UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Sínteses de monômeros derivatizados com 3-aminopiridina contendo complexos polipiridínicos de Ru(II) do tipo cis-[RuCl₂(α -diimina)] onde α -diimina: 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina e 5-Cl-1,10-fenantrolina.

Evania Danieli Andrade Santos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos

2009

Dedico

A Deus por simplesmente me dar a oportunidade de viver.

Aos meus pais Luiz Carlos e Aneri Lucia, e irmãos Evandro, Francieli, Danieli, Cesar,
Rodrigo e Gilvane.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto pela amizade, confiança e orientação durante o desenvolvimento do trabalho e a Profa. Dra. Rose Maria Carlos pela amizade.

A toda minha família, pelo respeito, admiração, amor e carinho.

Aos inesquecíveis professores do UNICS, Henrique e Ivan, os quais nos ensinaram a correr atrás de nossos sonhos mesmo que eles pareçam difíceis.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP e ao Grupo de Química Inorgânica e Analítica pelo apoio oferecido.

Aos amigos de laboratório em especial a Simone que me forneceu todo o suporte para que minha estada no laboratório fosse menos dificultosa e aos demais Camila, Gustavo, Mariana, Laís, Gabriela e Vanessa.

Aos meus amigos da república (Sabrina e Luigi (pelo companheirismo e amor fraterno) Sulamitha (pela coragem e incentivo), Daniel (mano do coração das horas tristes e alegres e dos momentos incansáveis nas madrugadas fora de cima dos livros), Laís (pela dedicação e paciência), Renata (pela amizade sincera), Janete e Andréia (por ter me inspirado a lutar pela vida sem pensar no pior e acreditar em Deus a cima de tudo), Tuani (por mais uma amizade nordestina).

Aos amigos do coração: Magão, Flávio, Jairo e Zé Luiz (pela paciência inesgotável).

As meninas da UFScar: Inara, Carol, Mariana (pela oportunidade de ampliar conhecimento).

Aos grandes amigos conterrâneos que aqui encontrei: Hercules e Lenilson. Ao pessoal da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação e da Vigilância que sempre foram cordiais e dispostos a ajudar.

À Capes pela bolsa concedida.

A todos que, direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida
passar.
É melhor tentar ainda em vão, que sentar-se fazendo nada até o
final.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me
esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade
viver.

RESUMO

Os monômeros ligantes 3amdpy₂oxaNBE (**1**), 3imdpyoxaNBE (**2**) e ácido âmico (**3**) foram sintetizados e caracterizado por análise elementar (CHN), infravermelho e RMN ¹H e ¹³C. A partir do monômero **1** sintetizou-se compostos partindo de complexos do tipo [RuCl₂(LL)], onde foi LL=bpy ³⁷ (complexo **4**), phen (complexo **6**) ou 5-Cl-phen (complexo **7**), e foram realizados estudos de fotoquímica e fotofísica.

Os complexos **6** e **7** apresentaram uma eficiente fotofísica e não apresentaram fotoquímica, enquanto os complexos semelhante [Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (**5**) e [Ru(phen)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (**8**) que possui a aminopiridina no lugar do monômero **1**, apresentaram fotoquímica.

Observou-se que as diferenças na rigidez dos ligantes phen e bpy podem causar diferentes propriedades fotoquímicas e fotofísicas em sistemas do tipo cis-[RuCl₂(α-diimina)]. Todos os complexos exibiram absorções na região de 350 nm e entre 420 a 500 nm. Sendo que **5** e **8** apresentaram fotoquímica e os complexos **6** e **7** apresentaram fotofísica. Estes foram estudados em diferentes solventes (DMF, CH₃CN, CH₂Cl₂, THF) e em diferentes comprimentos de onda de irradiação (340, 440 e 500 nm).

A emissão dos complexos **6** (580 nm) e **7** (582 nm) em acetonitrila é atribuída a uma MLCT (Ru→phen). Sendo observada a independência do λ_{irr}, mas existe dependência da emissão quando a temperatura é abaixada. Além disso, suas propriedades fotocatalíticas são demonstradas pela supressão oxidativa através de íons receptores do metilviologenio. Ainda deve-se levar em conta que, o anel quelante do monômero ligante **1** contribui ainda mais para a estabilização destes complexos, ao contrario, **5** e **8** possuem uma fotolabilização.

ABSTRACT

The monomer ligands 3amdpy₂oxaNBE (**1**), 3imdpyoxaNBE (**2**) and amic acid (**3**) were synthesized and characterized by elemental analysis (CHN), infrared and ¹H e ¹³C NMR. Since monomer **1**, it was synthesized complexes of type [RuCl₂(LL)], where LL=bpy ³⁷ (complex **4**), phen (complex **6**) or 5-Cl-phen (complexo **7**), with which photophysics and photochemical studies were performed.

The complexes **6** and **7** presented efficient photophysics and they do not presented photochemistry, while the similar complexes [Ru(bpy)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (**5**) and [Ru(phen)₂(3amnpy)₂](PF₆)₂ (**8**), which possess the aminopyridine in place of monomer **1**, presented photochemistry.

It was observed that the difference in the rigidity of the ligands phen and bpy may cause different photochemical and photophysical properties in systems of type cis-[RuCl₂(α-diimine)]. All complexes exhibited absorptions in region of 350 nm and between 420 and 500 nm, where **5** and **8** presented photochemistry and the complexes **6** and **7** presented photophysics. They were studied in different solvents (DMF, CH₃CN, CH₂Cl₂, THF) and in different irradiation wavelength (340, 440 e 500 nm).

The emission of the complexes **6** (580 nm) and **7** (582 nm) in acetonitrile is attributed to an MLCT (Ru→phen). It was observed independence of λ_{irr}, however there is dependence of emission when the temperature is lowered. Furthermore, their photocatalytic properties are demonstrated by oxidative quenching using methylviologen ion. One should consider that the chelating ring of monomer ligand **1** contributes even more to the stabilization of these complexes, unlike, **5** and **8** that possess photolabilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura geral das imidas cíclicas R= H; grupo alquila; grupo arila	2
Figura 2	Modelos de sínteses para interação entre complexos metálicos e macroligantes	5
Figura 3	Esquema de síntese do monômero 3amdpy ₂ oxaNBE (1): (a) hidrólise do anidrido 7-oxanorborneno, (b) reação com SOCl ₂ para obter as funções cloreto de acila (c) reação com a 3-aminopiridina para obter 3amdpy ₂ oxaNBE	30
Figura 4	Esquema de reação para obtenção do composto 2 através da reação entre 3-aminopiridina e 5,6-dicarboxílico-7-oxanorborneno em meio de ácido acético glacial.	31
Figura 5	Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm ⁻¹ a 500 cm ⁻¹ , dos ligantes 5,6-dicarboxílico-7-oxanorborneno (-), 3-aminopiridina (-), ácido âmico (-), 3amdpyoxaNBE (-), 3imdpyoxaNBE (-), em pastilhas de KBr (1:100).).	33
Figura 6	Esquema de síntese para obtenção dos complexos [Ru(bpy) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (complexo 4), [Ru(phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (complexo 6) e <i>cis</i> -[Ru(5-Cl-1,10-phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (complexo 7).	35
Figura 7	Esquema de síntese para obtenção dos complexos [Ru(LL) ₂ (3amdpy) ₂](PF ₆) ₂ (5 ³⁷ e 8)	36
Figura 8	Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm ⁻¹ , dos complexos <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (4) e <i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (3amdpy) ₂](PF ₆) ₂ (5) em pastilhas de KBr (1:100).	38
Figura 9	Espectro eletrônico de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm ⁻¹ , dos complexos <i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (6) e <i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (3-amdpy) ₂](PF ₆) ₂ (8) em pastilhas de KBr (1:100).).	39
Figura 10	Espectro eletrônico de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm ⁻¹ , dos complexos <i>cis</i> -[Ru(5Cl-phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (7) e <i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ (6) em pastilhas de KBr (1:100).).	40

Figura 11	Espectros eletrônicos de absorção na região de 300 a 800 nm para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 4 , 5 , 6 , 7 e 8 , em solução de CH_3CN .	42
Figura 12	Espectro eletrônico de absorção para o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em diferentes solventes.	45
Figura 13	Espectro eletrônico de absorção para o íon complexo 4 em diferentes solventes.	45
Figura 14	Espectro eletrônico de absorção para o íon complexo 5 em diferentes solventes.	46
Figura 15	Espectro eletrônico de absorção na região de 300 a 800 nm para o complexo (6) em H_2O , CH_3CN , DMF, CH_2Cl_2 , DMSO.	46
Figura 16	Espectro eletrônico de absorção na região de 300 a 800 nm para o complexo (7) em H_2O , CH_3CN , DMF, CH_2Cl_2 , DMSO.	47
Figura 17	Espectro eletrônico de absorção na região de 300 a 800 nm para o complexo (8) em H_2O , CH_3CN , DMF, CH_2Cl_2 , DMSO.	47
Figura 18	Voltamogramas dos complexos <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{+2}$ (6), <i>cis</i> - $[\text{Ru}(5\text{Cl-phen})_2(3\text{amdp}_2\text{oxaNBE})]^{+2}$ (7), <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{amnp}_2)]^{+2}$ (8) obtido em acetonitrila a $1.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ a temperatura ambiente.	48
Figura 19	Correlação entre a energia de redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.	51
Figura 20	Espectros de UV-Vis dos complexos 6 (A) e 7 (B) obtidos em acetonitrila após uma hora de irradiação com $\lambda_{\text{irr}} = 440 \text{ nm}$ numa concentração de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	52
Figura 21	Espectros de UV-Vis dos complexos 8 obtidos em diferentes solventes, DMF, CH_2Cl_2 e THF nos seguintes comprimentos de onda 330, 440 e 500 nm usando uma concentração do complexo em torno de $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	54
Figura 22	Espectros de emissão dos complexos 6 (A), 7 (B) e 8 (C) em diferentes solventes.	58

Figura 23	Espectros de emissão do complexo 6 em um vidro de 4:1 EtOH/MeOH à 77K.	59
Figura 24	Espectro de emissão do complexo 6 , em diferentes temperatura em solução de acetonitrila numa concentração de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	60
Figura 25	Decréscimo da intensidade de emissão do complexo 6 com adições de MV^{2+} ($0-3 \text{ mmol L}^{-1}$) em uma solução aquosa de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo (A) e. Gráfico de Stern-Volmer (B).	62
Figura 26	Decréscimo da intensidade de emissão do complexo 7 com adições de MV^{2+} ($0-3 \text{ mmol L}^{-1}$) em uma solução aquosa de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo (A) e Gráfico de Stern-Volmer (B).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Atribuições das principais bandas para os complexos 4, 5, 6, 7 e 8.	41
Tabela 2	Dados de absortividade molar e transições eletrônicas de LC, LMCT, e MLCT dos complexos em solução de CH ₃ CN	43
Tabela 3	Parâmetros eletroquímicos para os complexos	50
Tabela4	Rendimento quântico de fotoquímica para o complexo 8 em diferentes solventes e em diferentes comprimento de onda	56

LISTA DE ABREVIATURAS

ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization

Phen: fenantrolina

Amn: amino

Bpy: Bpiridina

OxaNBE: Oxanorborneno

MV²⁺: Metilviologênio

MLCT: Transferência de carga do metal para o ligante

LMCT: Transferência de carga do ligante para o metal

Imd: imida

PLC: Cromatografia Líquida Comparativa

Amd: amida

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - Química do Rutênio	1
1.2 - Ligantes polipiridínicos	2
1.3 - Alguns aspectos sobre complexos de metais de transição estruturalmente organizados como metalo-monômeros ou metalo-polímeros.	3
1.4 - Alguns aspectos sobre a metátese de olefinas	6
1.5 – Máquinas moleculares artificiais ^{19,20,30}	8
1.6 - Alguns aspectos sobre a natureza do estado excitado reativo dos complexos de metais de transição	9
2. PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA	11
3. OBJETIVOS	12
4. PARTE EXPERIMENTAL	13
4.1 - Reagentes e Sínteses	13
4.2 – Estruturas dos principais compostos utilizados.	14
4.3 – Sínteses.	15
4.3.1 - Síntese de 5,6- <i>bis</i> (3-amidopiridina)-7-oxanorborneno (composto 1; 3amdp ₂ oxaNBE) ³⁷ .	15
4.3.2 - Síntese do ligante 3-imida-5,6-(7-oxanorborneno)-piridina (3imdp ₂ oxaNBE).	16
4.3.3 - Síntese do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen) ₂].2H ₂ O ³⁸ .	17
4.3.4 - Síntese do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (5Cl-phen) ₂](PF ₆) ₂ ³⁸ .	17
4.3.5 - Síntese do <i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (3amnp ₂)](PF ₆).H ₂ O.	18
4.3.6 - Síntese de <i>cis</i> -[Ru(1,10-phen) ₂ (3amdp ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂	18
4.3.7 - Síntese do complexo <i>Cis</i> -[RuCl ₂ (5-Cl-1,10-phen) ₂](PF ₆) ₂ .	19
4.4 - Técnicas experimentais e equipamentos.	19
4.4.1 - Espectroscopia Eletrônica de absorção na região UV-Vísivel.	19
4.4.2 - Espectroscopia na região do Infravermelho.	20
4.4.3 – Eletroquímica.	20
4.4.4 – Espectrofotometria	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 - Sínteses dos ligantes 5,6- <i>bis</i> (3-amidopiridina)-7-oxanorborneno, 3-imida-5,6-(7-oxanorborneno)-piridina e ácido âmico.	29

5.1.1 - Obtenção do Ligante 3amdpy ₂ oxaNBE ^{37,46} .-----	29
5.1.2 - Obtenção dos monômeros-ligantes monodentado 3imdpyoxaNBE (composto 2) e ácido âmico (composto 3).-----	31
5.1.3 - Caracterização dos ligantes por espectroscopia na região do infravermelho ^{51,52} .-----	32
5.2 - Síntese dos complexos. -----	34
5.2.1 - <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bpy) ₂] (1), <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen) ₂] (2), <i>cis</i> -[Ru Cl ₂ (5Cl-phen) ₂] (3).-----	34
5.2.2 - Sínteses dos complexos <i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ , <i>cis</i> -[Ru(5Cl-phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)](PF ₆) ₂ .-----	34
5.3 - Caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho. -----	37
5.4 - Caracterização dos complexos por espectrofotometria de UV-vis.-----	43
5.5 - Investigações eletroquímicas dos complexos por voltametria cíclica. -----	49
5.6 - Fotólise dos complexos. -----	53
5.7 - Investigação das propriedades luminescentes dos complexos.-----	57
5.7.1 - Influência da temperatura. -----	60
5.7.2 - Cálculo do potencial no estado excitado do complexo 6 e 7. -----	61
5.8 - Supressão de luminescência com MV ²⁺ . -----	62
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS -----	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	66

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Química do Rutênio

Quanto as suas propriedades periódicas, pode-se dizer que o Ru está localizado na segunda série dos metais de transição pertencendo ao grupo do Ferro. (8 ou 8b). É um metal de transição, pouco abundante, encontrado normalmente em minas de platina, estando comercialmente disponível em várias formas, sendo o $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ os mais usados para síntese de complexos. Apresenta configuração eletrônica de estado fundamental $5s^1 4d^7$ e destaca-se como um elemento de características particulares, especialmente em baixos estados de oxidação (-II) a (+III) ¹. Essa variedade de estado de oxidação, principalmente (+II) e (+III), confere ao rutênio uma química muito diversificada em que ocorre a fácil conversão entre as configurações eletrônicas d^6 e d^5 , estabilizando compostos penta e hexacoordenados. Os complexos de Ru(II) e Ru(III) apresentam geralmente número de coordenação seis, baixo spin e geometria octaédrica ¹.

Os íons de Ru(II) e Ru(III) são facilmente interconversíveis, pois o elétron não é transferido para o orbital anti-ligante ². O fato dos íons complexos de Ru(II) não modificarem sua esfera de coordenação quando oxidados ao estado trivalente favorece os estudos da reatividade dos ligantes em função do estado excitado do centro metálico². Sendo assim, o par Ru(II) - Ru(III) é um excelente modelo para estudos dos efeitos das interações sigma e/ou pi sobre as propriedades dos ligantes.

De função biológica desconhecida, o rutênio possui, contudo, propriedades relevantes a nível industrial, sendo principalmente utilizado como catalisadores em inúmeros processos químicos e como componente de diversos materiais eletrônicos.

1.2 - Ligantes polipiridínicos

Os compostos N-heterocíclicos possuem orbitais $p-\pi$ antiligantes vazios e um par de elétrons que pode formar ligações σ fortes. Em função destas características, estes ligantes tornam-se adequados à retrodoação (ácidos π), funcionando como bases de Lewis (bases σ), possibilitando a ligação σ e recebendo elétrons do metal através do orbital $p-\pi$ anti-ligante vazio¹.

As imidas cíclicas são compostos obtidos por sínteses orgânicas e resultantes da reação entre ácidos dicarboxílicos e amônia, com consequente liberação de água⁴. A Figura 1 apresenta a estrutura geral das imidas cíclicas ($-\text{CO}-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$), onde R pode ser um átomo de hidrogênio, grupo alquila ou arila, sendo a maioria destes compostos constituído por um sistema cíclico com menos de 7 átomos de carbono⁵.

Figura 1 - Estrutura geral das imidas cíclicas R= H; grupo alquila; grupo arila.

As imidas cíclicas são compostos de natureza hidrofóbica, sendo solúveis, principalmente em acetona e dimetilsulfóxido^{4,5}. Como os estudos sobre sua estabilidade são raros, não se conhece uma condição geral de estabilidade para todo o grupo das imidas cíclicas.

Diversos métodos sintéticos utilizados para a obtenção de imidas cíclicas estão descritos há longa data^{4,5,6} (HARGREAVES et al., 1970) e são, ainda utilizados, eventualmente com pequenas modificações. As vias de síntese dessas moléculas podem ser encontradas na revisão de HARGREAVES et al. (1970)^{6,7} e de CECHINEL FILHO et al., (2003).

1.3 - Alguns aspectos sobre complexos de metais de transição estruturalmente organizados como metalo-monômeros ou metalo-polímeros.

A presença de metais nas macromoléculas pode ser benéfica para muitas aplicações dadas à versatilidade destes quanto à reatividade química, bem como suas propriedades óticas, magnéticas e eletroquímicas⁸. Metalo-proteínas e metalo-enzimas são exemplos de como complexos metálicos em ambientes poliméricos bem definidos podem apresentar funções como materiais reativos ou promotores químicos, seja individualmente ou em conjunto⁹.

Dentro da reatividade de macromoléculas sintéticas, pode-se exemplificar catalisadores suportados¹⁰, sensores¹¹, filmes luminescentes ou dispositivos eletrônicos¹².

Uma vez que ligações variam de lábil para inerte, e que uma grande variedade de geometrias em complexos podem ser obtidas, íons metálicos podem servir para arquitetar diferentes estruturas materiais^{9,12,13,14}. Assim, um polímero contendo um metal pode oferecer características fascinantes ao se comportar como material foto- ou eletro-sensível que opera por mecanismos reversíveis ou irreversíveis¹². Materiais contendo metais lábeis, tais como

complexos de Fe(II), Zn(II), ou Co(II) de *tris*(bipiridina), difíceis até de serem caracterizados dado suas sensibilidades a reagentes, calor, e a outros tipos de estímulos, podem ser úteis para certas aplicações, se devidamente confinados em matrizes poliméricas⁹⁻¹⁴. O uso de complexos metálicos em matrizes poliméricas empregadas em catálise requer também metais lábeis quanto a reações de substituição⁹⁻¹⁴. Metais inertes por outro lado, podem propiciar integridade e durabilidade¹⁴. Em sistemas Ru- α -diiminas observam-se várias opções de sínteses controladas de complexos heterolépticos com ligantes poliméricos, os quais são importantes em eletroquímica e em ótica, e também podem atuar como padrões em análises cromatográficas⁹⁻¹⁴.

As propriedades dos polímeros são determinadas pelo peso molecular e conformação geométrica^{13,14}. As características dos complexos metálicos são influenciadas por seu conjunto de ligantes^{14,15}. Considerando estes aspectos, muitos pesquisadores têm explorado a síntese de complexos metálicos com macroligantes, os quais apresentam as características dos complexos metálicos e dos polímeros⁹⁻¹⁵. Assim, um dos desafios em sínteses de macromoléculas está em elaborar moléculas complexas via uma rota conveniente e que apresentem funcionalidades de forma controlada^{13,15}.

Muitos esforços têm sido dirigidos para o desenvolvimento de metalo-iniciadores contendo o metal com o macroligante (Figura 1). Entretanto, ainda se fazem necessárias que novas metodologias sejam estabelecidas para o preparo de ligantes funcionalizados e para a ligação destes a metais^{13,15-20}, bem como testar suas viabilidades como iniciadores para polimerização. Assim, uma vez sintetizados os metalo-monômeros, estes devem ser compatíveis para polimerização. A importância tem sido reservada ao grau que se obtém o peso molecular e o controle da geometria, estendendo os conceitos de polimerização convencional para controlada ou também polimerização do tipo *living*.

A presença do complexo metálico não deve afetar a química de polimerização, e o complexo não deve se decompor durante o processo. Os íons complexos $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$ onde LL é 2,2'-bipiridina ou phen, tem sido compatível para tais propósitos^{21,22,23}.

A Figura 1 exemplifica duas formas de obtenção de um metalopolímero²⁴:

- 1 - no polímero já sintetizado, coordena-se o complexo metálico;
- 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^{24 25}. Entretanto, ainda se faz necessário que novas metodologias sejam estabelecidas para o preparo de ligantes funcionalizados tais como monômeros funcionalizados²⁶ 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 interação entre complexos metálicos e macroligantes²⁴.

1.4 - Alguns aspectos sobre a metátese de olefinas

A química de metátese tem ganhado destaque na comunidade brasileira dada a diversidade de aplicação tanto na indústria quanto em laboratórios de pesquisa em sínteses orgânicas e na química de compostos contendo insaturações e grupos funcionais²⁹. 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 moléculas²⁷.

Dentre os diferentes tipos de metases de olefina²⁹, a reação 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, respectivamente²⁸⁻²⁹.

O mecanismo de reação é muito simples e pode ser ilustrado para a reação via ROMP, a qual possibilita a obtenção de polímeros com retenção da insaturação olefínica (Esquema 2)²⁸⁻²⁹. O processo se inicia pela coordenação da olefina ao complexo metalo-carbeno, onde a unidade metalo-carbeno mimetiza uma das olefinas na reação 1²⁸⁻²⁹. Ocorre a formação de um intermediário ciclometalobutano o qual por sua vez tem uma das ligações metal-carbono rompida. Nesta etapa, é recuperando o complexo metalo-carbeno. Caso a olefina não seja cíclica, a reação estaria completa, em acordo com a formação de uma nova olefina e um novo

complexo metalo-carbeno que estaria pronto para reagir com mais uma olefina. Como a olefina na ilustração é cíclica, o átomo de carbono da unidade carbeno está ligado a uma unidade monomérica a qual propicia a propagação da cadeia polimérica na presença de mais monômero através da mesma sequência de reações. Isto continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalo-carbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (*living polymerization*).

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

Uma etapa importante é a velocidade de coordenação da olefina ao metalo-carbeno²⁸. Nesta etapa ocorre a ativação da ligação dupla carbono-carbono, desde que a reação não seja dificultada por reações paralelas entre o metal e os grupos funcionais do substrato ou que estejam no meio²⁸. Portanto, para se obter maior eficiência em reações, o processo via metátese deve ser catalisado por complexos que não tenham afinidade química com grupos funcionais tipicamente orgânicos tais como álcoois, carboxilatos, tióis, amidas, cetonas, aldeídos, etc. Com ausência de reações paralelas, pode-se obter polímeros ramificados com propriedades químicas desejáveis e em grande escala. Assim, a atividade catalítica, as características dos produtos e as condições de reações são determinadas pelo tipo do metal de

transição e a combinação com os mais variados tipos de ligantes (óxidos, haletos, fosfinas, alquilas e outros)²⁷⁻²⁹. É de grande importância que os catalisadores continuem ativos no fim da reação, podendo então ser usados em um novo ciclo de reação.

Catalisadores formados por metais do Grupo da Platina, em particular o rutênio²⁷⁻²⁹, têm apresentado reatividade e seletividade superiores aos catalisadores derivados de titânio, tungstênio e molibdênio. São tolerantes a muitos grupos funcionais caracterizados como bases duras. Isto amplia o número de substratos que podem ser usados, bem como a reatividade em solventes orgânicos²⁷⁻²⁹. Catalisadores de Ru(II) têm demonstrado melhor estabilidade ao ar e umidade, tais como os denominados catalisadores de Grubbs $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{carbeno N-heterocíclico})(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})]$ ²⁸.

1.5 – Máquinas moleculares artificiais^{19,20,30}

A miniaturização dos componentes usados na construção de dispositivos eletrônicos está se tornando um dos objetivos tecnológicos mais relevantes. Em muitos casos, os dispositivos eletrônicos miniaturizados propostos consistem de componentes moleculares capazes de realizarem operações lógicas, formando um sistema supramolecular. Os blocos construtores dos dispositivos supramoleculares geralmente realizam ações como absorção e/ou emissão de luz, transferência de energia e/ou elétrons, isomerização e/ou outras reatividades químicas. Um dos pontos mais importantes nestas pesquisas é identificar e construir caminhos moleculares nos quais as subunidades fotoativas/redox possam ser conectadas de forma a promover um fluxo de elétrons ou energia seguindo um mesmo eixo molecular.

Neste contexto, as subunidades devem preencher uma série de requisitos, incluindo sínteses que sejam acessíveis, estabilidade tanto térmica como fotoquímica e boa condutividade eletrônica.

Uma classe particularmente interessante de cromóforos para incorporação em polímeros é o íon $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^{31,32} e seus derivados. Devido a sua estabilidade fotoquímica em meio orgânico ou em água, luminescência intensa na região do visível e a capacidade de atuar tanto como um bom redutor bem como bom oxidante no estado fundamental ou no estado excitado, esta molécula tem sido extensivamente investigada como componente coletor de luz em dispositivos moleculares, também como em fotocatalise e sondas biológicas³³.

Para estas aplicações, os sistemas binucleares e polinucleares contendo os complexos de Ru(II)-diimina são construídos tipicamente por sínteses por etapas, as quais podem consumir tempo e desperdiçar reagentes. Por outro lado, a reação de ROMP de monômeros contendo Ru(II)-polipiridinas pode resultar em uma geração mais direta de polímeros multicromofóricos e copolímeros em bloco em uma *living fashion* (de modo vivo), com massa molecular controlado e bom índice de polidispersidade.

1.6 - 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 fotofísicos³⁴.

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^{35,36}.

O estado fundamental e os estados excitados podem ser discutidos em termos dos orbitais d (t_{2g} e e_g) do íon metálico e dos orbitais π -ligante e π^* -antiligante do sistema aromático do ligante.

A excitação de um elétron ($(t_{2g})^6$) pode levar a quatro possíveis tipos de transições eletrônicas ($d-d^*$, $d-\pi^*$, $\pi-d^*$, $\pi-\pi^*$, singlete e triplete.). A promoção de um elétron do orbital t_{2g} para e_g estão confinadas no metal e são chamadas de d-d ou centradas no metal apresentando banda de absorção de baixa intensidade ($\epsilon \sim 100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ou proibidas por Laporte.

As reações do tipo fotoredox são promovidas pela excitação na banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT) ou ligante-metal (LMCT) e apresentam absorções significativas na região do visível ($\epsilon \sim 20000\text{--}25000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

As transições interna do ligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ possuem altos valores de absortividade e é semelhante às transições observadas nos ligantes insaturados não coordenados, $L\pi \rightarrow L\pi^*$.

2. PROPOSTA DE TRABALHO E JUSTIFICATIVA

Os sistemas macromoleculares que contém complexos de metais de transição inseridos em suas estruturas podem apresentar versatilidades quanto a produzirem estados excitados que possam ser usados para o transporte de elétrons e energia. Os complexos de Ru(II) contendo ligantes como 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina apresentam propriedades luminescentes³⁷.

Por isso, há a necessidade de ampliar e diversificar o número de ligantes conectados a anéis olefínicos e explorar complexos de Ru(II) com fenantrolina e biperidina para efeitos de comparação, pois este ultimo já é estudado na literatura³⁷.

O íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ contém níveis eletrônicos de baixa energia que são dependentes do ligante, por isso a preparação e caracterização de novos complexo polipiridínicos de Ru(II) tem motivado as pesquisas devido principalmente à sua forte absorção no visível, alta estabilidade térmica e fotoquímica e comportamento redox³⁸. Esses estudos têm como interesse avaliar os efeitos da estrutura dos ligantes sobre as propriedades de transferência de elétrons dos complexos formados, o que tem promovido o desenvolvimento da química metalo-supramolecular. Desse modo, nosso grupo de pesquisa iniciou estudos para se desenvolver macromoléculas (metalopolímeros) apresentando $[\text{Ru}(\text{LL})_2\text{L}]$ onde LL pode ser phen ou bpy, como entidade doadora de elétrons.

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

Uma vez de posse dos ligantes do tipo monômero, será realizada a reação com o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\alpha\text{-diimina})_2]$, para obter os metalomonômeros. Dos produtos obtidos, realizarão estudos térmicos, fotoquímicos e fotofísicos.

3. OBJETIVOS

1 - Sínteses de novos ligantes que contenham uma olefina cíclica para a polimerização via ROMP e que contenham no mínimo um N-heterocíclico para a coordenação do complexo metálico.

2 - Sínteses de metálo-complexos com derivados de Ru(II)-fenantrolina.

3 - Sintetizar e estudar complexos (phen e 5-Cl-phen de Ru(II) coordenados a um ligante que apresentem uma olefina cíclica que possa sofrer reações de polimerização via metátese, e que os complexos obtidos apresentem interessantes características fotofísicas, similares aos complexos polipiridinícos de Ru(II) já conhecidos na literatura.

4 - Estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos complexos de Ru(II) obtidos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Reagentes e Sínteses

Argônio

O argônio utilizado nas sínteses foi de procedência White Martins, fez-se passagem em solução redutora de Cr^{2+} .

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), 1,10-fenantrolina (phen), 5-Cl-1,10-fenantrolina (5Cl-phen) cloreto de lítio (LiCl), hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio (NH_4PF_6) adquirido da Aldrich;

Hexafluorofosfato de tetrabutylamônia (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 Tédia;

Tolueno adquirido da Aldrich; foi seco em NaSO_4 (seco em estufa a vácuo á 120°C por 3 horas), após filtrado adicionou-se sódio metálico, após 12 horas foi destilado por coluna de fracionamento e armazenado em frasco âmbar.

4.2 – Estruturas dos principais compostos utilizados.

(3-Amnpy)

(5-Cl-phen)

(phen)

(exoNBE)

(MV²⁺)

4.3 – Sínteses.

4.3.1 - Síntese de 5,6-bis(3-amidopiridina)-7-oxanorborneno (composto 1; 3amdpy₂oxaNBE)³⁷.

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 securo. Em seguida, o monômero na forma de ácido carboxílico foi suspenso em 5,0 mL de diclorometano e, então, adicionou-se SOCl₂ redistilado (1,0 mL; 13,8 mmol). A mistura homogênea resultante foi agitada por 2 horas em refluxo e depois evaporada até a securo, 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 C₁₈H₁₆O₃N₄.3H₂O: C: 55,07; H: 5,64; N: 14,33%.

Determinada: C: 56,06; H: 5,53; N: 14,52%.

4.3.2 - Síntese do ligante 3-imida-5,6-(7-oxanorborneno)-piridina (3imdpyoxaNBE).

Em um balão de fundo redondo de capacidade de 250 mL adicionou-se 150 mL de ácido acético glacial, adicionou-se 2 g (12,20 mmol) de exoNBE, e 1,147 g (12,20 mmol) de 3apy. A solução foi refluxada por 2 horas a 110 °C sob agitação constante, utilizando-se banho de óleo de silicone, após alguns minutos de reação a solução passou de rosa para marrom. Ao término das 2 horas resfriou-se a temperatura ambiente e adicionou-se cerca de 20 mL de água gelada, em seguida fez-se 3 extrações de 30 mL com tolueno. Adicionou-se a fase orgânica sulfato de magnésio para eliminar resquícios de água. Utilizou-se a PLC para verificar se a fase orgânica continha o produto da reação, assim como na fase aquosa para finalizar as extrações. Evaporou-se a solução orgânica até a secura.

Utilizou-se cromatografia em camada delgada (CCD) usando-se Al_2O_3 (alumina) e ou $\text{SiO}_2\text{X.H}_2\text{O}$ na verificação da pureza do composto e também para determinar o solvente apropriado. Com a mistura de solventes na razão 9:1 acetato de etila:etanol, conseguiu-se a melhor separação dos produtos, sendo também utilizada para monitoramento da mistura da reação. O líquido obtido foi evaporado e seco a vácuo o composto de cor laranja foi seco em dessecador. Análise elementar para $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Calculada: C: 59,52 H: 5,341, N: 10,67%. Determinada: C: 59,15; H: 5,320; N: 11,10 %.

4.3.3 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(phen)₂].2H₂O³⁸.

Em um balão de fundo redondo de capacidade de 25 ml contendo aproximadamente 15 mL de dimetilformamida desaerada foram dissolvidos 300 mg (1,147 mmol) de RuCl₃.3H₂O a esta solução adicionaram-se um excesso de 430 mg (2,295 mmol) de 1,10-fenantrolina e 324 mg (7,76 mmol) de cloreto de lítio (LiCl), a mistura reacional de coloração roxa foi deixada sob agitação constante em refluxo por 8 horas em atmosfera de argônio. Depois de resfriar a solução à temperatura ambiente, e ainda sob atmosfera de argônio adicionaram-se 150 mL de acetona gelada, e a solução foi mantida a 0 °C por 12 horas. O precipitado violeta escuro foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada gelada e éter etílico gelado e secado a vácuo. O rendimento da reação é superior a 60%. Análise elementar para RuC₂₄H₁₆N₄Cl₂.1H₂O. Calculada: C: 52,37 H: 3,00, N: 10,76%. Determinada: C: 52,76; H: 3,45; N: 10,70 %.

4.3.4 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(5-Cl-phen)₂](PF₆)₂³⁸.

Desaerou-se 15 mL de dimetilformamida em um balão de duas bocas por cerca de 15 minutos e após este tempo adicionou-se 300 mg de RuCl₃.3H₂O ao solvente. Após adicionou-se um excesso de 505 mg do ligante 5-Cl-1,10-phen e 324 mg de LiCl. A solução refluxou durante 8 horas em atmosfera de argônio e sob agitação e temperatura constante. 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 da reação é superior a 50%. Análise elementar para RuC₂₄H₁₆N₄Cl₂.2H₂O. Calculada: C: 45,22, H: 2,82, N: 8,78%. Determinada: C: 44,98; H: 2,79; N: 8,90 %.

4.3.5 - Síntese do *cis*-[Ru(phen)₂(3amnpy)₂](PF₆).H₂O.

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 50 mL contendo uma solução 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) desaerada foi dissolvido o complexo precursor *cis*-[RuCl₂(phen)₂].2H₂O (100 mg; 0,18 mmol) e adicionado um excesso de dois equivalentes do ligante 3amnpy (45 mg, 0,80 mmol). A solução foi agitada em atmosfera de argônio por 8 horas mediante refluxo. Após resfriada a solução a temperatura ambiente adicionou-se, 114mg (7,0 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) para precipitar o complexo. O balão com a mistura foi deixado em banho criogênico por alguns minutos, após o precipitado laranja formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico todos previamente resfriados num banho de gelo e secado a vácuo. O rendimento da reação é superior a 50%. Análise elementar para RuC₃₄H₂₄N₈.H₂O. Calculada: C: 42,82, H: 2,51, N: 11,75%. Determinada: C: 43,53; H: 3,80; N: 11,68 %.

4.3.6 - Síntese de *cis*-[Ru(1,10-phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 50 mL contendo uma solução 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) desaerada foi dissolvido o complexo *cis*-[RuCl₂(phen)₂].2H₂O (103 mg; 0,19 mmol) e uma massa estequiométrica do ligante 3amdpy₂oxaNBE (45 mg, 0,25 mmol) foi adicionada. A solução foi deixada por 8 horas em refluxo sob agitação constante em atmosfera de argônio. Após resfriada a solução a temperatura ambiente adicionou-se, 114g (7,0 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) para precipitar o complexo. O precipitado marrom “telha” formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e

secado a vácuo. O rendimento superior de 57%. Análise elementar para $\text{RuC}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_3\text{P}_2\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Calculada: C: 44,17; H: 2,80; N: 9,81%. Determinada: C: 44,07; H: 2,75; N = 9,49%.

4.3.7 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(5-Cl-1,10-phen)₂](PF₆)₂.

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 50 mL contendo uma solução 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) desaerada foi dissolvido o complexo *cis*-[RuCl₂(5-Cl-phen)₂].2H₂O (103 mg; 0,19 mmol) e uma massa estequiométrica do ligante 3amdpy₂oxaNBE (45 mg, 0,25 mmol) foi adicionada. A solução foi deixada por 8 horas em refluxo sob agitação constante em atmosfera de argônio. Após resfriada a solução a temperatura ambiente adicionou-se, 114g (7,0 mmol) de hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) para precipitar o complexo. O precipitado marrom “telha” formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e secado a vácuo. O rendimento superior à 50%. Análise elementar para $\text{RuCl}_2\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_3\text{P}_6\text{F}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Calculada: C: 41,66; H: 2,97; N: 9,25%. Determinada: C: 41,74; H: 2,74; N = 8,91%.

4.4 - Técnicas experimentais e equipamentos.

4.4.1 - Espectroscopia Eletrônica de absorção na região UV-Visível.

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.

Todas as medidas foram feitas, usando como referência, uma solução (branco), não contendo a espécie analisada.

4.4.2 - Espectroscopia na região do Infravermelho.

Os espectros de infravermelho foram obtidos para as amostras em pastilhas de KBr, em um espectrômetro Bomem-Michelson 102 na região de 4000-300 cm^{-1} .

A técnica de dispersão em óleo Fluorolube (perhalocarboneto) foi utilizada na região de 4000-1330 cm^{-1} . Para melhor visualização das bandas nos espectros dos composto que absorvem nesta região.

4.4.3 – Eletroquímica.

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

Utilizou-se uma cela eletroquímica de 5 mL, com um conjunto de três eletrodos:

- eletrodo de trabalho: disco de platina,
- eletrodo de referência: Ag/AgCl em um capilar de Luggin,
- eletrodo auxiliar: fio de platina.

Os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente em solução de acetonitrila ou diclorometano contendo, como eletrólito suporte, 0,10 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamônia (TBAPF₆).

Na primeira varredura observam-se os potenciais de oxidação $E_{\text{oxidação}}(\text{V})$, e no sentido inverso da varredura os potenciais de redução $E_{\text{redução}}(\text{V})$. O valor de $E_{1/2}$ é calculado através da média aritmética entre os potenciais catódicos e anódicos³⁹

4.4.4 – Espectrofotometria

4.4.4.1 - 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) 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.

4.4.4.2 – Actinometria

Este método baseia-se em uma reação fotoquímica na qual o rendimento quântico do produto não é sensível a:

Variação de concentração dos reagentes, temperatura, intensidade de luz e comprimento de onda de excitação. Uma vez calculado por um método absoluto, o actinômetro torna-se um rápido, barato e eficiente padrão secundário para medidas de intensidade de luz.

A determinação da intensidade de luz incidente é de prioritária importância em todos os experimentos fotoquímicos quantitativos, estudos de fotólise foram medidas através da

actinometria. O actinômetro^{40,41} $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ (tris(oxalato) ferrato(III)) foi utilizado para os comprimentos de onda na faixa de 330-440 nm.

Síntese do sal de actinômetro de Parker $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$:

Preparo das soluções:

Cloreto de ferro (III): Adicionou-se 0,4g de Fe (III) para cada mL de água destilada, aquecendo-a até 60 °C.

Oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$): Adicionou-se 12g de oxalato de potássio em 20 mL de água destilada, aquecendo-a até 60 °C.

Misturou-se as duas soluções ainda quente, deixando-as esfriar a temperatura ambiente e depois, com o auxílio de um banho de gelo, resfriou-se a 0 °C. Mantendo-se temperatura até a cristalização do sal $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ se completar. Decantou-se a água mãe para recrystalizar o produto. Dissolveu-se o sólido em 20 mL de água quente e em seguida resfriou-se a solução resultante a 0 °C para precipitar o produto. Filtrou-se em funil Buchner, lavando-se com uma pequena quantidade de água fria, e um pequeno volume de metanol gelado para remover o excesso de água. Secou-se em dessecador ao abrigo de luz.

Procedimento para a actinometria com ferrioxalato de potássio.

Preparo das soluções utilizadas na actinometria:

➤ **solução ferrioxalato de potássio 0,006 mol L⁻¹:** 2,947 g de sal foi dissolvida em 800 mL de água, adicionou-se 100 mL de uma solução de 1,0 N de H₂SO₄ e dilui-se até completar um litro.

➤ **tampão acetato de sódio:** obtido pela mistura de 600 mL de uma solução 1,0 mol L⁻¹ de NaCH₃COO e 360 mL de uma solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄, essa mistura foi diluída para o volume final de 1 L.

➤ **solução 0,12% de 1,10-fenantrolina.**

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 minutos. Uma alíquota de 2,00 mL da solução de actinômetro irradiada foi adicionada a um balão volumétrico de 10,0 mL contendo 2,50 mL de tampão acetato, e 1,00 mL de uma solução 0,12% 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:

V₁ = volume da solução de actinômetro irradiada (mL);

V₂ = volume da alíquota de solução irradiada para análise (mL);

V₃ = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico no qual V₂ 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 reação⁴¹ :

O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} são determinados como um complexo “laranja” 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 número de íons Fe (II) formado na solução de actinometro é calculado por meio de:

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

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;

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

t = tempo de irradiação em segundos;

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

4.4.4.3 - Procedimento para fotólise com acompanhamento espectrofotométrico na região do UV-Vis.

Preparou-se 10 mL de uma solução 10^{-3} mol L⁻¹ dos complexos em acetonitrila. Uma alíquota de 3 mL desta solução foi desaerada por de cerca 20 minutos diretamente na cela espectrofotométrica contendo uma barra magnética. A amostra foi irradiada em intervalos de 1, 5 e 10 minutos, registrando-se o espectro de absorção da amostra, sempre ao abrigo de luz branca.

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 (L cm⁻¹ 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 $t = t_0$:

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

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

4.4.4.4 – Luminescência.

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.

4.4.4.5 - 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+}) como receptor de elétrons^{42,43}. Os experimentos foram realizados com uma concentração fixa do complexo *cis*-[Ru(LL)₂(3amdpy₂oxaNBE)]²⁺, variando-se as concentrações do receptor de elétrons: entre 0 e 3 mmol L⁻¹ para MV^{2+} . As intensidades de emissão foram obtidas no máximo de luminescência do doador (*cis*-[Ru(LL)₂(3amdpy₂oxaNBE)]) e do doador na presença dos receptores. A intensidade de emissão é interpretada com o gráfico de Stern-Volmer⁴⁴.

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} :

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas na região do UV-Vis e infravermelho, voltametria cíclica e análise elementar.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos durante as sínteses dos monômeros, ligantes e complexos, caracterização e estudos de fotoquímica e fotofísica.

5.1 - Sínteses dos ligantes 5,6-bis(3-amidopiridina)-7-oxanorborneno, 3-imida-5,6-(7-oxanorborneno)-piridina e ácido âmico.

5.1.1 - Obtenção do Ligante 3amdpy₂oxaNBE (1) ^{37,45}.

A síntese deste composto foi elaborada, desenvolvida e caracterizada por Simone Inglez durante o desenvolvimento do projeto de doutorado.

O monômero ligante 3amdpy₂oxaNBE (Figura 3a) foi desenvolvido por apresentar funções de interesse como:

- 1- Duas unidades de piridina que podem coordenar a um centro metálico e que estão conectadas entre si pela unidade oxaNBE, formando um quelante;
- 2- O grupo bicíclico 7-oxanorborneno apresenta função olefínica que pode sofrer polimerização via ROMP.

A síntese foi iniciada pela hidrólise do anidrido derivado do 7-oxanorborneno que foi escolhido devido à sua facilidade de comercialização e o seu baixo custo, resultando em um composto com dois grupos carboxílicos como é mostrado na Figura 3a.

A reação dos grupos carboxílicos da molécula de 7-oxanorborneno com o cloreto de tionila levou à formação de duas funções de cloreto de acila (Figura 3b). Em presença da 3-aminopiridina, obteve-se um composto com a função amino da piridina transformada em

função amida (Figura 3c). A posição três da aminopiridina no composto **1** foi escolhida com o intuito de se obter melhor simetria para ligação dos átomos N-piridínicos ao centro metálico. Este ligante foi caracterizado e discutido na literatura^{37,45}.

Figura 3: Esquema de síntese do monômero 3amdpy₂oxaNBE (**1**): (a) hidrólise do anidrido 7-oxanorborneno, (b) reação com SOCl_2 para obter as funções cloreto de acila (c) reação com a 3-aminopiridina para obter 3amdpy₂oxaNBE.

5.1.2 - Obtenção dos monômeros-ligantes monodentado 3imdpyoxaNBE (2) e ácido âmico (3).

Figura 4: Esquema de reação para obtenção do monômero 2 através da reação entre 3-aminopiridina e 5,6-dicarboxílico-7-oxanorborneno em meio de ácido acético glacial.

O monômero 2 foi obtido na reação entre 3-aminopiridina e 5,6-dicarboxílico-7-oxanorborneno em meio de ácido acético glacial mediante refluxo a 110 °C, por duas horas. A Figura 4 mostra o esquema de reação para obtenção dos monômero 2 e 3. Em se tratando do ácido acético, este teve função tanto de solvente quanto de catalisador.

É importante observar que em reações de sínteses de imidas^{46,47,48}, pode haver a formação de compostos intermediários antes da ciclização. Um destes intermediário⁴⁹, mostrado na Figura 4, é denominado de ácido âmico, o qual é estável e pode ser isolado. Com

isso, o produto imídico é formado de maneira direta ou a partir do ácido âmico. Em virtude dos baixos rendimentos obtidos para o monômero **2**, sintetizou-se a imida por meio das duas metodologias, apresentadas na Figura 4, em busca da otimização do processo. Observou-se que não houve diferença nos valores de rendimento do produto final. Porém, o isolamento do intermediário se dá de forma satisfatória.

O composto **3** foi sintetizado em temperatura ambiente utilizando tolueno como solvente em quantidades equimolares de exoNBE e 3-aminopiridina, com rendimento de 81%. Esse composto foi usado em algumas sínteses como precursor do composto **2**.

5.1.3 - Caracterização dos ligantes por espectroscopia na região do infravermelho^{50,51}.

Um dos principais grupos observados para elucidação das estruturas desses compostos é o C=O, pois este tem sua banda de absorção na região do infravermelho deslocada em função da substituição dos novos ligantes: H₂O, SOCl₂ e 3amnpy (Figura 5). Observou-se este deslocamento na reação para obtenção do monômero **1** a partir do derivado com cloreto de acila, 1709 para 1792 cm⁻¹. A banda C=O-N da amida formada (3amdp₂oxaNBE) aparece deslocada, 1709 para 1697 cm⁻¹ em relação ao derivado com cloreto de acila. As bandas de N-H aparecem em 3317 e 3079 cm⁻¹ no monômero **1**, e no monômero **3** quase não são deslocadas em relação ao derivado com cloreto de acila aparecendo em 3318 e 3074 cm⁻¹, caracterizando uma amida secundária. No composto **2** quando a imida cíclica é formada, RCONCOR, a banda referente ao estiramento C=O é deslocada para maiores comprimentos de onda quando comparado ao oxaNBE, aparecendo em 1717 cm⁻¹. Podendo ser atribuída às carbonilas simétricas; região característica de imidas cíclicas. Já no grupamento RCOOCOR do oxaNBE esta banda é vista em 1716 cm⁻¹. As bandas oriundas dos agrupamentos de C=N e

C=C do anel aromático da 3-aminopiridina foram atribuídos a partir da 3-aminopiridina livre na região de 1488, 1444, 1422, 1480, 1541, 1434, 1583.

Figura 5: Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , dos ligantes 5,6-dicarboxílico-7-oxanorborneno (—), 3-aminopiridina (—), ácido amico (—), 3amdpyoxaNBE (—), 3imdpyoxaNBE (—), em pastilhas de KBr (1:100).).

5.2 - Síntese dos complexos.

5.2.1 - *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] (**1**), *cis*-[RuCl₂(phen)₂] (**2**), *cis*-[RuCl₂(5Cl-phen)₂] (**3**).

As sínteses para obtenção dos complexos precursores **1**, **2** e **3** foram feitas seguindo procedimento semelhante ao da literatura, para a síntese de complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(α -diiminas)₂]⁵².

5.2.2 - Sínteses dos complexos *cis*-[Ru(phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**6**), *cis*-[Ru(5Cl-phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**7**).

O monômero ligante **1** é bidentado, apresentando sítios ligantes de átomos N-piridínicos³⁷. Na presença de complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(α -diimina)₂] em solução aquoetanólica ocorre a substituição dos íons cloretos pelas unidades piridínicas, resultando na formação dos metalomonômeros *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**4**)^{37,45}, *cis*-[Ru(phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**6**) e *cis*-[RuCl₂(5Cl-phen)₂](PF₆)₂ (**7**). A Figura 6 ilustra o esquema de síntese para obtenção destes compostos do tipo metalomonômeros. Podendo-se observar que a unidade olefinica cíclica é preservada em cada complexo.

Figura 6: Esquema de síntese para obtenção dos complexos $[Ru(bpy)_2(3amdpy_2oxaNBE)](PF_6)_2$ (4), $[Ru(phen)_2(3amdpy_2oxaNBE)](PF_6)_2$ (6) e $cis-[Ru(5Cl-1,10-phen)_2(3amdpy_2oxaNBE)](PF_6)_2$ (7).

Os complexos $cis-[Ru(LL)_2(3amnpy)_2](PF_6)_2$ (5)⁵³ e (8) com duas unidades de piridínicas não conectadas entre si foram preparados como material de referência aos complexos similares 4 e 6. O esquema de síntese para a obtenção desses complexos está mostrado na Figura 7. Observa-se que, os complexos do tipo $cis-[Ru(LL)_2(3amnpy)_2]^{2+}$ também diferem de tal pelo grupo-azo de 4 e 6 nas unidades piridínicas e na função amina de 5 e 8.

Figura 7: Esquema de síntese para obtenção dos complexos $[\text{Ru}(\text{LL})_2(3\text{amnpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**5**³⁷ e **8**).

Os complexos do tipo $\text{cis}-[\text{RuCl}_2(\text{LL})_2]^{+2}$, sendo LL = phen (**2**) ou bpy (**3**), são precursores das sínteses apresentadas nas Figuras 6 e 7. Estes foram obtidos na forma de um precipitado violeta escuro. As sínteses destes precursores com o ligante 3-aminopiridina foram feitas sob refluxo em solução aquoetanólica formando um precipitado de cor laranja em ambos os casos (complexos **5** e **8**, Figura 6). Notou-se a substituição dos cloretos *cis* posicionados por dois ligantes 3-aminopiridínicos na esfera de coordenação.

A água é imprescindível nessa reação para que ocorra primeiramente a aquação dos complexos *cis*-[RuCl₂(LL)₂] (**1** e **2**) com a formação do complexo do tipo *cis*-[Ru(LL)₂(H₂O)₂] e posterior formação do íon complexo *cis*-[Ru(LL)₂(3amnpy)₂]⁺².

Todos complexos são estáveis no estado sólido na presença de oxigênio e não se decompõem em temperatura ambiente durante as manipulações. Quando dissolvidos em diferentes solventes orgânicos (CH₂Cl₂, CH₃CN, DMSO e DMF) por diferentes períodos (1-2 horas) de tempo não foram observadas mudanças no seu espectro de absorção.

5.3 - Caracterização dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho.

A correlação dos espectros dos complexos **4** e **5** é mostrados na Figura 8. Uma banda intensa observada na região de 3400 cm⁻¹ foi atribuída à deformação axial simétrica da ligação N-H do grupo amino do anel da 3-aminopiridina, esta banda também é observada nos complexos similares **6** e **8** com fenantrolina (Figura 9).

Observou-se que as frequências relativas ao estiramento da ligação C-H (3126 cm⁻¹), de deformação do anel (1400-1600 cm⁻¹), e do movimento do hidrogênio fora do plano (723-760 cm⁻¹) para o ligante fenantrolina não foram significativamente alteradas com a coordenação ao centro metálico, nem variaram com a substituição de dois ligantes cloretos pela 3amdpv.

As bandas observadas nos intervalos de 1606-1593, 1400-1600 e 1600-1444 cm⁻¹ foram atribuídas aos estiramentos simétricos da ligação C=C, aos estiramentos assimétricos C=C e C-N e aos estiramentos simétricos das ligações C=C e C=N, respectivamente^{51,54,55,56}.

O anel do monômero oxanorborneno presente nos complexos obtidos deveria ser caracterizado pela banda do éter na região entre 1050 e 1150 cm⁻¹⁵⁴. Contudo, sistemas contendo ligações do tipo -C-O-C- apresentam deformação axial que são comparáveis aquelas

observadas em sistemas com ligações do tipo -C-C-C-, que em geral, ocorrem na mesma região do espectro entre 1080 e 1150 cm^{-1} . Porém, essas bandas podem estar encobertas por outras bandas que também aparecem na mesma região ⁵⁶⁻⁶⁰.

Para todos os complexos obtidos a banda forte que aparece em 840 cm^{-1} é referente ao ânion PF_6 . Na Tabela 1 estão resumidas as principais atribuições das bandas referentes aos espectros citados.

Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , dos complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**4**) e *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdp₂)](PF₆)₂ (**5**) em pastilhas de KBr (1:100).

Figura 9: Espectro eletrônico de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹, dos complexos *cis*-[Ru(phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**6**) e *cis*-[Ru(phen)₂(3-amdpy)₂](PF₆)₂ (**8**) em pastilhas de KBr (1:100).).

Figura 10: Espectro eletrônico de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 500 cm⁻¹, dos complexos *cis*-[Ru(5Cl-phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**7**) e *cis*-[Ru(phen)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂ (**6**) em pastilhas de KBr (1:100).).

Tabela 1: Atribuições das principais bandas para os complexos **4**, **5**, **6**, **7** e **8**.

<i>Frequência Vibracional (cm⁻¹)</i>					
Complexo 4	Complexo 5	Complexo 6	Complexo 7	Complexo 8	Bandas Características
3457	3494	3451			$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{H}_2\text{O})$
	3400			3400	$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{H}_2\text{O})$
1720		1718	1718		$\nu(\text{C=O})$
1631	1631	1633	1637	1638	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1600	1606	1600	1593	1597	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1574	1581	1579	1569	1581	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
	1493			1492	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1437	1441	1449	1444	1444	$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N})$
1422	1428	1426	1416	1427	$\delta(\text{CCH})$
551	551	559	559	564	$\nu(\text{CC})$
1025	1027	1028	1054	1029	$\delta(\text{CCH})$ no plano
760	754	721	761	723	$\delta(\text{CCH})$ forado plano
561	561	560	558	559	$\delta(\text{CC})$
841	840	840	804	840	$\nu(\text{PF})$
420	418	418	435	435	$\nu(\text{Ru-N})$

5.4 - Caracterização dos complexos por espectrofotometria de Uv-vis.

Os espectros eletrônicos dos complexos polipiridínicos são comparados a complexos como $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)$ entre outros similares reportados na literatura⁶⁰⁻⁶¹.

Os espectros eletrônicos de absorção dos complexos **4**, **5**, **6**, **7** e **8** juntamente com o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, estão ilustrados na Figura 11.

Figura 11: Espectros eletrônicos de absorção na região de 300 a 800 nm para os íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, **4**, **5**, **6**, **7** e **8**, em solução de CH_3CN .

Os máximos de absorção e os coeficientes molares dos complexos obtidos e de seus precursores estão reunidos e listados na Tabela 2, as atribuições foram baseadas na literatura^{60,63}.

Tabela 2: Dados de absortividade molar e transições eletrônicas de LC, LMCT, e MLCT dos complexos em solução de CH₃CN

Complexos	LC; $\pi \rightarrow \pi^*$	LMCT; $\pi \rightarrow d_\pi$	MLCT; $d_\pi \rightarrow \pi^*$
[Ru(bpy) ₃]	242 (21.700) 286 (52.800)	323 (6.900) 245 (4.500)	420 (8.035) 451 (9.800)
[Ru(phen) ₃]			447 (19.800)
[RuCl ₂ (bpy) ₂] (1)	240 (32.900) 292 (63.700)	375 (9.100)	475 (5.100) 551 (9.703)
[Ru(phen) ₂ Cl ₂] (2)	288 (21.816)	350 (22.985)	478 (7.0880) 543 (10.103)
[Ru(5Cl-phen) ₂ Cl ₂] (3)		358 (5.570)	480 (12.249) 551 (16.981)
[Ru(bpy) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)] ⁺² (4)	242 (57.550) 290 (93.500)	342 (16.367)	460 (10.247) 498 (9.762)
[Ru(bpy) ₂ (3amnpy) ₂] ⁺² (5)	242 (40.000) 290 (52.800)	328 (14.768)	431 (7.220) 464 (8.119)
[Ru(phen) ₂ (3amdpy ₂ oxaNBE)] ⁺² (6)	289 (27.413) 317 (16.985)	328 (18.088)	451 (15.094) 502 (10.884)
[Ru(5Cl-phen)(3amdpy ₂ oxaNBE)] ⁺² (7)		329 (11.919)	449 (14.466) 498 (10.469)
[Ru(phen) ₂ (3amdpy) ₂] ⁺² (8)	290 (16.976)	316 (16,952)	421 (14.189) 462 (13.424)

Os espectros eletrônicos de absorção são caracterizados pelas bandas de transferência de carga MLCT na região do visível, entre 400 e 600 nm, para todos os complexos. Os dados dos complexos [Ru(bpy)₃](PF₆) e [Ru(phen)₃](PF₆) retirados da literatura, são usados para comparar com os derivados sintetizados neste trabalho^{37,53,61,62,60}.

As atribuições de bandas dos espectros de Uv-vis para os complexos com dois ligantes phen e duas 3-amnpy (**8**) foram feitas em comparação com um complexo similar com ligantes bipyridina^{53,62,60}. Para **5**, notou-se bandas de absorção características em 431 e 464 nm. Já para **8**, observou-se bandas em 421 e 462 nm. Quando analisado o espectro de **6**, nos quais os ligantes 3-amdpy são substituídos por um ligante bidentado, bandas em 460 e 498 são observadas. Não foi notado mudanças significativa no espectro no espectro eletrônico de **7** em relação a **6**. Por isso, raciocina-se que não há fortes interferências do Cl neste complexo, para observações feitas com Uv-vis.

O espectro eletrônico de absorção para o complexo **5** mostra absorção em 431 e 464 nm e o complexo **8** exibe absorção em 421 e 462 nm. Em comparação com complexos onde as moléculas de 3-amdpy são trocadas por um ligante bidentado 3amdpy₂oxaNBE, as bandas surgem em 460 e 498 nm para o complexo **6**, não observando um deslocamento significativo em relação ao complexo **7** com o mesmo monômero ligante (**1**).

Os complexos precursores (**1**, **2** e **3**) mostram absorções deslocadas para um maior valor de comprimento de onda em relação aos demais complexos. Isto é observado porque os íons cloretos são doadores π , enquanto os ligantes piridínicos são receptores π . Quando ocorre a troca dos íons cloretos por duas moléculas de 3amnpy, observou-se um deslocamento de 551 para 564 nm no complexo com bpy (**5**) e de 545 para 462 no complexo com phen (**8**). Comparando-se os complexos **4**, **6** e **7**, também não se observa um valor significativo de deslocamento. A maior diferença observada é do complexo (**4**) (460 nm).

Realizou-se estudos em diferentes meios (H₂O, CH₃CN, DMF, CH₂Cl₂, DMSO) para os complexos e os espectros eletrônicos de absorção são apresentados nas Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17. As bandas de MLCT são sensíveis ao solvente, as quais apresentam um deslocamento conforme as diferentes constantes dielétricas e viscosidades apresentadas por estes solventes⁴⁵.

Figura 12: Espectro eletrônico de absorção para o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em diferentes solventes.

Figura 13: Espectro eletrônico de absorção para o íon complexo 4 em diferentes solventes.

Figura 14: Espectro eletrônico de absorção para o íon complexo **5** em diferentes solventes.

Figura 15: Espectro eletrônico de absorção na região de 300 a 800 nm para o complexo (**6**) em H₂O, CH₃CN, DMF, CH₂Cl₂, DMSO.

Figura 16: Espectro eletrônico de absorção na região de 300 a 800 nm para o complexo (7) em H_2O , CH_3CN , DMF, CH_2Cl_2 , DMSO.

Figura 17: Espectro eletrônico de absorção na região de 300 a 800 nm para o complexo (8) em H_2O , CH_3CN , DMF, CH_2Cl_2 , DMSO.

5.5 - Investigações eletroquímicas dos complexos por voltametria cíclica.

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados em diclorometano para os complexos precursores (**1**, **2** e **3**) e em acetonitrila para os demais complexos (**4**, **5**, **6**, **7** e **8**). Utilizou-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 utilizou-se 0,10 mol L⁻¹ de TBAPF₆, na região de 0,0 V a +1.8 V.

Analisando os voltamogramas cíclicos dos complexos **6**, **7** e **8** ilustrados na Figura 18. Observou-se que a oxidação do Ru^{II} para Ru^{III} é afetada pela natureza do ligante. Nos compostos com ligantes receptores de elétrons (phen, 2,2'-bpy, 5Cl-phen, 3-amnpy, 3amdp₂oxaNBE) observou-se maiores potenciais de oxidação. As razões da corrente de pico catódico e anódico e a diferença de potenciais obtidos a várias velocidades de varredura (100mV) para os primeiros processos observados correspondem ao valor esperado para um par redox reversível de um único elétron.

Figura 18: Voltamogramas dos complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{+2}$ (**6**), $cis\text{-}[\text{Ru}(5\text{Cl-phen})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{+2}$ (**7**), $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{amnpy})_2]^{+2}$ (**8**) obtido em acetonitrila a $1.10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Os dados eletroquímicos citados na Tabela 3 como processo redox e potenciais de meia onda, são referentes aos voltamogramas dos complexos precursores **1**, **2** e **3** exibindo potenciais de pico: $E_{\text{oxidação}} = 0,44, 0,45, 0,33$ e $E_{\text{redução}} = 0,30, 0,31, 0,25$ ($E_{1/2} = 0,37, 0,43, 0,29$) respectivamente. E dos complexos **4**, **5**, **6** e **7**, exibem potenciais de pico: $E_{\text{oxidação}} = 0,81, 1,16, 0,93, 0,96, 1,28$ e $E_{\text{redução}} = 0,73, 0,78, 1,06, 0,83, 1,19$ ($E_{1/2} = 0,77, 1,11, 0,81, 0,88$ e $1,11$). Os complexos com 2,2'-bipiridina foram usados como referencia para correlacionar as propriedades eletrônicas com os complexos com phen e 5-Cl-phen.

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos para os complexos

Complexos	$E_{ox}(V)$	$E_{red}(V)$	$E_{1/2}(V)$
$[RuCl_2(bpy)_2]$ (1)	0,33	0,25	0,29
$[RuCl_2(phen)_2]$ (2)	0,44	0,30	0,37
$[RuCl_2(5Cl-phen)_2]$ (3)	0,55	0,31	0,43
$[Ru(bpy)_2(3amdpy_2oxaNBE)]^{+2}$ (4)	0,81	0,73	0,77
$[Ru(phen)_2(3amdpy_2oxaNBE)]^{+2}$ (6)	0,93	0,78	0,81
$[Ru(Cl-phen)_2(3amdpy_2oxaNBE)]^{+2}$ (7)	0,96	0,83	0,88
$[Ru(phen)_2(3amnpy)_2]^{+2}$ (8)	1,28	1,19	1,11

A correlação das propriedades eletrônicas e de absorção dos complexos pode ser vista num gráfico da energia dos máximos de absorção MLCT (E_{abs}) em função dos valores de $E_{1/2}$, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,99. Observou-se que a energia da banda de absorção dos complexos polipiridínicos de Ru aumenta linearmente com o aumento do valor de $E_{1/2}$ (Figura 19). Esta linearidade suporta a atribuição das transições como sendo MLCT

61,64,65

Figura 19: Correlação entre a energia de redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8** e $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

5.6 - Fotólise dos complexos.

Investigou-se as propriedades fotoquímicas dos complexos **6**, **7** e **8**. Sendo que os complexos **6** e **7** não foram fotoquimicamente reativos quando irradiados por uma hora em diferentes solventes, semelhante ao complexo **4**⁵³. Os espectros de absorção obtidos durante a fotólise dos complexos **6** e **7** foram irradiados na região de 440 nm na qual encontram-se as bandas de transferência de carga (Figura 20).

Figura 20: Espectros de UV-Vis dos complexos **6** (A) e **7** (B) obtidos em acetonitrila após uma hora de irradiação com $\lambda_{irr} = 440$ nm numa concentração de $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Investigou-se as propriedades fotoquímicas em diferentes solventes e em diferentes comprimentos de onda de irradiação para os complexos **5**⁵³ e **8**, notou-se que os complexos apresentaram uma eficiente fotorreação. A observação de pontos isobésticos mostra a formação de uma nova espécie em solução.

As propriedades fotoquímicas do complexo **8** em diferentes solventes (DMF, CH_2Cl_2 e THF) e diferentes comprimentos de onda de irradiação (330, 440 e 500 nm) usando uma

concentração de $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ estão apresentadas na Figura 21. As medidas de absorção foram feitas após as amostras serem irradiadas em intervalos de 1 minuto, até que se observasse a saturação da banda. Todas as soluções submetidas à fotólise foram previamente desaeradas e transferidas para uma cela espectrofotométrica de 1.0 cm de caminho ótico contendo uma pequena barra magnética. A preparação das amostras ocorreu ao abrigo da luz.

A fotólise do complexo **8** a 440 nm ($I_0 = 9,02 \times 10^{-9} \text{ einstein.s}^{-1}$) em solução de acetonitrila, $[\text{Ru}] = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, á temperatura ambiente resultou em um deslocamento da banda de MLCT de 421 para 395 nm (Figura 21 B), com rendimento quântico de 0,035. Sugere-se inicialmente a formação do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{amnpy})(\text{CH}_3\text{CN})]^{+2}$, seguido pela coordenação do segundo ligante receptor π , CH_3CN . Após 20 medidas observou-se a formação do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{amnpy})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{+2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$). A proposta de formação deste ultimo é baseada principalmente em constatações feitas para complexos semelhantes⁵³.

Os λ_{max} para os solventes investigados e o rendimento quântico de fotoquímico esta apresentados na Tabela 4. Observou-se um comportamento semelhante ao espectro apenas com acetonitrila, sendo que ocorre a substituição de apenas um ligante 3-aminopiridina. Quando o solvente é acetonitrila e o complexo é irradiado no comprimento de onda de 440 nm, ocorre a fotólise secundária, devido ao foto produto absorver no mesmo comprimento de onda. Não se observa fotólise nos demais solventes, isto é devido ao complexo ter suas bandas de absorção deslocadas para um maior comprimento de onda, não absorvendo na mesma região espectral.

Figura 21: Espectros de UV-Vis dos complexos **8** obtidos em diferentes solventes, DMF, CH₂Cl₂ e THF nos seguintes comprimentos de onda 330, 440 e 500 nm usando uma concentração do complexo em torno de $4,6 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 21: Continuação.

Tabela 4: Rendimento quântico de fotoquímica para o complexo **8** em diferentes solventes e em diferentes comprimento de onda

ϕ da fotólise do complexo 8				
Solvente	λ_{max}	330	440	500
CH ₃ CN	420	0,047	0,047	0,030
DMF	420	0,0014	0,009	0,123
CH ₂ Cl ₂	420	0,006	0,0002	0,100
THF	420	0,005	0,009	0,185

5.7 - Investigação das propriedades luminescentes dos complexos.

Observou-se luminescência em todos os complexos apresentando uma emissão de natureza MLCT característica dos complexos contendo Ru(LL), comparáveis com Ru(bpy)₃. Observou-se que o complexo [Ru(bpy)₂(3apy)₂](PF₆) não possui luminescência significativa ao contrário de Ru(phen)₂(3apy)₂.

Investigaram-se as propriedades dos complexos em função do solvente, concentração e supressão de fluorescência onde foi usado como supressor o íon MV²⁺.

Trabalhos anteriores do grupo relataram os estudos do complexo **4**, sendo assim, deu-se continuidade aos estudos investigando as intensidades de emissão e luminescência dos complexos **6**, **7** e **8** em diferentes concentrações e em diferentes solventes (Figuras 22). Usou-se as concentrações de $1,5 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ para a realização dos experimentos com o objetivo de se observar os máximos de emissão quando excitados no λ_{max} . Os decaimentos das intensidades de emissão vistos na Figura 22 podem ser justificados pela dependência da concentração e da polaridade do solvente.

A modificação nas intensidades das transições vibrônicas de emissão, indicam que a geometria das ligações dos ligantes polipiridínicos afeta a estrutura do espectro de emissão. As estruturas dos complexos com phen favorecem um aumento na intensidade de emissão, isto pode ser confirmado comparando o complexo **4** que contem o ligante bpy. Supõe-se que a presença da phen, por tornar o complexo mais rígido, cause este efeito. E também quando o ligante phen possui um substituinte doador π , favorecendo a retrodoação. Os espectros de emissão apresentam-se como uma banda larga com os máximos de emissão deslocados nos diferentes solventes.

A

B

C

Figura 22: Espectros de emissão dos complexos **6** (A), **7** (B) e **8** (C) em diferentes solventes.

5.7.1 - Influência da temperatura.

Estudos de luminescência em função da temperatura são importantes para se obter informações sobre a ordem da energia dos estados excitados e a dinâmica de conversão entre os sistemas^{66,67,68}.

O espectro de emissão do complexo **6**, Figura 23, a 77 K foi obtido em um vidro de 4:1 EtOH/MeOH. Observou-se uma banda fina em 552 nm com um ombro em 607 nm. No entanto, a temperatura ambiente, observa-se uma banda em 583 nm. O abaixamento da temperatura diminui a perda de energia, devido aos movimentos rotacionais e vibracionais contribuindo para o não alargamento da banda.

Figura 23: Espectros de emissão do complexo **6** em um vidro de 4:1 EtOH/MeOH à 77K.

A Figura 24 mostra os espectros do complexo **6** obtidos em diferentes temperaturas. Observou-se um decréscimo na intensidade de emissão conforme se aumenta a temperatura, não sendo observado nenhum deslocamento no comprimento máximo de emissão.

Figura 24: Espectro de emissão do complexo **6**, em diferentes temperatura em solução de acetonitrila numa concentração de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

5.7.2 - Cálculo do potencial no estado excitado dos complexos **6** e **7**.

O primeiro estado excitado de complexos polipiridínicos de Ru não é significativamente distorcido em relação ao estado fundamental ⁶⁹. O potencial do estado excitado pode ser calculado a partir do potencial redox no estado fundamental ($E_{1/2}$) e pela energia de emissão do complexo (E_{0-0}).

A partir dos valores de $E_{1/2}$ para os complexos **6** e **7** foram obtidos os picos de potenciais de oxidação e redução no estado fundamental, como visto no item 4.7 desta sessão. Utilizando-se o potencial redox 0,83 V (**6**), 0,89 V (**7**) e a energia do estado excitado MLCT, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$ (**6**) e $\lambda_{\text{em}} = 585 \text{ nm}$ (**7**) convertido em 2,51 eV (**6**) e em 2,11 eV (**7**), para calcular o potencial do estado excitado:

Onde LL= phen e 5-Cl-phen:

$$E^0[\text{Ru}(\text{LL})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+*} = E^0[\text{Ru}(\text{LL})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+} - E_{0-0}$$

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

e

$$E^0[\text{Ru}(\text{LL})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+*} = E^0[\text{Ru}(\text{LL})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+} - E_{0-0}$$

$$E^0[\text{Ru}(\text{LL})_2(3\text{amdpy}_2\text{oxaNBE})]^{3+/2+*} = -1,23 \text{ V.}$$

Um composto com um potencial de redução menor que os referentes valores de E_{0-0} apresentados, pode fazer uma supressão no estado excitado MLCT por transferência de elétrons ⁷⁰. Por isso, acredita-se que os complexos **6** e **7** possam sofrer transferência de elétrons.

5.8 - Supressão de luminescência com MV^{2+} .

Os estudos de transferência de elétrons para o complexo **6** e **7**, foram investigados no estado excitado pela supressão oxidativa de emissão usando como superssor o íon MV^{2+} . As Figuras 25A e 26A mostram os perfis espectrais para os referentes complexos, observando-se um decréscimo na intensidade de emissão conforme se adiciona o íon MV^{2+} , no qual o λ_{max} não é alterado. Com isso pode-se dizer que, os complexos não sofrem uma reação no estado excitado, não havendo a formação de exciplexo (complexo no estado excitado) e nem dimerização. Raciocina-se que ocorre um processo de transferência⁷¹ de energia ou transferência de elétrons,

As Figuras 25B e 26B ilustram os gráficos de curva linear de Stern-Volmer indicando um caráter bimolecular da reação de supressão.

Figura 25: Decréscimo da intensidade de emissão do complexo 6 com adições de MV^{2+} ($0-3\ mmol\ L^{-1}$) em uma solução aquosa de $1,5 \cdot 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$ do complexo (A) e Gráfico de Stern-Volmer (B).

Figura 26: Decréscimo da intensidade de emissão do complexo 7 com adições de MV^{2+} ($0-3\ mmol\ L^{-1}$) em uma solução aquosa de $1,5 \cdot 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$ do complexo (A) e Gráfico de Stern-Volmer (B).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Os monômeros ligantes **1**, **2** e **3** foram sintetizados com sucesso, no entanto o composto **2** foi obtido com baixo rendimento. Mesmo partindo de uma nova síntese a partir de um intermediário **3**, não se obteve maior rendimento. Assim, conclui-se que a formação da função imídica é possível, mas sem rendimento o bastante para viabilizar o processo sintético de complexos a partir do monômero ligante **2**. Por isso, foi dada prioridade ao monômero-ligante **1** devido este ter sido obtido de forma satisfatória com bom rendimento e atendendo aos objetivos.

As sínteses dos complexos com o monômero ligante **1** foram obtidas com sucesso. Uma das principais características destes complexos é que maiores absorvidades molares são observadas para aqueles que possuem o ligante phen na esfera de coordenação. Comparando-se os complexos coordenado com o ligante bpy e phen, percebeu-se que com a phen existe maior rigidez e também maior capacidade receptora π . E também, os ligantes heterocíclicos phen e 5-Cl-phen combinaram propriedades, tais como alta planaridade e conjugação do sistema aromático, que acarretaram interessantes propriedades fotofísicas.

Os complexos com o ligante **1**, não apresentaram fotoquímica devido a características quelantes deste ligante. Diferentemente, os complexos com 3amnpy apresentaram fotoquímica porque este ligante, monodentado, após a irradiação sai da esfera de coordenação. Esta conclusão se dá, principalmente, quando observado os deslocamentos das bandas para maior energia no espectro de absorção em CH₃CN.

A maior luminescência do complexo **7** em relação a **4** e **6** ocorre porque o ligante 5-Cl-phen possui um substituinte fortemente eletronegativo, favorecendo a retrodoação. E ainda, a diminuição da mobilidade imposta pela presença da olefina cíclica oxanorborneno destes complexos leva a um aumento da emissão e diminuição da reatividade fotoquímica. A

introdução do grupo oxaNBE propiciou o aumento da energia do estado MC em relação ao estado MLCT. Por conta disto, quando a banda MLCT é irradiada o sistema decai para um estado de menor energia MLCT, aumentando a população do seu estado e, conseqüentemente, sua emissão.

E assim, pode-se concluir que os complexos **4**, **6** e **7** possuem características similares ao íon complexo $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$ ³⁷ influenciadas principalmente pelas propriedades eletrônicas da phen e bpy e pela rigidez da phen, porém, com a vantagem de poder gerar uma poliolefina via metátese. Os primeiros testes de polimerização via ROMP já foram realizados. Contudo é importante salientar que estes complexos farão parte do projeto de doutorado, onde serão melhor explorados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- SEDDON, E. A. **The chemistry of ruthenium**. New York: Elsevier, 1984.p 53.
- 2- 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.
- 1- JOHNSON, C. R.; STEPHERS, R.E. Metal e charge-transfer spectro of pentacyanoruthenate (II) complexes of aromatic nitrogen heterocycles. **Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 2439, 1983.
- 4- CECHINEL FILHO, V.; CORREA R.; VAZ, ZULMA.; BATISTA C. J, NUNES, R.J.; PINHEIRO, T. R.; ANDRICOPULO A. D.; YUNES, R. A. Further studies on analgesic activity of cyclic imides. **IL Farmaco**, v. 53, p. 55-57, 1998.
- 5- CONTRERAS, A.P.; TLENKOPATCHEV M.A.; LOPEZ-GONZÁLEZ, M.M. E. synthesis and gas transport properties of new high glass transition temperature ring opened polynorbornenes. **Macromolécules**, v. 35, p. 4677-4684, 2002.
- 6- HARGREAVES, M. K.; PRITCHARD, J. G.; DAVE, H. R. Cyclic carboxylic monoimides. **Chemical Reviews**, v. 70, n. 4, p. 439-469, 1970.
- 7- CECHINEL FILHO, V.; CAMPOS, F.; CORREA, R.; YUNES, R. A.; NUNES, R. J. Chemical aspects and therapeutic potential of cyclic imides: A review. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 230-241, 2003.
- 8- 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.
- 9- CIARDELLI, F.; TSUCHIDA, E.; WORHRLE, D. **Macromolecule-metal complexes**. Berlin: Springer, 1996.
- 10- HUHEEY, J. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. New York: 1983, p. 296.

11- SHENG, W.; XUN, X. L. S.; WAN, X.; WANG, Z. Y. Near-infrared electrochromic and electroluminescent polymers containing pendant ruthenium complex groups. **Macromolecules**, v. 39, p. 7502-7507, 2006.

12- HOFMEIER, H.; PAHNKE, J.; WEIDL, C. H.; SCHUBERT, 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.

13- XIA, H.; ZHU, Y.; LU, D.; LI, M.; ZHANG, C.; YANG, B.; MA, Y. Ruthenium(II) complexes with the mixed ligands 2,2'-bipyridine and 4,4'-dialkyl ester-2,2'-bipyridine as pure red dopants for a single-layer electrophosphorescent device. **Journal of. Physical Chemistry B**, v. 110, p. 18718-18723, 2006.

14- VOS, J. G.; KELLY, J. M. Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 4869-4883, 2006.

15- 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.

16- 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.

17- 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.

18- REZVANI, A.; BAZZI, H. S.; CHEN, B.; RAKOTONDRADANY, F.; SLEIMAN, H. F. Ruthenium(II) dipyridoquinoxaline-norbornene: synthesis, properties, crystal structure, and use as a ROMP monomer. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 5112-5119, 2004.

19- CARLISE, J. R.; WECK, M. J. 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.

- 20- WU, X.; FRASER, C. 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.

- 21- 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.
- 22- 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.

- 23- 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.

- 24- 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.

- 25- 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.

- 26- RAYABARAPU, D. K.; CHENG, C. H. New catalytic reactions of oxa and azabicyclic alkenes. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p. 971-983, 2007.

- 27- IVIN, K. J.; MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**. New York: Academic Press, 1997.

- 28- GRUBBS, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**, v. 60, p. 7117-7140, 2004.

- 29- MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI PAULA, N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 431-435, 2007.

- 30- FURSTNER, A. Olefin metathesis and beyond. *Angewandte Chemie. International Edition*, v. 39, n. 17, p. 3012-3043, 2000.

- 31- 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.

- 32- KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes**. London: Academic Press, 1992. 210 p.

- 33- 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.

- 34- 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.

- 35- CARLOS, R. M. Aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. *Química Nova*, v. 30, p. 1686-1694, 2007.

- 36- 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.

- 37- INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F.; SIMIONI, A. R., TEDESCO, A. C.; 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.

- 38- 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.

- 39- NICHOLSON, R. Semiempirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving the product of electron transfer. *Analytical Chemistry*, v. 38, n. 10, p.1406, 1966.

- 40- CALVERT, J. G.; PITTS, J. N. **Photochemistry**. New York: Wiley, 1967. p. 779-789.

- 41- RABEK, J. F. **Experimental methods in photochemistry and photophysics**. New York: John Wiley, 1982. p. 944-951.

- 42- 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.

- 43- KAVARNOS, G. J.; TURRO, N. J. Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples. **Chemical Reviews**, v. 86, p. 401-449, 1986.

- 44- TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry**. Columbia: University, 1916. p.237-265.

- 45- INGLEZ, Simone Delezuk. **Propriedades Fotoquímicas e Investigação Teórica de um novo monômero-complexo de Ru(II)-bipiridina**. 2008. 133f. Tese (Doutorado em Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

- 46- FILHO CECHINEL, V.; QUEIROZ, E. F.; LIMA, E. O.; PINHEIRO, T. R.; YUNES, R. A. sínteses de n-alkilfenilmaleimidas e n-alkilarilmaleimidas com atividade antifúngica. **Química Nova**, v.19, n. 6, p. 590-593, 2004.

- 47- CECHINEL FILHO, V; CAMPOS, FÁTIMA; CORRÊA R; YUNES ROSENDO A.; NUNES RICARDO J. Aspectos químicos e potencial terapêutico de imidas cíclicas: uma revisão da literatura. **Química Nova**, v.26 n. 2, 2003.

- 48- KHOSRAVI, E.; AL-HAJAJI, A. A. Ring-opening metathesis polymerization of N-alkyl norbornene dicarboxyimides using classical initiators. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 2, p.153-157, 1998.

- 49- CONTRERAS, A. P.; TLENKOPATCHEV, M. A.; DEL LOPEZ-GONZALEZ, M.; RIANDE, E. Synthesis and gas transport properties of new high glass transition temperature ring-opened polynorbornenes. **Macromolecules**, v. 35, n. 12, p. 4677-4684, 2002.

50- SILVERSTEIN, R. M. G.; BASSLER, C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**, London: Editora, 1916. 48. p. 53.

51- SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts**. New York: John Wiley, 2001. p. 125-129.

52- SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. **American Chemical Society**, v. 17, n. 12, p. 3334-3341, 1977.

53- INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; CAMILO, M. R.; DANIEL, J. F. S.; SANTOS, E. D. A.; LIMA NETO, B. S.; CARLOS, R. M. Electronic Structures and Transitions of the complexes *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. Variations of Nonchromophoric Ligands to Modify Photochemical Reactivity, **Journal Brazilian Chemical Society**, 2009. In press.

54- NAKAMOTO, K., **infrared and raman of inorganic and coordination compounds**. New York: Editor, 1986. p. 48.

55- 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.

56- 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.

57- 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.

58- 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.

59- PRABAL K. MALLICK, GERALD D. DANZER, DENNIS P. STROMMEN, AND JAMES R. KINCAID. Vibrational spectra and normal-coordinate analysis of tris(bipyridine)ruthenium(II). **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 5628-5634, 1988.

60- OMBERG, K. M.; SCHOONOVER, J. R.; BERNHARD, S.; MOSS, J. A.; TREADWAY, J. A.; KOBER, E. M.; BRIAN DYER, R.; MEYER, T. J. Mid-Infrared Spectrum Of $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$. **Inorganic Chemistry**. v. 37, p. 3505-3508, 1998.

61- JURIS, A.; BALZANI, V. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 84, p. 85-277, 1988.

62- BARIGELLETI, F.; JURIS, A.; BALZANI, V.; BELSER, P.; ZELEWSKY, A. V. Excited-state properties of complexes of the $\text{Ru}(\text{diimine})_3^{2+}$ family. **Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 22, p. 3335-3338, 1983.

63- FERGUSON, 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.

64- 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.

65- 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.

66- 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.

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

68- 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 dipyrdo[3,2-c:2` , 3`-e]pyridazine. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, p. 5190-5193, 1986.

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

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

71- 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.