3 and the emission lifetime of the complex in the absence of quencher, τ_{em} :

$$I^0/I = 1 + k_{\text{q}}\tau_{\text{em}}[Q] \quad (3)$$

Luminescence Lifetimes and Kinetic Experiments. Time-correlated single-photon counting (TCSPC) was used to determine the fluorescence lifetimes. This is a widely used technique and has been extensively reviewed.¹⁵ The apparatus comprised a frequency-doubled mode locked Nd:YAG laser (Coherent Antares 764) which synchronously pumped a cavity-dumped dye laser (Coherent 701-3CD) with a medium gain of either Rhodamine 6G or DCM (4-

dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran). It produced a 3.8 MHz train of pulses with full width at half-maximum (fwhm) of 6 ps and an average power of 1040 mW in the 300–800 nm range. The fluorescence emission was collected at 90°, and the emission wavelength was selected by a double-beam monochromator. A Hamamatsu 1564-UO1 microchannel plate was used to detect the fluorescence emission, together with standard discriminators, time to amplitude converter (TAC), and a multi-channel analyzer (Canberra 35), giving typical instrument response times of 50 ps (fwhm). All the decays were recorded to a minimum of 20000 counts in the channel of maximum intensity, and analyzed by iterative deconvolution and nonlinear least-squares fitting. The fits were validated by the reduced χ -squared, visually random residuals, and autocorrelation functions.

Time-resolved optical (TRO) spectra were obtained using a laser flash-photolysis apparatus containing a Continuum Q-switched Nd:YAG laser (Continuum, Santa Clara, CA) with excitation provided by the third harmonic at $\lambda = 355$ nm. The pulse length was 8 ns, the beam diameter incident on sample was 6 mm, and the repetition rate was 10 Hz. The laser pulse was set up from 15 mJ per pulse in the photobleaching studies measured with a Field Master power meter with L-30V head. The growth-decay kinetics were measured at a single wavelength using a monochromator (M300 from Benthams) and a photomultiplier (Hamamatsu, model R928P). Transient decays were averaged using a Tetrax TDS 340A digital oscilloscope. The stored digitized kinetic decays were transferred to a personal computer (PC) for the analysis with software supplied by Edinburg Instruments.

Theoretical Molecular Orbital Calculation. The calculations reported in this paper have been performed with the Gaussian 03 package.¹⁶ The starting molecular geometries were obtained at the UHF/3-21G level of theory. The final molecular geometry optimizations were performed using the Kohn–Sham density functional theory (DFT)¹⁷ with the Becke three-parameter hybrid exchange-correlation function known as B3LYP^{18,19} alone with the pseudo-potential basis set LanL2DZ.²⁰ No symmetry condition was imposed. Vibrational frequencies were calculated from analytic second derivatives to check the minimum on the potential energy surface. The natural bond orbital calculation was performed using the NBO 5.0 program,²¹ as implemented in the Gaussian 03 package.

(11) Calvert, J. G.; Pitts, J. N. *Photochemistry*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1967; pp 779–789.

(12) (a) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590.

(13) Calvert, J. M.; Caspar, J. V.; Binstead, R. A.; Westmoreland, T. D.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6620–6627.

(14) Kavaros, G. J.; Turro, J. N. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401–449.

(15) Hungerford, G.; Birch, D. J. S. *Meas. Sci. Technol.* **1996**, *7*, 121–135.

(16) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(17) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.

(18) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1998**, *B 37*, 785–789.

(19) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

(20) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283. (b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.

Scheme 1. Synthesis of 5,6-Bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene Compound (**1**)

Scheme 2. Syntheses of *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**2**) and *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)₂](PF₆)₂ (**3**) Complexes

In order to analyze the metal–ligand interaction energies and the composition of the orbitals, we used fragments 3Amdpy₂-oxaNBE, bipyridine, and atom Ru. This means that the MOs are expanded in the converged molecular or atomic orbitals of these fragments. The Mulliken population of a fragment orbital in a molecular orbital is used to denote the percentage of a fragment orbital character of that molecular orbital. As a first approximation to excitation energies, the differences between one-electron energies of the appropriate virtual and occupied molecular orbital may be used.

(21) Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Bohmann, Morales, C. M.; Wehold, F. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2001.

Results and Discussion

Synthesis. The amine groups of 3-aminopyridine molecules were modified to amide functions via reaction with 7-oxanorbornene molecule modified by carbonyl functions, as illustrated in Scheme 1. The result is pyridine molecules connected via an amide-substituted-7-oxanorbornene unit (**1**). The pyridine units characterize a bidentate ligand which replaces the chloride ligands in the bis(bipyridine)–Ru(II) complex, as illustrated in Scheme 2, resulting in complex **2**. Complex **3** with two unconnected pyridine units was prepared as a reference material,¹⁰ which is similar to complex **2** (Scheme 2). Complexes **2** and **3** differ by the different azo-groups in the pyridine units, where in complex

Figure 1. Electronic absorption spectra in deaerated CH₃CN solution.

Figure 2. Cyclic voltammograms in deaerated CH₃CN solution ([Ru] = 1 mmol L⁻¹, 25.0 °C, 0.1 mol L⁻¹ TBAPF₆, scan rate 100 mV s⁻¹, sensibility 50 μA).

2 an amide (amd) group is present while complex **3** has an amine (amn) group.

Complexes **2** is very stable in air and exhibits great tolerance to the usual organic solvents for several hours. It was characterized using elemental analysis, IR, and ¹H and ¹³C NMR.

Electronic Absorption Spectra. The absorption spectra of complexes *cis*-[RuCl₂(bpy)₂], **2**, **3**, and [Ru(bpy)₃]²⁺ in CH₃CN solution are depicted in Figure 1. The absorption maxima and extinction coefficients relevant to this investigation are summarized in Table 1 and agree with the literature.^{10,22}

The absorption spectrum of **3** shows a band at 464 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 8119 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) with a shoulder around 431 nm, whereas the spectrum of **2** shows a band at 460 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 10247 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) with a shoulder around 498 nm.

Separate charge-transfer bands have been observed in a series of mixed-ligand complexes.^{6,23} The lowest energy

Figure 3. Electronic spectral changes resulting from the 440 nm photolysis of complex **3** (0.12 mmol L⁻¹) in deaerated CH₃CN solution.

absorptions usually correspond to promotion of an electron to the most easily reduced ligand. Figure 2 shows that, for [RuCl₂(bpy)₂], **2**, **3**, and [Ru(bpy)₃]²⁺, oxidations occur at +0.33, 0.81, 1.16, and 1.34, and reductions occur at +0.25, 0.73, 1.06, and 1.23 versus Ag/AgCl electrode, respectively. Thus, in **2**, the absorption at 460 nm is assigned to the MLCT processes involving the bpy ligand, and the absorption at 498 nm belongs to CT transitions from Ru *d*_π orbitals to the lowest π^* orbital of the 3Amdpy₂oxaNBE ligand. The differences in potential between the oxidations and reductions are related to the energy required to excite photochemically an electron from a metal *d*_π into a ligand π^* .^{14,24}

Figure 1 shows that attaching the 7-oxanorbornene molecule to the 3Amnpy ligand also has an influence on the position and relative intensity of the absorption band at 350 nm, which shifts to a longer wavelength and becomes weaker going from **2** to **3**. This spectroscopic behavior was observed earlier for [Ru(bpy)₂LL']²⁺ based complexes with chelating ligands.²⁵

Continuous Photolysis. The photolysis of complex **3** (0.12 mmol L⁻¹ in CH₃CN) with 440 nm light led to a decrease of the characteristic absorption band at 464 nm (Figure 3) and the appearance of a new band at 426 nm ($\epsilon_{\text{max}} = \text{ca. } 7600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). The spectral changes at 446 and 434 nm suggest the occurrence of successive photoreactions.

The MLCT absorption bands of the related solvento *cis*-[Ru(bpy)₂(pyridine)(CH₃CN)]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 9700 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) and *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 8700 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) complexes occur in the same spectral ranges observed for the photoproducts in the present case.²⁶ Thus, a possible explanation for the spectral changes would be a simple 3Amnpy photosolvation to form *cis*-[Ru-

(22) Fergusso, J. E.; Harris, G. M. *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1293–1296.

(23) (a) Rillema, D. P.; Allen, G.; Meyer, T. J.; Conrad, D. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1617–1622. (b) Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3335–3339.

(24) Yang, X. J.; Janiak, C.; Heinze, J.; Drepper, P. M.; Piotrowski, H.; Klufers, P. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 106–116.

(25) Root, M. J.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; Deutsch, E. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2731–2739.

(26) (a) Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 860–865. (b) Pinnick, D. V.; Durham, B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1440–1445.

(27) (a) Perrin, D. D. *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*; Butterworths: London, 1972. (b) Guven, A. *Int. J. Mol. Sci.* **2005**, *6*, 257–275.

Table 1. Electronic Transitions of Ru(II) Complexes in CH₃CN at Room Temperature^a

complex	λ , nm (ϵ , mol ⁻¹ L cm ⁻¹)			
	LC; $\pi \rightarrow \pi^*$	MLCT; $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$		LMCT; $\pi \rightarrow d_{\pi}$
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	238 (30000)	323 ^{sh} (6900)	420 (8035)	
	250 (25000)	345 (4500)	451 (9800)	
	286 (87000)			
[RuCl ₂ (bpy) ₂]	240 (23750)	375 (9703)	475 ^{sh} (5100)	524 (7887)
	294 (90000)			551 (9703)
complex 3	242 (31807)	328 (14768)	431 ^{sh} (7220)	464 (8119)
	292 (42055)			
complex 2	242 (40836)	342 (16367)	460 (10247)	498 (9762)
	292 (90000)			

^a sh = shoulder.**Table 2.** Photophysical Properties of Complexes **2** and **3** and Related Bipyridine Ru(II) Complexes

complex	solvent	λ	τ_{em} (ns)	ϕ_{em}	ΔE (abs – em)	$10^{-4} k_{\text{r}}$ (s ⁻¹)	$10^{-6} k_{\text{nr}}$ (s ⁻¹)	E_{a} (cm ⁻¹)
[RuCl ₂ (bpy) ₂]	CH ₃ CN	no luminescence						
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	CH ₃ CN	598	870	0.061	5400	7.1	1.08	850
complex 3	CH ₃ CN	no luminescence						
complex 2	CH ₃ CN	594	650	0.0015	5100	0.23	1.54	987
	H ₂ O	591	509	0.0012	6000	0.23	1.96	

(bpy)₂(3Amnp)(CH₃CN)]²⁺ and *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ in a stepwise fashion under continuous photolysis.

This pattern suggests that the 3Amnp labilization may result from the population of a dissociative excited state or an excited state with a relatively low barrier for dissociation. A likely candidate would be the mixed $d-\pi^*/d-d$ state. In addition, the 3Amnp ligand is a relatively weak-field ligand.²⁸ Therefore, it might be labile in metal complexes with low-energy MC excited states, as in the case of Ru(II) hexacoordinate complexes.²⁶

In contrast, complex **2** appears to be photochemically unreactive. No detectable UV–vis spectral changes could be observed after 2 h. The lack of photoreaction in solution for complex **2** is a consequence of the chelate ring of **1**, which contributes to the stability of the complex **2** under continuous light irradiation.

Luminescence Investigations. The emission maxima (λ_{max} , em), quantum yield (ϕ_{em}), and lifetimes (τ_{em}) measured for the photostable complex **2** and related complexes²⁸ are listed in Table 2 and Figures 4 and 5.

The emission band of complex **2** is broad and structureless, even in sucrose film, as illustrated in Figure 5. Figure 4 and Table 2 show that complex **2** exhibits a large Stokes shift similar to that observed for analogous complexes.²⁹

Whereas the emission spectra of complex **2** were independent of the excitation wavelength, between 260 and 550 nm, under the same circumstances the related complex **3** shows no luminescence.

These results indicate that the emission originates from the lowest excited state, which can be populated by either a direct optical excitation or an efficient internal conversion from higher charge transfer states.

A comparison between the absorption and the emission spectra of [Ru(bpy)₃]²⁺ and **2** is of interest here, since the same orbital will be involved in the absorption and emission of these complexes.

Figure 6 shows the absorption spectrum of [Ru(bpy)₃]²⁺ and the emission and excitation spectrum of **2**. The excitation spectrum of **2** measured by monitoring the emission at 590 nm matches perfectly the absorption spectrum of [Ru(bpy)₃]²⁺, indicating that the emission of **2** around 600 nm possesses an MLCT character from the bipyridine ligand.³⁰

It is interesting to note that replacing bpy by 3Amdpy₂-oxaNBE in the [Ru(bpy)₃]²⁺ causes a decrease in the emission lifetime; however, the Stokes shifts are unaffected (Tables 1 and 2).

As shown in Figure 7, the emission of complex **2** in CH₃CN increases in intensity upon lowering the temperature, and the emission quantum yield increased with decreasing temperature. At the lowest temperature studied (77 K), $\phi_{\text{em}} = 0.22$, while at room temperature is $\phi_{\text{em}} = 0.0015$.

Table 2 shows the lifetime decay for complex **2** in deaerated H₂O and CH₃CN solutions at room temperature. The τ_{em} versus T data could be fitted by eq $1/\tau_{\text{em}} = k' + A \exp(-E_{\text{a}}/RT)$ ^{28,31} with correlation coefficient of 0.975 (Figure 7, insert). The k_{r} , k_{nr} , and E_{a} values are summarized in Table 2. On the basis of the model proposed for [Ru(bpy)₃]²⁺ and developed by Crosby,³¹ the lowest-energy MLCT triplet is coupled to the ground state and to one higher-lying triplet state. Crosby³¹ suggested that emission occurs from a cluster

- (28) (a) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2444–2453. (b) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4803–4810. (c) Watts, R. J. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 834–842.
- (29) (a) Villegas, J. M.; Stoyanov, S. R.; Rillema, D. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6688–6694. (b) Tyson, D. S.; Luman, C. R.; Zhou, X. L.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4063–4071.

- (30) One of the reviewers made the following comment: “the interpretation of Figure 6, may be correct, but the presence of a [Ru(bpy)₃]²⁺ impurity participating in the emission can not be ruled out”. The reviewer argues “[Ru(bpy)₃]²⁺ compounds are very stable and favored, and tend to form as an impurity in the synthesis of [RuCl₂(bpy)₂]²⁺ from RuCl₃, even under careful stoichiometric control”. However, our deduction that the emission showed in Figure 6 is related to the presence of compound **2** in solution is maintained by analogy with both emission quantum yield and lifetime values that are smaller than those values found for [Ru(bpy)₃]²⁺ (see Table 2).
- (31) (a) Hager, G. D.; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7031–7037. (b) Hager, G. D.; Watts, R. J.; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7042–7048.

Figure 4. Absorption and emission spectra of complex **2** in CH_3CN .

Figure 5. Emission spectra of complex **2** in sucrose film (a), CH_3CN (b), and H_2O (c) at room temperature.

Figure 6. Normalized absorption spectrum of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (a) and normalized emission (b; $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) and excitation (c; $\lambda_{\text{em}} = 590$) spectra of complex **2** in CH_3CN .

of closely spaced levels ($\Delta E = 100 \text{ cm}^{-1}$), having similar but not identical properties. It is noteworthy that for complex **2** the access to this triplet state involves crossing a barrier of 987 cm^{-1} . According to previous works,³¹ the uppermost triplet state is assumed to be an MC state strongly coupled to the ground state.

Figure 7. Emission decrease of complex **2** when increasing the temperature (10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, and 50.0 °C) in CH_3CN . Insert: Arrhenius plot for τ data.

Though complex **2** is sufficiently photoinert at ambient temperature for exploitation as photosensitizer of photoredox and energy transfer processes, related complex **3** is photo-reactive, and the presence of nearby MC states is responsible for such photolability.

The emission lifetime is mainly determined by the rate constant of the nonradiative decay, k_{nr} , which decreases by a factor of 31 on going from bpy to 3Amdpy₂oxaNBE in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. This order reflects the decreasing $\text{Ru} \rightarrow \text{bpy} \pi$ -back-donation. Many factors can effectively contribute to the nonradiative deactivation of the MLCT excited state of **2**, such as the increasing mixing of $d_{\pi}(\text{Ru})$ and $\pi^*(\text{bpy})/\pi^*(3\text{Amdpy}_2\text{oxaNBE})$ orbitals. Also, the increased flexibility of the 3AmdpyoxaNBE ligand and the extensive delocalization within the Ru-(3Amdpy₂oxaNBE) chelate ring may provide efficient nonradiative deactivation pathways.

The lifetime in CH_3CN or H_2O solution suggested that complex **2** should be well suited for the investigation of photoinduced redox processes in large molecular assemblies.

Quenching Reactions. In order to understand the chemical properties of complex **2** in its excited state, the oxidative emission quenching by methylviologen (MV^{2+}) and $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ions were investigated.

These quenchers afford linear Stern–Volmer plots (ϕ_0/ϕ vs quencher concentration),³² indicating the bimolecular character of the quenching reactions. The bimolecular rate constants, k_q , were calculated from the slopes k_{SV}/τ_0 of the Stern–Volmer plots ($k_q = k_{\text{SV}}/\tau_0$; $\tau_0 = 509 \text{ ns}$). The values of k_q were lower than those controlled by diffusion (1.3×10^8 for MV^{2+} and $1.2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ for $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$), and lower than previously estimated for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($2.4 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ for MV^{2+}).³³

Laser Flash Photolysis Experiments. Figure 8 shows spectral and kinetic results for complex **2** in water after

(32) Bock, C. R.; Connor, J. A.; Gutierrez, A. R.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G.; Sullivan, B. P.; Nagle, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4815–4824.

(33) Mahon, C.; Reynolds, W. L. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1927–1928.

Figure 8. Transient difference spectra and kinetics for complex **2** in H_2O ($1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Upper: Difference spectra recorded 10 ns after 355 nm laser excitation. Lower: Decays recorded at 390 (a) and 480 (b) nm.

excitation with an 8 ns pulse at 355 nm. The kinetics was monitored at 390 and 480 nm, and the difference spectrum was recorded 10 ns after photoexcitation. The transient absorbance measurements of **2** ($27 \mu \text{ mol L}^{-1}$) led to strong transient bleaching between 350 and 480 nm. Although at 390 nm the transient exhibited a large ΔOD , for both wavelengths studied (390 and 480 nm), the initial bleach decayed to the original baseline. The ground-state repopulation could be fitted to simple exponential decay $k_{\text{obs}} = 5.3 \pm 0.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ at 390 nm and $8.3 \pm 0.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ at 480 nm. Studies of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complex have shown that the MLCT excited-state spectrum can be modeled in terms of $\{\text{M}^{\text{III}} \text{bpy}^{\bullet-}\}$ chromophore³⁴ with $\text{bpy}^{\bullet-}$ intraligand transitions providing a distinctive signature. Complex **2** (Figure 8) strongly resembles $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (the MLCT state of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), especially in the intense $\sim 390 \text{ nm}$ band. Thus, the expected MLCT character of the nanosecond excited state of complex **2** is supported by the nanosecond spectral data.

When such studies were performed in aqueous solutions equilibrated with MV^{2+} ($1.6\text{--}7.4 \text{ mmol L}^{-1}$), Figure 9, the magnitude of long-lived absorbance change measured at 390

Figure 9. Decays for complex **2** in H_2O ($1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) recorded at 390 nm in the absence (a) and presence (b) of MV^{2+} ; 7.4 mmol L^{-1} .

nm decreased from the one seen in the absence of quencher, resulting in $k_{\text{obs}} = 1.0 \pm 0.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Furthermore, Figure 9 also shows that the initial bleach evolved into a transient absorbance.

Theoretical Analysis. As the nature of the excited states that account for the photochemical properties of complex **2** depends on the character of the MOs involved in the excitations, a comprehensive description of the ground state MO composition of this complex is given. Bond distances and bond angles selected from the optimization of this molecule using two DFT/basis set combinations are listed in Table 3. For comparison, the X-ray results for 4-aminopyridine (4Amnpy) related complex structure are also listed.³⁵ The structure of **2** is presented in Figure 10. In general, the DFT procedures gave optimized structures where both $\text{Ru}-\text{N}(\text{bpy})$ and $\text{Ru}-\text{N}(\text{3Amdpy}_2\text{oxaNBE})$ distances agreed with the experimental data for the *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{4Amnpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ complex. Moreover, the asymmetrical carbonyl array justifies the multisignals in the IR and NMR spectra.

Complex **2** shows one bpy molecule, one pyridine ring N atom of the other bpy, one pyridine ring N atom of 3Amdpy₂-oxaNBE, and the Ru atom lying in the same plane. The other N-pyridine arm of 3Amdpy₂-oxaNBE is *trans*-positioned to a pyridine unit of a bpy localized in the *z* axis. The coordination around the central Ru atom is nearly octahedral. The two N-pyridine atoms of the 3Amdpy₂-oxaNBE form angles of ca. 172° with each one of the N-pyridine atoms of the bpy ligands that are *trans*-positioned.

Whereas the mean interatomic distances $\text{Ru}-\text{N}(\text{bpy})$ are not sensitive to the substitution of 4Amnpy for 3Amdpy₂-oxaNBE, the $\text{Ru}-\text{N}(\text{3Amdpy}_2\text{oxaNBE})$ distance based on the DFT calculation ($2.2 \text{ \AA}$) is somewhat longer than that found in *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{4Amnpy})_2]^{2+}$ based on the X-ray data ($2.12 \text{ \AA}$).³⁵ This may be attributed to the π -acceptor nature of the amide-substituted pyridine units in **1** increasing the π -electron competition. Furthermore, the angle $(\text{3Amdpy}_2\text{-oxaNBE})\text{N}-\text{Ru}-\text{N}(\text{3Amdpy}_2\text{oxaNBE})$, 96.5° , is larger than

(34) Creutz, C.; Chou, M.; Netzel, T. L.; Okumura, M.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1309–1319.

(35) Chun-Ying, D.; Zhong-Lin, L.; Xiao-Zeng, Y.; Mak, T. C. W. *J. Coord. Chem.* **1999**, *46*, 301–312.

Table 3. Optimized Bond Lengths and Bond Angles in the Electronic Ground State of Complex **2** and the Comparison with X-ray Data for Related Complex

		optimized geometry of complex 2	
	X-ray data of <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (4Amnpy) ₂](ClO) ₂ ^a	3-21G	LANL2DZ
Bond Lengths (in Å)			
Ru— ^{eq} N(bpy; <i>trans</i> Apy)	2.060(1)	2.091	2.093
Ru— ^{eq} N(bpy)	2.070(1)	2.112	2.107
Ru— ^{ax} N(mer bpy)	2.076(1)	2.100	2.085
Ru— ^{eq} N(mer bpy)	2.057(1)	2.107	2.102
Ru— ^{ax} N(Apy)	2.104(1)	2.177	2.208
Ru— ^{eq} N(Apy)	2.121(1)	2.198	2.177
C(py ring)—N(amine or amide; ax Apy)	1.367(1)	1.428	1.432
C(py ring)—N(amine or amide; eq Apy)	1.366(1)	1.425	1.425
C(amide)—N(amide; ax Apy)		1.385	1.391
C(amide)—N(amide; eq Apy)		1.372	1.389
Bond Angles (deg)			
N—Ru—N (eq bpy bite angle)	80.0(1)	78.4	78.3
N—Ru—N(mer bpy bite angle)	78.7(1)	78.0	78.6
N—Ru—N (ax/eq Apy's expected bite angle)	91.7(1)	97.4	96.5
^{eq} N(bpy)—Ru— ^{eq} N(bpy)	173.3(1)	175.9	175.8
^{ax} N(Apy)—Ru— ^{ax} N(bpy)	175.8(1)	170.7	173.4
^{eq} N(Apy)—Ru— ^{eq} N(bpy)	176.0(1)	171.1	172.0

^a Reference 34; eq = equatorial (one or two py N's on *xy* plane); ax = axial (py N on *z* axis); mer = meridional (two py N's on *yz* or *xz* plane); Apy = 3Amdpy unit in **1** or 4Amnpy.

Figure 10. Final molecular geometry of complex **2** optimized by using density functional theory (DFT).

the one found for N(bpy)—Ru—N(bpy), 78°, reflecting the large hole size of the 3Amdpy₂oxaNBE ligand.

The large bite ring could explain the reason why the two py rings of 3Amdpy₂oxaNBE are not in the same plane, contrary to the bpy molecule. This lack of symmetry is experimentally supported by the increasing absorption at ca. 350 nm, going from [Ru(bpy)₃]²⁺ to complex **2** (Table 1; Figure 1).

Molecular Orbital Analysis. The MO composition of complex **2** is given in Table 4. The LUMO and the two following empty MOs, LUMO + 1 and LUMO + 2, have 100% 3Amdpy₂oxaNBE π^* and more than 90% bpy π^* character, respectively. In the same way, instead of a single HOMO, there are three close-lying highest occupied orbitals, which give rise to degenerated orbitals in the related complex³⁶ [Ru(bpy)₃]²⁺. Those MOs are a combination of bpy π and ruthenium d orbitals, which have an antibonding

π interaction. Their energies are ~ 3 eV below the set of π^* orbitals of 3Amdpy₂oxaNBE and bpy ligands. Therefore, besides d—d (Ru) and MLCT (Ru $\rightarrow$ 3Amdpy₂oxaNBE) bands, we can also expect MLCT (Ru $\rightarrow$ bpy) and LLCT (3Amdpy₂oxaNBE $\rightarrow$ bpy) transitions.

In the previous section, the lowest energy absorptions bands of complex **2** at 498 (2.5 eV) and 460 (2.7 eV) nm were assigned as a contribution from both metal to ligand ($d_\pi \rightarrow$ 3Amdpy₂oxaNBE) and ($d_\pi \rightarrow$ bpy) charge-transfer MLCT transitions, respectively. This assignment was based on the high intensity of the band, its solvatochromism (H₂O, $\lambda_{\text{abs}} = 468$; CH₂Cl₂, $\lambda_{\text{abs}} = 503$ nm), ligand dependence of its position, and comparison with related complexes: see Table 2. According to the MO diagram (Table 4), the main transitions of the first and second absorption bands originate from the highest filled metal d_π orbitals to the π^* orbital of 3Amdpy₂oxaNBE (3.2 eV) and bpy (3.4 eV), respectively. Both assignments are in agreement with the CT character of these absorption bands.

The above results show that the two homologous complexes **2** and **3** undergo different primary photoprocesses upon irradiation into their lowest-energy absorption bands. Complex **3** loses 3Amnpy, and **2** shows a strong luminescence similar to the one found for [Ru(bpy)₃]²⁺, which is a remarkable photoprocess for a pyridine based complex. The occurrence of a 3Amnpy-loss reaction is expected, since a similar reaction has been observed for related Ru complexes, such as *cis*-[Ru(bpy)₂L₂] (L = py; and substituted pyridines).²⁶ For these complexes, the efficiency of the photoreaction appeared to depend on the substitution of pyridine and on the energy difference between the MLCT and MC states.²⁶ The photoreaction was therefore proposed to proceed from the lowest MC state, after surface crossing from the MLCT states.²⁶ This is associated with the chelating nature of the 3Amdpy₂oxaNBE ligand present in **2**. A similar

(36) Daul, C.; Baerends, E. V.; Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3538–3543.

Table 4. Characters, Energies, and Countour Plots of LUMOs and HOMOs of Complex **2** Calculated by DFT

Orbital	Orbital character	Energy (eV)	Contour plot
Lumo+2	93% $\pi^*(bpy)$	-7.4
Lumo+1	96% $\pi^*(bpy)$	-7.5
Lumo	100% $\pi^*(1)$	-7.7
Homo	82% $d_{xz}, d_{x^2-y^2}(Ru)$; 12% $\pi^*(bpy)$; 4% $\pi^*(1)$	-10.9
Homo-1	42% $d_{yz}(Ru)$; 17% $\pi^*(bpy)$; 9% $\pi^*(1)$	-11.0
Homo-2	45% $d_{x^2-y^2}(Ru)$; 23% $\pi(bpy)$	-11.0

mechanism may explain the photochemistry of **3**. Concerning complex **2**, the first absorption band shifts to shorter wavelengths, and the lowest excited state decreases in energy with respect to the relative MC states and approximates its energy to the $d_{\pi} \rightarrow bpy$ CT transition. As a result, complex **2** does not show a release of the 3Amdpy moiety, but it shows luminescence similar to the one found in $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

For the interpretation of these effects, we have to consider the character of the orbitals involved in the electronic transitions and the nature of the lowest excited states of these complexes. The emissive lowest-lying excited state in the $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ complex originates from electron excitation of the d_{π} antibonding orbital of the metal to the π^* -orbital of the bpy ligand. The thermally activated decay of the excited state of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ has been ascribed to a thermal population of a reactive d–d state.²⁸ Due to the coordination of the relative weak-field 3Amdpy ligand, the empty d-orbitals of the Ru–3Amdpy₂oxaNBE complex are expected to lie lower in energy than those of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. Therefore, the MC states are expected to occur at lower energy, thermally accessible from the lowest CT state, explaining the photo-

chemical activity of the bis(3Amdpy) complex. The temperature dependence of the excited-state lifetime may be better explained by deactivation through a close-lying higher charge transfer state.

Conclusions

The complex **2** ion constitutes a new class of emissive transition metal complex with long-lived excited states of a charge-transfer character. The oxidative quenching experiments show that this complex may be considered an electron-transfer sensitizer and/or catalyst in photochemical reductions and it could be used as a building block for the construction of photochemically active redox molecular devices.

Acknowledgment. The authors would like to acknowledge the financial support from FAPESP, CAPES, and CNPq. They are also indebted to Dr. Amando Siuiti Ito from FFCLRP-USP for supplying the equipment for fluorescence lifetime measurements and Angela Cristina Pregnotato Giampetro for reading this manuscript.

IC062478V

8.4. Anexo IV – Cópia do artigo submetido à revista **Journal of Physical Chemistry A**

INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; CAMILO, R. M.; SANTOS, E. D. A.; DANIEL, J. F. S.; SILVA, A. B. F.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS, R. M. Tuning of photochemical and photophysical properties of *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-aminopyridine)₂](PF₆)₂ and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-*bis*(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ complexes. variations of nonchromophoric ligands to modify photochemical reactivity. **Journal of Physical Chemistry A**, submetido.

Tuning of Photochemical and Photophysical Properties of *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-aminopyridine)₂](PF₆)₂ and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ Complexes. Variations of Nonchromophoric Ligands to Modify Photochemical Reactivity

Simone D. Inglez[§], Francisco C. A. Lima[§], Mariana R. Camilo[#], Juliana F. S. Daniel[#], Evania D. A. Santos[§], Albérico B. F. da Silva[§], Benedito S. Lima-Neto^{§,*}, Rose M. Carlos^{#,*}.

[§] *Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13650-970, São Carlos, SP, Brasil.*

[#] *Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.*

* Corresponding authors (benedito@iqsc.usp.br; rosem@dq.ufscar.br)

Abstract

The present work discusses the optimized molecular structures and frontier orbitals using DFT calculations and photobehavior of *cis*-[Ru(bpy)₂(L)_x](PF₆)₂ complexes where bpy is 2,2'-bipyridine and L is 3-aminopyridine (3Amnpy; complex **1**) or 5,6-*bis*(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene (3Amdpy₂oxaNBE; complex **2**). The latter L ligand presents two amide-substituted pyridines connected to a 7-oxanorbornene-monomer type that comes from a reaction of 3Amnpy and 5,6-*bis*-carboxylate-7-oxanorbornene monomer. The UV-vis spectra of the complexes in CH₃CN solution are dominated by intense ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) absorptions bands at $\lambda_{\text{max}} = 328, 430, 464 \text{ nm}$ for **1** and 348, 464, 498 nm for **2**. Photolysis of **1** leads to *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)(solvent)]²⁺ while complex **2** is photochemically unreactive. The irradiation wavelength (330 > 440 > 500 nm) and solvent (DMF > CH₃CN > CH₂Cl₂ ~ THF) influence the photolability of complex **1**. Formation of *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ was observed by ¹H-NMR when complex **1** was irradiated at 420 nm in CH₃CN. Both complexes **1** and **2** are emissive. The emission intensities are functions of L and temperature and spans in a range of approximately 20 orders of magnitude. The different photobehaviors between **1** and **2** can be explained by the influence of L in the Ru→bpy CT band energy. For **2**, the Ru→bpy excited state is the lowest in energy and the complex is luminescent and photosubstitution inert. For complex **1**, it is possible to move the Ru→bpy CT absorption band from a position comparable to the MC band system to one just below. The photosubstitution efficiency is small when the CT state is the lowest. When the MC state is the lowest in energy, it is reasonably large. These results are corroborated by TDDFT calculations which show the MC transitions at 328 nm (3.78 eV) for **1**. Thus, the modification in the pyridine substitution groups leads to the crucial difference in the primary photoprocesses between the two complexes.

Keywords: DFT, TDDFT, electronic properties, photophysical, photochemistry, metallomonomer, oxanorbornene, ruthenium complex.

1. Introduction

Previous studies in these laboratories demonstrated that visible light photolysis of complex **1**, *cis*-[Ru(bpy)₂(L)₂](PF₆)₂ where L = 3-aminopyridine (3Amnpy), in CH₃CN solution leads to ligand photosubstitution. The similar complex **2**, *cis*-[Ru(bpy)₂(L)](PF₆)₂ where L = 5,6-*bis*(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene (3Amdpy₂oxaNBE), displays photophysical properties with emission in the visible region ($\lambda_{\text{em}} = 600$; nm $\tau = 650$ ns). It undergoes electron transfer process using methylviologen (MV²⁺) as quenching¹. The complex **2** is a metallo-monomer complex type containing a cyclic olefin connected to the Ru(II)-bipyridine complex by two pyridine units (Scheme 1)¹. The bidentate ligand-monomer 3Amdpy₂oxaNBE comes from a reaction between 3Amnpy and 5,6-*bis*-carboxylate-7-oxanorbornene monomer¹.

In view of the different photobehavior and to gain further insights into the nonchromophoric ligand on the transition between the MLCT and MC states and its consequence to the photochemical and photochemical properties, this work presents a theoretical investigation of **1** and **2** based on DFT calculation in order to understand the difference in the primary photoprocess and characterization of the electronic transitions. Furthermore, investigations of photoreactivity of **1** in various media and irradiation wavelength were performed.

Understanding the consequences of such molecular perturbations is essential in design of chemical systems for such practical applications as the conversion of radiant energy to chemical potential energy².

2. Experimental Section

2.1. Materials and Procedures. Complexes **1** and **2** were prepared as previously described¹. All solvents used were HPLC grade. Optical spectra were recorded on a Varian model Cary 500 NIR spectrophotometer, using 1.00 cm path length quartz cells.

The NMR data were acquired using a Bruker DRX-400 Spectrometer. Samples were prepared under an inert atmosphere and analyzed at room temperature using CD₃CN. The chemical shifts (δ) are given with reference to tetramethylsilane (TMS).

Monochromatic irradiations at 330, 440 and 500 nm were generated either using a 200-W Xenon lamp in an Oriel model 68805 Universal Arc Lamp source selected with an appropriate interference filter (Oriel) or with a RMR-600 model Rayonet Photochemical reactor using RMR-4200 lamps. The experiments were carried out at room temperature in 1.00 cm path length 4 side quartz cells capped with a rubber septum. The magnetically stirred solutions ($\sim 10^{-5}$ - 10^{-2} mol L⁻¹ initial complex concentration) were deoxygenated with argon. Potassium (tris-oxalate)ferrate(III) was used in actinometry³. The progress of the photoreaction was monitored by either UV-Vis or ¹H NMR spectra.

Emission spectra at 25.0 °C and 77 K were recorded on an Aminco-Bowman model J4-8960A spectrofluorometer with high-pressure xenon lamp and an IP 28 type photomultiplier.

2.2. Computational Methods. The calculations were performed with the Gaussian 03 package⁴. The starting molecular geometries were obtained at the HF/3-21G level of theory. The final molecular geometry optimizations were performed with the Kohn-Sham density functional theory (DFT)⁵. The Becke three-parameter hybrid exchange-correlation function, (B3LYP⁶) was used with the pseudo-potential basis set LanL2DZ⁷. No symmetry condition was imposed. Vibrational frequencies were calculated from the analytic second derivatives to check the minimum on the potential energy surface. The natural bond orbital (NBO) calculation was performed using the NBO 3.0 program⁸, as implemented in Gaussian 03 package.

The fragments {Ru(bpy)₂}, {3Amnpy} and {3Amdpy₂oxaNBE} were used to analyze the metal-ligand interaction energies and the composition of the orbitals. The MOs are expanded in the converged molecular or atomic orbital of these fragments. The Mulliken population of a fragment orbital in a molecular orbital was used to denote the percentage of a fragment orbital character of that molecular orbital. The differences between one-electron energies of the appropriate virtual and occupied molecular orbitals were used as a first approximation to excitation energies.

Molecular orbital (MO) compositions and the overlap populations between molecular fragments were calculated using the AOMix program⁹. Atomic charges were calculated using the NBO analyses.

Time-dependent density functional theory (TDDFT) was used to calculate the energies and intensities of the electronic transitions^{10, 11}. The electronic transitions were transformed into simulated spectra using the Swizard program¹² and then, the Gaussian function with half-widths of 25,000 cm⁻¹.

3. Results and Discussion

3.3. Geometry Optimization. A general view of the structures for complexes **1** and **2** in CH₃CN medium are shown in Figure 1. Selected bond lengths and angles for the optimized geometry are given in Table 1. The X-ray data for [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ are also listed¹³.

Both complexes **1** and **2** have very similar geometrical rearrangements. Each complex exhibits the Ru(II) ion bound to two bipyridinyl ligands (bpy1 and bpy2) in *cis* configuration along with the L (3Amnpy or 3Amdpy₂oxaNBE) ligands. The bpy1 molecule (characterized by ^{eq}N1 and ^{eq}N7 pyridinic atoms), one pyridine N atom from the bpy2 (^{eq}N19), one pyridine N atom of L (^{eq}N31) and the Ru atom roughly lie in the equatorial plane. The other N-pyridine atom

(^{ax}N25) of L is *trans*-positioned to a pyridine unit of the bpy2 (^{ax}N13) localized in the axial axis. The complexes are characterized by a C₁ symmetry.

There is an satisfactory agreement on the theoretical data of the complexes **1** and **2** concerning the bond length of all N-pyridinic atoms to the central atom (Table 1). On the other hand, the largest difference among the complexes **1**, **2** and [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ concerns the bond lengths when changing one bpy ligand into [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ for a different L (3Amnpy or 3Amdpy₂oxaNBE). The experimental bond lengths of the bpy N atoms for the *tris*-bpy complex are rather short in relation to the complexes **1** and **2**. The bond lengths Ru-N(L), for L = 3Amdpy₂oxaNBE, and 3Amnpy, ~2.20 and ~2.16 Å respectively, are longer when compared to the Ru-N bond lengths observed for the bpy ligand, which is ~2.05 Å. This could be caused by diminished back bonding in complexes **1** and **2**.

The polyhedral coordination of the complexes corresponds to an octahedral arrangement of the ligands in the coordination sphere of the metal. For complex **2**, the polyhedron is slightly distorted with the *trans* ^{eq}N1(bpy1)-Ru-^{eq}N31(3Amdpy₂oxaNBE) angle of 171°, for instance.

While the coordinated bpy shows an N(bpy)-Ru-N(bpy) biting angle of 78 °C, in complexes **1** and **2** the N(L)-Ru-N(L) angle increased by 14-17 units. Moreover, the angle ^{eq}N31(L) -Ru-N25(L^{ax}) = 96.5° for complex **2** is larger than the one found for complex **1**, 92.6°, while the ^{eq}N1(bpy1) -Ru- (L) ^{eq}N31 angle decreases ~4.0°. The large bite ring could explain the reason the two-py rings of the 3Amdpy₂oxaNBE are not in the same plane, contrarily to the 3Amnpy molecule.

Additional information about binding in the complexes was obtained by NBO charge analyses and charges decomposition analysis (CDA) using the *AOMix* program.

Table 2 shows the NBO charges for both complexes **1** and **2**. The calculated charge distribution shows that Ru atoms carry similar positive charge while the N-pyridinic atoms (N1, N7, N13, N19, N25, N31) bound to the Ru(II) and the N-substituted (N37, N38, N47) atoms in

the L ligands are always negatively charged. The most negative charges are populated on the N-substituted atoms of each complex and those on complex **1** are the most negative among them (N37 and N38). Inspection of the NBO charges on the free ligands (bpy, 3Amnpy and 3Amdpy₂oxaNBE) shows that no noticeable global charge transfer occurs between pyridine units from bpy or L (3Amnpy or 3Amdpy₂oxaNBE) and the Ru(II) centre after L coordination, since the NBO charge values on the N-pyridinic atoms are similar in each case. In counterpart, the negative charge on the N-substituted atoms differ 0.15 - 0.17 units between the 3Amnpy and 3Amdpy₂oxaNBE. This probably occurs due to the greater electronegativity of O in relation to N. Then the electron density from the N37/N47 atoms migrates towards the amide-carbonyl moiety. The relative value of this transfer can indeed be deduced from the NBO orbital occupancies.

Table 3 shows the donation and back-donation charge transfer between different fragments for both complexes **1** and **2**. It is observed that, while the back-donation from {Ru^{II}(bpy)₂} to L is insignificant, the donation from L to {Ru^{II}(bpy)₂} involves 0.56 electrons. It is interesting to note the CDA between the fragments {Ru^{II}(bpy)₂(3Amdpy₂-)} and {(-oxaNBE)} suggesting that the oxaNBE moiety has a large contribution in the relative charge donation to {Ru^{II}(bpy)₂}.

3.2. Molecular Orbital Compositions. Further understanding of the nature of the coordination bonds and the electronic structure in the studied complexes can be provided by the analysis of the valence molecular orbital composition. The energies and composition of the frontier molecular orbitals of complexes **1** and **2** are given in Table 4. The molecular orbital frontier representations are depicted in Table 5.

As early observed¹, the highest occupied molecular orbital (HOMO) of complex **2** presents high percentage of Ru(II) non-bonding d-orbital in character (82%) and a contribution from the bipyridine π antibonding (12%). In the HOMO-1 and HOMO-2, the electron density is

more delocalized over both Ru metal center and ligands (bpy and 3Amdpy₂oxaNBE). The HOMO-3 and HOMO-4 are exclusively located on the 3Amdpy₂oxaNBE ligand. The lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of complex **2** is exclusively located on the 3Amdpy₂oxaNBE ligand whereas the bypyridine orbital predominate on the LUMO+1 and LUMO+2. The π^* orbitals of the bpy have large contribution on the LUMO+3 and LUMO+4. The HOMO-LUMO gap is 3.2 eV. Considering a correlation between this energy gap and the degree of charge delocalization (Table 3), it is deduced that the Ru-bpy covalent interaction involves charge-donation from the 3Amdpy₂oxaNBE ligand to the {Ru(bpy)₂} fragment¹⁴.

For complex **1**, the π^* orbitals of the bpy predominate on the LUMO, LUMO+1, LUMO+2 and LUMO+3 with a few Ru antinbonding participation. The presence of L defines differences among the HOMOs from **1** and **2**, where L dominates on HOMO-3 and HOMO-4 in **2**. It is observed predominant presence of Ru orbital in the HOMOs from **1**. Indeed, the Ru orbitals are present in all HOMOs and LUMOs of **1** depicted in the selected frontier orbitals, which is not the case for **2**. A large difference considering the analyses of the frontier orbitals from **1** and **2** is the LUMO+12 situated 6 eV above the HOMO. That orbital has a large Ru antibonding character (82%). For the HOMOs, in complex **1**, the orbitals HOMO-1 and HOMO-2 are basic from the Ru(II) nonbonding orbitals, while the HOMOs -2, -3 and -4 have a sizeable contribution from the 3Amnpy. The HOMO-LUMO gap is 3.4 eV, whereas the back-donating toward the 3Amnpy ligand in **1** is weak, as revealed by the charge donation analysis (Table 3). Similar values were observed in the case of L = 3Amdpy₂oxaNBE (complex **2**).

The 3Amdpy₂oxaNBE ligand decreases the oxidation potential of the metal complex to a less positive value compared to 3Amnpy and bpy derivative complexes ($E_{1/2}([Ru(bpy)_3]^{2+}) = +1.29$, $E_{1/2}(1) = +1.11$ and $E_{1/2}(2) = +0.77$ V vs Ag/AgCl in CH₃CN). This occurs in agreement with large Ru-L bond lengths in relation to Ru-bpy¹. Since the HOMO-LUMO gap energies are

unaffected by the different L, the net effect of L = 3Amdpy₂oxaNBE in **2** is to low the energy of the ³MLCT states. Compared to the parent complex **1**, this effect helps to decouple the ³MLCT from higher energy ³MC states, resulting in an emissive ³MLCT.

3.3. Theoretical and Experimental Electronic Spectrum Studies. The experimental and theoretical absorption spectra of complexes **1** and **2** are characterized by two rather strong bands (Figure 2). The relative position and intensities are dependent on the nonchromophoric ligands. According to the experimental data (Table 7), the lowest energy absorptions bands of complexes **1** and **2** in CH₃CN solution are red-shifted approximately 10-30 nm relative to those of their respective related complex.

When the oxaNBE monomer-group is present in the substituted pyridine ligand, an extended conjugation is observed (Table 6), lowering the transition energy while increasing the oscillator strength. Similar tendencies are observed for the oxidation of Ru(II) to Ru(III) (Table 7). The higher metal oxidation potential of the complex **1**, compared to that of **2**, reflects the stabilization of the +2 oxidation state by the 3Amnpy, the less σ donor ligand. Figure 3 points out that electron-withdrawing ligands decrease the electron density on the metal center for related series of complexes even further and lead to more positive potentials than the complexes with electron-donating ligands.

For complex **2**, the lowest energy calculated absorptions could be assigned as HOMO-2→LUMO+1 and HOMO-2→LUMO+1 electronic transition with an MLCT character (Table 6). There are four electronic transitions at higher energies that come from the electron excitation HOMO-1→LUMO+4, HOMO-2→LUMO+4, HOMO→LUMO+6 and HOMO→LUMO+7. The energy difference between these transitions, ~0.1 eV, is not significant although the difference in calculated intensity is large ($f = 0.015 - 0.038$).

In this context, for complex **2**, it is noteworthy that the calculated absorption at 342 nm (3.62 eV), which agrees with the experimental one, is originated from the highest filled Ru $d\pi$ orbitals to the π^* orbital of 3Amdpy₂oxaNBE. Furthermore, the calculations do not predict any MC transition in the region studied for complex **2** (up to LUMO+20). Such features correlate with the electrochemical behavior and structural features, as the photophysical and photochemical results noticed in the next section.

The calculated spectrum of the complex **1** presents four absorption transitions estimated at 2.71 (HOMO-1→LUMO), 2.80 (HOMO→LUMO+1), 3.61 (HOMO-1→LUMO+3) and 3.69 eV (HOMO→LUMO+5), (Table 6).

Apart from the MLCT transitions, the complex **1** possesses an MC transition at 3.78 eV, due to the HOMO→LUMO+12 transition. Because of the low intensity ($f = 0.0060$), this transition is obscured by the intense MLCT transition at 3.69 eV ($f = 0.0683$). The ground state calculation predicts 0.08 eV (600 cm⁻¹) the energy gap between the first MLCT state and the MC.

Substitution of bpy by 3Amdpy₂oxaNBE does not have any significant influence on the position of the highest MLCT absorption (~340 nm) of the {Ru^{II}(bpy)₂} moiety (Table 7), although the ϵ value increases significantly due to the contribution of the Ru→3Amdpy₂oxaNBE transition. In contrast, the 3Amnpy ligand shifts this band to 328 nm, which matches the MC transition as attributed by the simulated spectrum (328 nm). For a series of related [Ru(bpy)₂L_x]^{q+} complexes (Table 7), the experimental energy of this transition decreases in the order Cl(380) > 4Amnpy(348) > bpy(345) > 3Amdpy₂oxaNBE(342) > py(338) > 3Amnpy(328 nm).

Table 8 points out the lowest energy band for complexes **1** and **2** in different media. It is observed that the absorption bands are solvent sensitive in agreement with the MLCT assignments.

3.4. Photochemistry studies. As noted in an earlier paper¹, complex **2** is photochemically unreactive. The photolysis into the UV-visible absorption band of complex **1** causes an efficient photoreaction in CH₃CN, with a quantum yield of 0.26 at $\lambda_{\text{exc}} = 440$ nm, converting it into *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺. In order to better understand this photochemistry process, the changes in the UV-vis spectrum of a CH₃CN solution of complex **1**, during photolysis with 440 nm light ($I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein.s⁻¹), were analyzed (Figure 4a). It is noted a progressive depletion of the absorption band at 464 nm concomitantly with blue shifts to 440 nm (Figure 4b) and then to 428 nm (Figure 4c). This is suggestive of the formation of *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)(CH₃CN)]²⁺ complex ion ($\lambda_{\text{max}} = 440$ nm). A second coordination of the π acceptor CH₃CN ligand comes after, leaving a complex with much smaller extinction coefficient in relation to the complex **1**. The λ_{max} of the mono-solvent complex coincides with the irradiation wavelength. So, after 20 measurements, it is observed a depletion of the absorption of the first photoproduct species, due to secondary photolysis (Figure 4b-c). The new band profile is similar to that exhibited by *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ ion ($\lambda_{\text{max}} = 428$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 8700 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) in CH₃CN¹⁵. From these measurements, these reactions occur quite smoothly. Isosbestic points are preserved even at very high conversion. Due to secondary photolysis, the quantum yield for 3Amnpy photosubstitution at 440 nm was dependent of irradiation time up to at least 3% decomposition of complex **1**.

The presences of mono and *bis*-acetonitrile complexes during photolysis were confirmed through ¹H-NMR measurements. A CD₃CN solution of *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)₂]²⁺ was irradiated at room temperature with 420 nm light irradiation ($[\text{complex } \mathbf{1}] = 1,25 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-7}$ einstein.s⁻¹). The ¹H-NMR was taken at appropriate 30 min intervals (Figure 5). Simple intensity arguments tell that the peaks with shifts between 6.9 and 9.5 ppm are from the bipyridine and Amnpy protons¹⁶. During irradiation, it was observed decreases and increases of

signals which indicated photorelease of 3Amnpy for 2 hours. In particular, the signal at 9.0 ppm decreases and appears a new signal at 9.4 ppm. It indicates a change in the coordinated 3Amnpy signal by acetonitrile. The bipyridine proton signal at 9.0 ppm shifting to lower field indicates the change of the σ -donor nature of the *trans*-positionated ligand (3Amnpy by acetonitrile). It is interesting to note that the signal shift of the NH₂ group of the 3Amnpy at 4.42 for 4.52 ppm also indicates the 3Amnpy released. After irradiation, it is observed a well-resolved ¹H NMR spectrum such as the first spectrum of the no irradiated sample, assigned to *bis*-acetonitrile or *bis*-3Amnpy respectively. It differs from the spectrum of the sample irradiated for 30 minutes, depicting the presence of the assymetrical *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)(CH₃CN)]²⁺ complex ion in solution. The ¹H-NMR spectrum profile observed for the 2 hours irradiation sample was confirmed by the ¹H-NMR spectrum of the *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂](PF₆)₂ species synthesized thermally, in which the spectrum is equal to the last spectrum at Figure 5.

Thus, the photosubstitution of **1** involves loss of the monodentate 3Amnpy ligands according to:

Due to secondary photolysis at $\lambda_{irr} = 440$ nm, the initial quantum yields for reaction **1** as a function of irradiation wavelength and solvent were measured and the data are summarized in Table 8, Figure 6. Thermal reactions equivalent to Eq. 1 and 2 do not proceed to a measurable degree in solutions up to 10 hours in the solvents studied.

For the calculation of ϕ , monitoring wavelengths were used, where the ϵ value ratios between the starting complex **1** and solvent substituted products are large (Table 8).

The quantum yields for the photolysis in DMF, CH₂Cl₂ and THF solvents parallel the behavior in CH₃CN, although in each case the 330 nm photolysis leads to greater quantum yields (Table 8). It is relevant that this wavelength is close to the calculated λ_{max} of the lowest energy spin allowed MC absorption band (Table 6).

The quantum yield data in Table 8 involve two simultaneous variables: $\lambda_{\text{max}}(\text{CT})$ and λ_{irr} . Variation of λ_{irr} should not influence the quantum yields if deactivation from upper states to the lowest energy excited states were 100% efficient. However, it is clear from Table 8 that photosubstitution quantum yields are quite dependent on λ_{irr} for all of the solvents studied here. Also, the interconversion to a common state, presumably the lowest in energy, does not occur with 100% efficiency.

The visible absorption bands of the complex **1** in CH₂Cl₂ solution are shifted to lower energy by about 6 nm relative to aqueous solution (Table 8). Quantum yields for photosolvation are generally smaller. The latter result is not surprising given that changing the solvent medium should influence a variety of kinetics parameters, specially the nonradiative processes leading to the formation of ligand substitution products or to deactivation.

The significant decrease in ϕ and greater dependence on λ_{irr} suggest a change in the character of the lowest excited state from ³MC to ³MLCT. These results combined with absorption experiments and DFT calculations confirm that the lowest energy reactive excited state is a ³MC.

The tendency in the photochemical properties with the oxaNBE group substituent in complexes **1** and **2** parallels the changes in the photophysical properties found in the emission spectra.

3.5. Emission spectra. The emission spectra of **1**, **2** and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complexes at room temperature and 77 K in 4:1 EtOH/MeOH glasses are all characterized by a broad unstructured band. It is consisted of a well-defined vibrational progression with the energy difference between the two peaks ranging from 1182 to 1275 cm^{-1} close to that found for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 1262 cm^{-1} , $^3\text{MLCT}$ transition (Figure 7).

In sharp contrast with the photochemical results, substitution of bpy in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ by 3Amdpy₂oxaNBE shifts the MLCT emission maximum to 565 nm while the 3Amnpy ligand shifts this band to 590 nm. The energy of this transition decreases in the order 3Amdpy₂oxaNBE (564) > bpy (575) > 3Amnpy (590 nm). The excited state energy (0-0 energy) can be calculated according to the equation: $E^{0-0} = \nu_{\text{max}} + 1.29 \Delta\nu_{1/2}$ ¹⁷. Although proposed for a Gaussian band shape, this relationship provides a qualitative basis for comparing the spectra of closely analogous complexes. In each case, the ν_{max} and $\Delta\nu_{1/2}$, defined as full width at half of the maximum height, values are 17776, 17395, 16930 cm^{-1} and 1358, 858, 905 cm^{-1} , respectively. These data allow estimation of the respective excited state energies, E^{0-0} , as 19527, 18501, 18097 cm^{-1} according to the assumption of Gaussian band shape. The E^{0-0} found for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ is comparable to the literature value 17120 cm^{-1} ¹⁸. From these results, the $^3\text{MLCT}$ spectroscopic energy gap between the complexes **1** and **2** is 1043 cm^{-1} . The difference seems to be reasonable due to changes in the electronic density on the metal, resulting from attaching the oxaNBE group to the 3Amdpy ligand.

Upon excitation at 450 nm at room temperature, the position of the emission maximum of complex **2** does not change when compared to $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ emission (577 nm). Complex **1** exhibits an emission at 592 nm with intensity much lower than that of complex **2** (Figure 7).

The observation of a weaker MLCT luminescence at longer wavelength and the high sensitivity of ϕ to λ_{irr} suggest that complex **1** has moved from the reactive to unreactive category at room temperature although still showing some intermediate character (Table 8).

In the same way, going from 3Amnpy to 3Amdpy₂oxaNBE modifies the excited state order, where a reactive MC state is below or comparable in energy to the lowest MLCT state. These results are consistent with the observation of the extended π -conjugation over the 3Amdpy₂oxaNBE ligand. It increases the opportunity for electron delocalization at the triplet level. Such delocalization should lower the nuclear reorganization energy that accompanies nonradiative decay of the ³MLCT, stabilizing the triplet states.

A simple energy scheme illustrates the difference between the photochemical and photophysical properties of the complexes **1** and **2** (Scheme 2). For complex **1**, the energy gap between the MLCT state and the MC state is only 600 cm⁻¹. Thus, the MLCT state lies close to the MC state and it is reached by direct light excitation. Consequently, the intersystem crossing of the system will rapidly decay to the lower ³MLCT states, which is weakly emissive and will crossover preferentially to the ³MC state. The formation of the new 3Amdpy₂oxaNBE ligand displaces the ³MC states toward energy levels much higher than the ³MLCT state. Therefore, when **2** is irradiated in the MLCT band, the system rapidly decays to the lower ³MLCT state, increasing its population and the emission without photoreaction.

4. Conclusion

The theoretical and experimental results presented here demonstrated that the orbital nature of the lowest excited states changed when introducing the oxaNBE group in a pyridine ligand. The perturbations introduced by this change can be used to tune the photochemical and

photophysical properties of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{-substituted-py})]^{2+}$ complexes from reactive to unreactive complexes.

This shift is also related to the higher degree of electron delocalization in the $\{\text{Ru}^{\text{II}}(3\text{Amdpy}_2\text{oxaNBE})\}$ unit due to the more extended π conjugated system of the 3Amdpy₂oxaNBE ligand. Therefore, attaching the oxanorbornene unit to the 3Amnpy ligand seemed to be an effective way to prolong the MLCT ($\text{Ru} \rightarrow \text{bpy}$) triplet lifetime.

Scheme 1. Sketches of the considered ligand-monomer and complex **2**.

Scheme 2. Ground and excited state energy diagrams for complexes **1** and **2**.

Captions for Figures

Figure 1. Optimized molecular structures obtained from B3LYP/LanL2DZ level for complexes **1**, *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amnpy)₂](PF₆)₂, and **2**, *cis*-[Ru(bpy)₂(3Amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂.

Figure 2. Experimental (red line) and simulated from TDDFT (black line) absorption spectra of complexes **1** and **2** in CH₃CN.

Figure 3. Correlation between MLCT λ_{abs} and $E_{1/2}$ values for complexes **1**, **2** and related complexes in CH₃CN.

Figure 4. Changes in the absorption spectrum resulting from the continuous photolysis of complex **1** in CH₃CN using 440 nm light.

Figure 5. ¹H-NMR spectra of complex **1** in CD₃CN after photolysis using 420 nm light for 30 min irradiation cycles.

Figure 6. Changes in the absorption spectrum resulting from the continuous photolysis of complex **1** in various solvents and different λ_{irr} at 25.0 °C.

Figure 7. Emission spectra of [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (a), complex **2** (b) and complex **1** (c) complexes excited at 450 nm in EtOH-MeOH (4:1) at room temperature (RT) and 77 K.

Figure 1

Figure 2

Figure 3

Figure 4

Figure 5.

Figure 6

Figure 7

Table 1. Selected Bond Lengths and Bond Angles Obtained from Simulated 1 and 2 Complexes using B3LYP/LanL2DZ Level and X-Ray Data for [Ru(bpy)₃](PF₆)₂.

	1	2 ¹	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ ¹³
Bond lengths (in Å)			
Ru- ^{eq} N1(bpy1)	2.092	2.093	2.056
Ru- ^{eq} N7(bpy1)	2.107	2.107	
Ru- ^{ax} N13(bpy2)	2.092	2.085	
Ru- ^{eq} N19(bpy2)	2.107	2.102	
Ru- ^{ax} N25(L)	2.162	2.208	
Ru- ^{eq} N31(L)	2.162	2.177	
Bond angles (in deg)			
^{eq} N1(bpy1)-Ru- ^{eq} N7(bpy1)	78.4	78.3	78.6
^{ax} N13(bpy2)-Ru- ^{eq} N19(bpy2)	78.4	78.6	
^{ax} N25(L)-Ru- ^{eq} N31(L)	92.6	96.5	
^{eq} N1(bpy1)-Ru- ^{ax} N13(bpy2)	88.2	86.1	89.1
^{eq} N7(bpy1)-Ru- ^{ax} N13(L)	97.3	99.0	
^{eq} N1(bpy1)-Ru- ^{ax} N25(L)	89.6	90.9	
^{eq} N7(bpy1)-Ru- ^{ax} N25(L)	85.8	86.2	
^{eq} N19(bpy2)-Ru- ^{eq} N31(L)	85.8	85.9	
^{ax} N13(bpy2)-Ru- ^{eq} N31(L)	89.7	86.9	
^{eq} N7(bpy1)-Ru- ^{eq} N31(L)	98.3	97.5	
^{eq} N1(bpy1)-Ru- ^{eq} N31(L)	175.8	171.2	173.0
^{eq} N7(bpy1)-Ru- ^{eq} N19(bpy2)	174.1	175.7	
^{ax} N13(bpy2)-Ru- ^{ax} N25(L)	175.6	173.3	

L = 3Amnpy or 3Amdpy₂oxaNBE

Table 2. NBO Charge Analyses Calculated in B3LYP/LanL2DZ Level for Complexes 1, 2 and [Ru(bpy)₃](PF₆)₂.

Atom	Complex		Free ligand		
	1	2	bpy	3Amnpy	3Amdpy ₂ oxaNBE
Ru	+0.63	+0.63			
^{eq} N1(bpy1) ^a	-0.46	-0.48	-0.47		
^{eq} N7(bpy1) ^a	-0.48	-0.48	-0.47		
^{ax} N13(bpy2) ^a	-0.46	-0.46			
^{eq} N19(bpy2) ^a	-0.48	-0.48			
^{ax} N25(L) ^a	-0.48	-0.50		-0.48	-0.46
^{eq} N31(L) ^a	-0.48	-0.49			-0.48
N37(substituted) ^b	-0.83	-0.67		-0.85	-0.69
N38(substituted) ^b	-0.83				
N47(substituted) ^b		-0.70			-0.67

^a N-pyridinic atoms in the pyrine rings.

^b N-substituted atoms (amine in **1** or amide in **2**) in the position 3 of the L pyridine rings.

Table 3. Charge Decomposition Analyses (CDA) Calculated in B3LYP/LanL2DZ Level Between Fragments from 1 and 2.

Donation (a.u.)	Back-donation (a.u.)
{Ru ^{II} (bpy) ₂ -} and {-(3Amnpy) ₂ }	
0.558	0.058
{Ru ^{II} (bpy) ₂ -} and {-(3Amdpy ₂ oxaNBE)}	
0.566	0.066
{Ru ^{II} (bpy) ₂ (3Amdpy ₂ -)} and {(-oxaNBE)}	
0.335	0.087

Table 4. Molecular Orbital Characters and Energies for *cis*-[Ru(bpy)₂(L)_x](PF₆)₂ Complexes Obtained from B3LYP/LanL2DZ Level.

Orbital	Complex 1 (L = 3Amnpy)		Complex 2 (L = 3Amdpy ₂ oxaNBE) ¹	
	Character	Energy (eV)	Character	Energy (eV)
LUMO+12	82% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 7% bpy (π^*); 7% L (π^*)	-4.8	96% bpy (π^*) 2% Ru (d_z^2)	-5.1
LUMO+4	4% Ru (d_z^2); 75% bpy (π^*); 10% L (π^*)	-6.4	2% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 20% π^* (bpy); 72% L (π^*)	-6.6
LUMO+3	4% Ru($d_{x^2-y^2}$); 77% bpy(π^*); 18% L(π^*)	-6.5	31% bpy (π^*); 69% L (π^*)	-6.8
LUMO+2	2% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 98% bpy (π^*)	-6.6	3% Ru (d_z^2) 93% bpy (π^*)	-7.4
LUMO+1	7% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 97% bpy (π^*)	-7.4	2% Ru (d_z^2); 96% bpy (π^*)	-7.5
LUMO	3% Ru (d_z^2); 97% bpy (π^*)	-7.4	100% L (π^*)	-7.7
HOMO	86% Ru (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}); 4% bpy (π^*); 11% L (π)	-10.8	82% Ru (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}); 12% bpy (π^*); 4% L (π)	-10.9
HOMO-1	76% Ru (d_{xz}); 4% bpy (π^*) 16% L (π)	-10.8	42% Ru (d_{yz}); 17% bpy (π^*); 9% L (π)	-11.0
HOMO-2	25% Ru (d_{yz}); 2% bpy (π^*) as72% L (π)	-10.9	45% Ru ($d_{x^2-y^2}$); 23% bpy (π); 4% L (π^*)	-11.0
HOMO-3	35% Ru (d_{yz}); 62% L (π)	-11.1	100% L (π)	-11.5
HOMO-4	25% Ru (d_{xy}); 71% L (π)	-11.2	100% L (π)	-11.6

d_{xy} , d_{xz} and d_{yz} are Ru nonbonding orbitals; $d_{x^2-y^2}$ and d_z^2 are Ru antibonding orbitals.

Table 5. Countour Plots of Selected Frontier Molecular Orbitals Obtained from TDDFT Calculations for Complexes 1 and 2.

Orbital	Complex 1	Complex 2 ¹
LUMO+12
LUMO+2
LUMO+1
LUMO
HOMO
HOMO-1
Homo-2

Table 6. Experimental and Simulated (TDDFT) ¹MLCT Absorption Spectrum Data for Complexes 1 and 2.

Energy, eV (nm)		Oscillator strength <i>f</i>	Electronic Transition	Assignment
Experimental	Calculated			
Complex 1				
	2.48 (499)	0.0048	HOMO → LUMO (61%)	MLCT
2.67 (464)	2.71 (457)	0.0836	HOMO-1 → LUMO (34%)	MLCT
2.87 (431)	2.80 (442)	0.0351	HOMO → LUMO+1 (33%)	MLCT
	3.56 (348)	0.0323	HOMO-2 → LUMO+3 (48%)	LLCT
	3.61 (343)	0.0133	HOMO-1 → LUMO+3 (40%)	MLCT
3.78 (328)	3.69 (336)	0.0683	HOMO → LUMO+5 (50%)	MLCT
	3.78 (328)	0.0060	HOMO → LUMO+12 (40%)	MC
Complex 2				
	2.47 (500)	0.0020	HOMO → LUMO (76%)	MLCT
2.49 (498)	2.52 (491)	0.0039	HOMO → LUMO (74%)	MLCT
	2.61 (474)	0.0011	HOMO-1 → LUMO+1 (69%)	MLCT
2.69 (460)	2.87 (432)	0.1071	HOMO-2 → LUMO+1 (54%)	MLCT
	3.00 (412)	0.0501	HOMO-2 → LUMO+1 (24%)	MLCT
3.62 (342)	3.53 (351)	0.0298	HOMO-5 → LUMO (61%)	LLCT
	3.60 (344)	0.0154	HOMO-1 → LUMO+4 (34%)	MLCT
	3.62 (342)	0.0139	HOMO-2 → LUMO+4 (29%)	MLCT
	3.66 (338)	0.0380	HOMO → LUMO+6 (54%)	MLCT
	3.70 (335)	0.0290	HOMO → LUMO+7 (71%)	MLCT

Table 7. Electronic Absorption Spectra (λ ; ϵ) and Electrochemical ($E_{1/2}$) Data of Complexes **1, **2** and Related *cis*-Complexes in CH₃CN Solution.**

Complexes	λ , nm	$E_{1/2}$ (V)
	(ϵ , mol ⁻¹ Lcm ⁻¹)	vs Ag/AgCl
[Ru(bpy) ₂ (CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂ ¹⁵	426 (8,700)	+1.47
[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	345 (4,500)	+1.29
	451 (14,000)	
	420 (8,035)	
	338 (15,900)	+1.29
[Ru(bpy) ₂ (py) ₂](PF ₆) ₂ ¹⁵	460 (9,200)	
	328 (14,768)	+1.1
	464 (8,119)	
	430 (7,220)	
[Ru(bpy) ₂ (4Amnpy) ₂](PF ₆) ₂	348 (XXX)	+1.06
	490 (7,700)	
	454 (6,800)	
	342 (16,367)	+0.77
Complex 2 ¹	498 (9,762)	
	460 (10,247)	
	380 (9,400)	+0.30
	556 (9,400)	
[RuCl ₂ (bpy) ₂] ¹	506 (7,000)	+0.74
	350 (11,480)	
	505 (8,200)	+0.76
	358 (10,000)	

Table 8. Spectroscopy ($\lambda_{\max}$; $\epsilon_{\max}$) and Quantum Yield (ϕ) Data in Various Solvents.

Solvent	$\lambda_{\max}$, nm ($\epsilon_{\max}$, mol ⁻¹ Lcm ⁻¹)		ϕ values from photolysis of complex 1 at different λ_{irr}		
	Complex 1	Complex 2	330 nm	440 nm	500 nm
CH ₃ CN	464 (8.1)	498 (9.8)	0.18 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.07 ± 0.03
	430 (7.3)	464 (10.2)			
DMF	472 (9.5)	501 (8.9)	0.69 ± 0.06	0.13 ± 0.02	0.11 ± 0.02
	430 (7.6)	462 (9.8)			
CH ₂ Cl ₂	467 (8.0)	502 (9.9)	0.09 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.02
	430 (6.8)	455 (10.2)			
THF	467 (10.0)	510 (7.8)	0.09 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.01
	427 (8.5)	456 (9.3)			