UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

BENEDICTO AUGUSTO VIEIRA LIMA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE
COMPLEXOS DE RUTÊNIO CONTENDO LIGANTES
BIFOSFINA, MERCAPTOLIGANTES, PICOLILNATO E
BENZONITRILA**

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

São Carlos

2015

Benedicto Augusto Vieira Lima

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Estudo teórico das propriedades de complexos de rutênio
contendo ligantes bifosfina, mercaptoligantes, picolilinato e
benzonitrila**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para obtenção do
título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Albérico Borges
Ferreira da Silva

São Carlos

2015

“Dedico este trabalho aos Professores Albérico Borges Ferreira da Silva e Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior pelos ensinamentos e amizade sempre”.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Albérico Borges Ferreira da Silva pela amizade e orientação segura.

Aos amigos Adilson, Ulisses, Isaías, Alexandre, Hawbert, Jaldyr, Janilson, Rommel, Maykon que tanto me incentivaram e deram força na realização deste trabalho.

Aos amigos Beatriz, Helder, Mariana, Alexandre Naza, Miro, Maurício, Antônio, Alice, Ash, Sami, Camila, Raul, Naiara, Leandro, Simone, Inara, Moisés aos quais muito agradeço pela felicidade de chama-los de amigos.

À Andréia, Silvia e Gustavo pela amizade e pela presteza nas inúmeras vezes que me ajudaram.

À CAPES e FAPEMA pela bolsa concedida.

Ao Dr. Rodrigo de Souza Corrêa e aos professores Dr. Alzir A. Batista e Dr. Javier Ellena pela resolução da estrutura cristalina do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]\text{PF}_6$.

“I don’t suffer from insanity, I just enjoy every minute of it.”

Edgar Allan Poe

RESUMO

Neste trabalho foi feito o estudo teórico de complexos de rutênio de fórmula: *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺, [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺ e [RuCl(bCN)(bipy)(PP)]⁺, onde NN = 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy) e 1,10-fenantrolina (phen); PP = 1,1-Bis(difenilfosfino)metano (dppm), 1,2-Bis(difenilfosfino)etano (dppe), 1,3-Bis(difenilfosfino)propano (dppp), 1,4-Bis(difenilfosfino)butano (dppb) e 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf), NS = 2-mercaptopiridina (pyS), 2-mercaptopirimidina (prm), 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina (dmpm); pic = 2-picolinato; bCN = benzonitrila em nível da teoria DFT utilizando o funcional B3LYP. Os complexos tiveram suas estruturas otimizadas, as quais foram comparadas às estruturas obtidas experimentalmente por difração de raios X e apresentaram grande concordância com estas. A análise de decomposição de carga revelou que os ligantes NN, PP, NS, pic, bCN e Cl doam elétrons para o centro metálico tornando-o mais negativo, isso reflete na energia dos orbitais HOMO, que por sua vez pode ser relacionado com os valores dos potenciais de oxidação dos complexos. Pode-se observar que quanto maior o valor do potencial de oxidação, menor a energia do HOMO. Além disso, nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] os valores de potenciais de oxidação são mais anódicos porque os dois átomos de cloro somados doam mais para o rutênio que os ligantes NS e pic e bCN. Os espectros eletrônicos foram calculados e as bandas observadas em 420 e 290 nm nos complexos [Ru(NS)(NN)(PP)]⁺ puderam ser atribuídas a transições dos tipos MLCT e LLCT devido a análise da composição dos orbitais. As bandas de baixa intensidade observadas nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] em torno de 460 nm, mostraram ser transições do tipo MLCT do HOMO-2 para o LUMO, sendo que esses orbitais estão concentrados nos átomos de rutênio e nos ligantes NN, respectivamente. Os espectros vibracionais calculados estão de acordo com os dados experimentais. As bandas observadas em torno de 1380, 1160 e 760 cm⁻¹ foram atribuídas aos estiramentos νC-S e as bandas em 1715 cm⁻¹ ao estiramento νC=O; no ligante livre essa última banda é observada em 1654 cm⁻¹. A banda referente ao estiramento νC≡N, que aparece em 2229 cm⁻¹ na benzonitrila não coordenada, nos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺ aparece em 2250 cm⁻¹.

ABSTRACT

Ruthenium complexes with formulas: *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺, [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺ e [RuCl(bCN)(bipy)(PP)]⁺, where NN = 2,2'-bipyridine (bipy), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (Mebipy) e 1,10-phenanthroline (phen); PP = 1,1-Bis(diphenylphosphino)methane (dppm), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe), 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane (dppp), 1,4-Bis(diphenylphosphino)buthane (dppb) e 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf), NS = 2-mercaptopyridine (pyS), 2-mercaptopyrimidine (prm), 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidina (dmpm); pic = 2-picolinate; bCN = benzonitrile were studied in this thesis applying DFT theory with B3LYP functional. The complexes had their structures optimized and comparison with experimental structures determined by X ray crystallography show that they compare well. Charge decomposition analysis revealed that NN, PP, NS, pic, bCN and Cl ligands donate eletrons to the metal center making it more negative, what reflects in the HOMO energies, that can be related to oxidation potentials of the complexes. The higher the oxidation potential of the complexes the lower the energy of HOMO. In complexes *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] the oxidation potentials were more anodic because the two chlorine ligands together donate more than NS, pic or bCN ligands. Electronic spectra of the complexes [Ru(NS)(NN)(PP)]⁺ were calculated and the bands around 420 and 290 nm could be assigned to transitions of the type MLCT, LLCT based on the analysis of the orbitals composition. The bands of low intensity around 460 nm observed in the spectra of *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] were also MLCT transitions from HOMO-2 to LUMO, these orbitals are concentrated in ruthenium and NN ligands, respectively. The calculated vibrational spectra are in good agreement with experimental data, bands around 1380, 1160 e 760 cm⁻¹ were assigned to νC-S stretching and bands around 1715 cm⁻¹ to νC=O, in pic not coordinated this band appears at 1654 cm⁻¹. In free benzonitrile νC≡N band is observed at 2229 cm⁻¹, but in complexes [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺ this band is upshifted to 2250 cm⁻¹.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1.1 – Rutênio e DFT	15
1.2 - Bifosfinas, Marcaptoligantes, Picolinato e Benzonitrila como Ligantes. 19	
OBJETIVOS	33
DETALHES COMPUTACIONAIS	34
Resultados e Discussão	36
4.1. As Estruturas dos Complexos	36
4.1.1 – <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)]	36
4.1.2 – [Ru(NS)(NN)(PP)] ⁺ e [Ru(pic)(NN)(PP)] ⁺	45
4.1.3 – [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺	55
4.2 – Uma Visão a Nível Molecular	64
4.2.1 – <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)]	64
4.2.2 – [Ru(NS)(NN)(PP)] ⁺ e [Ru(pic)(NN)(PP)] ⁺	70
4.2.3 – [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺	76
4.3 – Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível	82
4.4 – Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho	91
5 – CONCLUSÃO	103
6 – REFERÊNCIAS	105
Apêndice A - Estruturas calculadas dos complexos e estruturas calculadas (azul) e experimentais (vermelho) sobrepostas.	123
Apêndice B - Tabela de atribuições das transições e espectros eletrônicos dos complexos.	129
Apêndice C - Tabela de atribuições das vibrações e espectros vibracionais dos complexos.....	150
Anexo I - Dados experimentais dos complexos estudados.....	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2-Mercaptopiridina	pySH
2-Mercaptopirimidina	prmH
4,6-Dimetil-2-Mercaptopirimidina	dmpmH
Ácido picolínico	picH
Benzonitrila	bCN
2,2'-Bipiridina	bipy
4,4'-Dimetil-2,2'-bipiridina	Mebipy
1,10-Fenantrolina	phen

1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno	dppf
1,1-Bis(difenilfosfino)metano	dppm
1,2-Bis(difenilfosfino)etano	dppe
1,3-Bis(difenilfosfino)propano	dppp
1,4-Bis(difenilfosfino)butano	dppb

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos ligantes bifosfínicos: a: n = 1 (dppm); n = 2 (dppe); n = 3 (dppp); n = 4 (dppb) e b: dppf.	18
Figura 2 - Estruturas dos ligantes a: 2-mercaptopiridina (pySH), b: 2-mercaptopirimidina (prmH) e c: 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina (dmpmH).	20
Figura 3 - Estrutura do ligante picH (a) e sua coordenação de modo bidentado ao metal M (b).	21
Figura 4 - Modos de coordenação de uma nitrila ao metal, a: end-on η^1 ; b: side-on η^2 ; c: modo de coordenação η^2 bimetalícos e d: modo de coordenação μ - η^2 - $\eta^2(\perp)$ -C $\equiv$ N.	22
Figura 5 - Estruturas dos compostos a: [Ru(NS)(bipy)(PP)]PF ₆ , b: [Ru(pic)(bipy)(PP)]PF ₆ , c: [RuCl(bCN)(NN)(PP)]PF ₆ e d: <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(PP)].	23
Figura 6 – Esquema representativo do ciclo autoconsistente.	29
Figura 7 - Estrutura dos complexos de fórmula <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)].	36
Figura 8: Estrutura do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)] calculada (esquerda) e estruturas experimental (vermelha) e calculada do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)] (azul) sobrepostas (direita).	38
Figura 9: Estrutura calculada do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)].	40
Figura 10: Estruturas ORTEP's dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppp)] (a), [Ru(pyS)(bipy)(dppf)]PF ₆ (b) e [Ru(dmpm)(bipy)(dppe)] PF ₆	41
Figura 11 - Conformações observadas em complexos com a dppf coordenada de forma bidentada; a: synperiplanar aclipsed; b: synclinal eclipsed; c: anticlinal eclipsed; d: synclinal staggered; e: anticlinal staggered e f: antiperiplanar staggered.	44
Figura 12 - Estrutura calculada e estruturas experimental (vermelha) e calculada (azul) sobrepostas para os complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺ (acima) e [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺ (abaixo).	46
Figura 13 - Estrutura ORTEP do compelxo [Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF ₆ (elipsoide com 30% de probabilidade) (acima) e estruturas calculada e experimental (vermelho) e calculada sobrepostas (azul) (abaixo).	51
Figura 14 – Cinética de isomerização <i>cis/trans</i> do complexo [RuCl ₂ (bipy)(dppf)] acompanhada por voltametria cíclica.	54
Figura 15 - Estruturas calculadas dos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺ (esquerda) e [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺ (direita) com os átomos de enxofre e oxigênio em posição <i>trans</i> a fósforo.	55
Figura 16 - Estrutura do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)] calculada (esquerda) e estruturas experimental (vermelha) e calculada (azul) sobrepostas (direita).	56
Figura 17 - Estrutura calculada do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppf)] ⁺	58
Figura 18 - Estudo cinético realizado em eletrólito PTBA 0,1 mol/L em CH ₂ Cl ₂ da reação do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen)(dppb)] (1,0x10 ⁻³ mol/L) e bCN (20x10 ⁻³ mol/L). O intervalo entre cada medida é de 7 minutos.	60

Figura 19 - Estudo cinético realizado em eletrólito PTBA 0,1 mol/L em CH ₂ Cl ₂ da reação do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)] (1,0x10 ⁻³ mol/L) e bCN (20x10 ⁻³ mol/L). A 2 ^a , 3 ^a e 4 ^a medidas foram realizadas de 3 em 3 minutos e as duas últimas após 2 e 3 horas.	60
Figura 20 - Cinética da reação do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen)(dppb)] com benzonitrila (excesso de 20 vezes) em CH ₂ Cl ₂ (D ₂ O) acompanhada por RMN ³¹ P{ ¹ H}.	63
Figura 21 – Cinética da reação do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)] (6,685x10 ⁻³ mol/L) com benzonitrila (0,1338 mol/L) em CH ₂ Cl ₂ (D ₂ O) acompanhada por RMN ³¹ P{ ¹ H}.	63
Figura 22 - HOMO's e LUMO's dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)] (acima) e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)] (abaixo).....	67
Figura 23 - HOMO's e LUMO's dos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺ (A), [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺ (B) e [Ru(pic)(bipy)(dppf)] ⁺ (C).	71
Figura 24 – HOMO's e LUMO's dos complexos [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)] ⁺ (acima) e [RuCl(bCN)(bipy)(dppf)] ⁺ (abaixo).....	80
Figura 25 – Espectro eletrônico calculado do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)].	83
Figura 26 – Espectros eletrônicos calculado e experimental do complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺	85
Figura 27 – Espectros eletrônicos calculado e experimental do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)] ⁺	88
Figura 28 – Espectros eletrônicos calculado e experimental do complexo [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺	89
Figura 29 – Espectros vibracionais calculado e experimental do complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺	92
Figura 30 – Espectro vibracional calculado do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)].	95
Figura 31 – Espectros vibracionais calculado e experimental do complexo [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺	98
Figura 32 – Espectros vibracionais calculado e experimental do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)] ⁺	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)].	37
Tabela 2 – Principais valores de distâncias e ângulos calculados para os complexos <i>trans</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)].	42
Tabela 3 - Diferença de energia (a. u.) dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)] nos estados singleto (S ₁), tripleto (S ₃) e quintupletto (S ₅) e na forma <i>trans</i> .	43
Tabela 4 - Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos [Ru(pyS)(bipy)(PP)] ⁺ .	46
Tabela 5 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos [Ru(NS)(bipy)(PP)] ⁺ .	47
Tabela 6 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos [Ru(pic)(bipy)(PP)] ⁺ .	48
Tabela 7 - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do complexo [Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF ₆ .	50
Tabela 8 – Energia do HOMO e valores dos potenciais de oxidação dos complexos.	53
Tabela 9 – Energias totais dos complexos [RuL(bipy)(PP)] e seus isômeros com os átomos de enxofre e oxigênio <i>trans</i> a fósforo.	55
Tabela 10 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados dos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺ .	57
Tabela 11 – Energias totais dos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺ e seus isômeros com o grupo nitrila <i>trans</i> a fósforo.....	59
Tabela 12 – Energia do HOMO e valores dos potenciais de oxidação dos complexos.....	62
Tabela 13 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)], polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).....	66
Tabela 14 – Cargas NBO dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)] (a.u.).	68
Tabela 15 – Valores de energia de interação dos ligantes cloreto nos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (NN)(PP)].	69
Tabela 16 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos [Ru(L)(bipy)(PP)] ⁺ , polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).....	73
Tabela 17 – Cargas NBO dos complexos [Ru(L)(bipy)(PP)] ⁺ (a.u.).....	74
Tabela 18 – Valores de energia de interação dos ligantes L (pyS, prm, dmpm e pic) nos complexos [Ru(L)(bipy)(PP)] ⁺	76
Tabela 19 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺ , polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).	78
Tabela 20 – Cargas NBO dos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺ (a.u.).	79
Tabela 21 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos <i>trans</i> -[RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺ (a benzonitrila em posição <i>trans</i> a fósforo), polarização	

electronica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).....	81
Tabela 22 – Valores de energia de interação do ligante bCN nos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)] ⁺	81
Tabela 23 - Energias de excitação (λ/nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)].....	84
Tabela 24 – Energias de excitação (λ/nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺	86
Tabela 25 – Energias de excitação (λ/nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)] ⁺	88
Tabela 26 – Energias de excitação (λ/nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺	90
Tabela 27 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)] ⁺ , [Ru(prm)(bipy)(dppp)] ⁺ e [Ru(prm)(bipy)(dppf)] ⁺	93
Tabela 28 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)], <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppp)] e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)].....	96
Tabela 29 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos [Ru(pic)(bipy)(dppe)] ⁺ , [Ru(pic)(bipy)(dppp)] ⁺ e [Ru(pic)(bipy)(dppf)] ⁺	99
Tabela 30 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)] ⁺ , [RuCl(bCN)(bipy)(dppb)] ⁺ e [RuCl(bCN)(bipy)(dppf)] ⁺	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Rutênio e DFT

O rutênio atrai a atenção de muitos centros de pesquisa por sua versatilidade, tal como pela ampla variedade de áreas de atuação de seus complexos como, por exemplo: conversão de energia solar em energia elétrica, fotodecomposição da água, catálise, bioinorgânica etc.^{1,2,3} Este metal forma compostos com os mais variados ligantes e apresenta química bem comportada, no sentido de que é relativamente fácil controlar suas propriedades por substituição dos ligantes a ele coordenado em comparação com outros metais. Nas últimas décadas a teoria do funcional da densidade (DFT- *Density Functional Theory*) se desenvolveu bastante, de modo que tem se tornado uma ferramenta indispensável na interpretação de medidas experimentais de propriedades de uma gama imensa de compostos de coordenação e também na condução de experimentos. Os métodos DFT se tornaram ferramentas de predição do comportamento químico, físico e biológico importante no estudo de reatividade química, atividade catalítica, fotofísica, espectroscopia e química de coordenação. Para ser mais específico, a DFT pode ser utilizado para calcular: estruturas otimizadas, energias, mecanismos de reação (barreiras energéticas e caminho de reação), funções de onda e orbitais moleculares, cargas atômicas, momentos de dipolo, multipolo, potenciais eletrostáticos e polarizabilidades, energias dos diferentes estados de spin, constantes de acoplamento, deslocamentos químicos no RMN, frequências vibracionais no infravermelho e Raman, energias de ionização, afinidades eletrônica, espectros eletrônicos no UV-Vis, espectros de EPR, efeito de solvatação etc.

Os métodos DFT têm descrito bem as propriedades de inúmeros tipos de complexos de rutênio com as mais variadas esferas de coordenação, como por exemplo, TD-DFT sido muito usado para elucidar as estruturas eletrônicas observadas em complexos de rutênio contendo ligantes amino,⁴ diiminas,^{5,6} acetonitrila,⁶ fosfina,⁷⁻⁹ grupos areno,¹⁰ nitrosil¹¹ e sulfóxido.¹²⁻¹⁴ Neste último, propriedades eletrônicas e fotofísicas de complexos de rutênio DMSO monodentado^{12,13}.

Baseado na estrutura cristalina, estudos computacionais foram realizados para determinar a estrutura eletrônica dos complexos $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{HPz})]$ e t,t,t - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HPz})_2]$ (HPz = pirazol). Os resultados teóricos obtidos do NBO (Natural Bond Orbital) e das análises de interação entre o rutênio e os ligantes pirazol, cloreto e trifenilfosfina foram usados para explicar as diferenças nos modos de estiramento nos espectros de infravermelho desses complexos e suas estruturas eletrônicas estudadas pela análise dos seus vários estados de transição que foram correlacionados e usados para análise dos espectros de UV-Vis.¹⁵ DFT tem sido usado para avaliar a energia de conversão entre diferentes conformeros contendo grupos ferrocenil ligados a 1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadienyl e também a energia envolvida na rotação de moléculas sob a influência de campo elétrico.¹⁶ Em particular para moléculas poliatômicas, os métodos DFT levam a previsões mais acuradas da estrutura molecular e das frequências vibracionais que os cálculos *ab initio* convencionais Hartree–Fock restrito (RHF) e teoria de perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem (MP2).¹⁷⁻²⁰ DFT se tornou o método computacional mais usado e é aplicado em muitas áreas da química, especialmente com moléculas grandes, por apresentar baixo custo computacional em comparação aos outros métodos. DFT consegue calcular bem geometria, energia de ligação, mecanismo, energia de ativação com boa acurácia.^{21,22}

Estudos teóricos desse tipo de sistema são de fundamental importância, pois nos permitem estabelecer parâmetros que guiam os procedimentos de síntese de sistemas similares e ajudem na elucidação e interpretação dos dados experimentais. Isto ocorre principalmente pela limitação dos equipamentos utilizados ou pela alta complexidade de alguns sistemas, gerando espectros contaminados e com sobreposição de bandas, tornando difíceis a atribuição das bandas e a observação de pequenas variações nas suas energias.

A despeito do grande número de estudos teóricos envolvendo estudos de mecanismo de reações, conformacionais, espectrais,²³⁻²⁷ de complexos de rutênio com vários tipos de ligantes, como: benzilideno, tiocianato, derivados bipyridínicos,²⁸⁻³⁰ derivados piridínicos,³¹ CO,³² fenolato,³³ haleto,³⁴ etc., pouco se encontra a respeito de complexos de rutênio contendo ligantes bifosfínicos. Estes ligantes, quando coordenados ao centro metálico, podem mudar completamente suas propriedades químicas e físicas. As bifosfinas presentes nos complexos que serão

estudados neste trabalho (Figura 1) apresentam de 1 a 4 fragmentos $-\text{CH}_2-$ ou um grupo ferrocenil ligando os átomos de fósforo, o que faz variar não somente as características eletrônicas, mas também influencia na geometria dos complexos, conferindo-lhes estruturas octaédricas com diferentes graus de distorção. Os valores observados por difração de raios X para as distâncias e ângulos das ligações nos complexos não se correlacionam da maneira esperada, por exemplo: para maiores valores de distâncias das ligações Ru–P espera-se que os valores de deslocamento químico de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sejam menores, pois os ligantes passariam a apresentar cada vez mais caráter de ligante livre, e estes apresentam baixos valores de deslocamento químico. Isso pode ser constatado na série de complexos $[\text{Ru}(\text{NS})(\text{bipy})(\text{PP})]\text{PF}_6$, onde aqueles contendo os ligantes dppe, dppp e dppf (que quando livres têm valores de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ similares ~ -16 ppm), apresentam valores crescentes de distâncias Ru–P (2,28, 2,29 e 2,33, respectivamente), mas os valores de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, apresentam-se na seguinte ordem: dppp > dppf > dppe (38 e 31 ppm, 50 e 45 ppm e 72 e 70 ppm, respectivamente). Os dois valores apresentados referem-se aos deslocamentos químicos dos átomos de fósforo *trans* posicionados aos átomos de nitrogênio da bipy e do mercapto-ligante, respectivamente, num padrão AX (sistema de dois spins caracterizado pelo fato de a diferença de frequência ressonante dos dois sinais ser muito maior que a constante de acoplamento ($|v_1 - v_2| \gg J_{12}$). A mesma tendência pode ser observada na série $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{PP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{PP})]\text{PF}_6$, onde PP = dppf e dppe. Além disso, os compostos contendo a bifosfina dppe, que forma anéis de cinco membros nos complexos, faz com que os valores de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sejam bastante elevados, sendo superiores aos dos complexos com dppf, dppp e 1,2-Bis(difenilfosfino)metano (dppm). Interessante também é o fato de o complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppm})]\text{PF}_6$, que forma anel de quatro membros, apresentar valores relativamente baixos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ~ 14 e 12 ppm. Nesse sentido, o cálculo teórico é uma ferramenta valiosa para a elucidação dessas questões. Ademais, os valores de potenciais de meia onda dos processos reversíveis observados, apesar de estarem coerentes com os valores de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, não respeitam os valores de pKa dos ligantes bifosfínicos livres, pois a dppp é mais básica que a dppe, e os $E_{1/2}$'s dos complexos com dppp são maiores. Os complexos contendo a bifosfina dppf apresentam dois processos redox em seus voltamogramas, correspondentes aos pares FeII/FeIII e RuII/RuIII , ao contrário do observado no complexo precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$, onde o par

RuII/RuIII ocorre em menor potencial. O cálculo das densidades eletrônicas sobre os centros metálicos de rutênio e ferro podem explicar os resultados experimentais observados.

Figura 1 - Estruturas dos ligantes bifosfínicos: a: $n = 1$ (dppm); $n = 2$ (dppe); $n = 3$ (dppp); $n = 4$ (dppb) e b: dppf.

Nos compostos contendo o ligante bCN, a frequência de vibração da ligação CN é um indicativo da intensidade da retrodoação, sabe-se que quanto menor é a energia da vibração mais intensa é a retrodoação, como pode ser observado em complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{R}-\text{CN})(\text{NH}_3)_5]\text{ClO}_4$, onde $\text{R}-\text{CN}$ = nitrilas. Através de cálculos teóricos pode-se prever os valores dessas frequências vibracionais e correlacioná-las com os resultados obtidos experimentalmente.

Diante do exposto acima, os cálculos teóricos são de grande valia para o entendimento das propriedades dos complexos metálicos que se pretende estudar, não somente porque podem explicá-los, mas também porque podem servir como base para outros sistemas que apresentam alguma similaridade.

1.2 Bifosfinas, Marcaptoligantes, Picolinato e Benzonitrila como Ligantes

Os compostos estudados neste trabalho contêm ligantes bifosfinas, que apresentam propriedades de ligação σ doadora e π receptora conferindo-lhes características que as fazem estabilizar as valências, tanto de estados de oxidação mais baixos como mais altos dos metais de transição.³⁵ Estes ligantes possuem efeito *trans* que não pode ser desprezado, pois este, aliado a efeitos estéricos facilita a formação de complexos dissociáveis que conduzem à formação de sítios vagos de coordenação imprescindíveis em catálise homogênea e também de algum interesse em testes biológicos.^{36,37} Os ligantes bifosfínicos que serão utilizados neste trabalho apresentam as estruturas mostradas na Figura 1.

Além de permitir estudos diversos relativos à força de ligação, labilidade, efeito dos ligantes, influência da retroatividade, afinidade de centros metálicos por tais ligantes, simplesmente pela variação dos substituintes ligados à fosfina,³⁸ a troca dos substituintes ligados ao átomo de fósforo também faz variar os ângulos de cone e de mordedura,³⁹ que tem grande relevância nas propriedades dos complexos. A química de coordenação complexos de rutênio (II) contendo bifosfinas tem recebido muita atenção nas últimas décadas, principalmente por sua aplicação na área de catálise homogênea.⁴⁰⁻⁴⁸ Em 1995 Noyori sintetizou o $[\text{RuCl}_2(\text{diphosphine})_2(\text{diamine})_2]$, complexo que catalisa a hidrogenação de cetonas não funcionalizadas.⁴⁰ A modificação da esfera de coordenação do rutênio (II) pela introdução de ligantes é necessária para se atingir alta atividade catalítica e seletividade e também para modelar suas propriedades catalíticas que são de grande interesse nessa classe de compostos.^{49,50}

Complexos de rutênio (II) têm sido usados também como dispositivos moleculares fotoativados.⁵¹⁻⁵⁴ A fácil modificação das propriedades fotofísicas e eletroquímicas, conseguidas pela variação da esfera de coordenação, torna esses compostos atrativos como fotossensores, fotocatalizadores e também como sensores biológicos e imunoensaios.⁵⁵⁻⁵⁹ Além disso, complexos polipiridínicos de rutênio têm sido extensamente estudados por suas potenciais aplicações industriais.⁶⁰⁻⁶² Desde a descoberta das propriedades fotoquímicas do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipyridine), há quase 30 anos atrás,⁶³ tem-se tentado

otimizar as propriedades desses sistemas através do uso de diferentes polipiridinas e derivados com diferentes moléculas como cianeto⁶⁴ e dimetilsulfoxido.⁶⁵

Os ligantes 2-mercaptopiridina (pyS), 2-mercaptopirimidina (prm) e 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina (dmpm) (Figura 2) têm ganhado especial atenção por suas implicações bioquímicas.^{66,67} Estes ligantes são de grande interesse na química de coordenação por apresentarem grande variedade de modos de coordenação ao metal (monodentado neutro,⁶⁸ bidentado,⁶⁹ ligante ponte,⁷⁰ monodentado aniônico⁷¹ ou ainda poderem se ligar a dois átomos metálicos⁷²) dependendo das condições que o metal impõe, além de formarem um grande número de complexos com metais dos blocos p, d e f. Há dois átomos doadores nestes tipos de ligantes, o átomo de enxofre, que é um centro mole e o átomo de nitrogênio que é um centro duro,⁶⁶ conferindo a estes ligantes a capacidade de se ligarem a metais moles e duros.

Figura 2 - Estruturas dos ligantes a: 2-mercaptopiridina (pySH), b: 2-mercaptopirimidina (prmH) e c: 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina (dmpmH).

As propriedades químicas e biológicas dos compostos organossulfurados são bastante conhecidos.^{73,74} 2-mercapto-piridina é um protótipo simples dos analogos das nucleobases purina e pirimidinas contendo enxofre que se liga ao centro metálico de vários modos.⁷⁵ A versatilidade da 2-mercapto-piridina é atribuída ao tamanho do átomo de enxofre e a sua proximidade com o átomo de nitrogênio. O fato de o átomo de enxofre ser “grande” permite que ele adote diferentes ângulos, uma vez coordenado ao centro metálico. Ligantes do tipo da 2-mercaptopiridina, com N e S doadores, formam uma variedade de complexos com vários tipos de íons metálicos.⁷⁶ Por causa de suas propriedades fotoquímicas e seu possível uso como droga antiviral, antimetabólito e antitumoral, ligantes como a mercaptopiridina e seus

complexos têm chamado atenção.⁷⁷⁻⁷⁹ Além disso, a química de coordenação de complexos de rutênio tem se expandido bastante devido a sua potencial aplicação em várias áreas.⁸⁰⁻⁸⁸

Ácidos carboxílicos N-heterocíclicos como o ácido picolínico, ácido 2-pirazina-carboxílico, que são eficientes doadores N,O exibem diversos modos de coordenação.⁸⁹ Nos complexos estudados neste trabalho o ácido picolínico (picH) liga-se ao metal de modo bidentado (Figura 3) através do N e O formando um anel de cinco membros.⁹⁰ Ligantes derivados dos ácidos piridinocarboxílicos são de grande importância pelo fato de estarem presentes em muitos produtos naturais: alcalóides, vitaminas e coenzimas.⁹¹ O picH é também importante do ponto de vista industrial, por exemplo, na descontaminação de reatores nucleares, onde o processo de descontaminação LOMI (low oxidation state metal íon) usa complexos de pic e V(II)/V(III) nas soluções de descontaminação.⁹²

Figura 3 - Estrutura do ligante picH (a) e sua coordenação de modo bidentado ao metal M (b).

A utilização da molécula de N_2 como ligante em complexos de rutênio na primeira metade do século XX despertou o interesse de pesquisadores em estudar esse sistema usando organonitrilas. A analogia estrutural das nitrilas com a molécula de nitrogênio ($:N \equiv N:$) (ambos contêm um átomo de nitrogênio com hibridização sp)⁹³ e a capacidade que este tipo de ligante tem de se coordenar pelo nitrogênio de várias maneiras ao centro metálico explica o grande interesse em seu estudo em complexos de coordenação.⁹⁴ Ligantes contendo o grupo nitrila podem se coordenar a íons metálicos de várias maneiras (Figura 4): através do par isolado do nitrogênio da nitrila, conhecida como coordenação end-on (Figura 4a); através dos elétrons π

da tripla ligação do $\text{--C}\equiv\text{N:}$, conhecida como side-on (Figura 4b)⁹⁵ etc. Atualmente nitrilas constituem uma importante classe de ligantes que formam uma ampla variedade de complexos estáveis de metais de transição, podendo estabilizar metais em vários estados de oxidação.⁹⁶ São amplamente usadas como solventes nas indústrias químicas e farmacêuticas e na fabricação de fibras poliméricas, plásticos e intermediários sintéticos, além de serem aditivos em gasolina e estarem presentes em vários tipos de inseticidas e herbicidas.⁹⁷

Figura 4 - Modos de coordenação de uma nitrila ao metal, a: end-on η^1 ; b: side-on η^2 ; c: modo de coordenação η^2 bimetalícos e d: modo de coordenação μ - η^2 - $\eta^2(\perp)$ - $\text{C}\equiv\text{N}$.

Os complexos contendo os ligantes bifosfinas, mercapto-piridina ou – pirimidina, picolinato e benzonitrila que serão estudados neste trabalho apresentam as estruturas mostradas na Figura 5.

Figura 5 - Estruturas dos compostos a: $[\text{Ru}(\text{NS})(\text{bipy})(\text{PP})]\text{PF}_6$, b: $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{PP})]\text{PF}_6$, c: $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]\text{PF}_6$ e d: $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PP})]$.

1.3 A Teoria do Funcional da Densidade

A DFT (*Density Functional Theory*) é o tratamento de estudo teórico de compostos de coordenação mais empregado. Assim, é importante definirmos o termo DFT e entendermos a base teórica que sustenta esse método.

A equação de Schroedinger pode ser escrita na seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Nessa equação, Ψ representa a função de onda que descreve o sistema, o qual contém todas as possíveis informações sobre o sistema que descreve. “E” representa a energia total do sistema, enquanto $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano (operador de energia). A equação de Schroedinger é uma equação de autovalores,

nesse tipo de equação, quando o operador ($\hat{H}$) atua sobre uma função (Ψ) ele regenera a função e o resultado é a própria função multiplicada por uma constante (E). O operador Hamiltoniano pode ser descrito como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A \cdot Z_B}{|R_A - R_B|}$$

Nessa equação o primeiro termo do hamiltoniano representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a energia cinética dos núcleos, o terceiro a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos, o quarto a interação coulombiana entre os elétrons e o último termo representa a interação coulombiana entre os núcleos.

A equação de Schroedinger é escrita com o operador Hamiltoniano, que é o operador de energia, daí se obtém a energia total do sistema. Mas como Ψ implica uma descrição completa do sistema, qualquer propriedade pode ser calculada bastando para isso utilizarmos o operador da propriedade que desejamos calcular. Para o átomo de hidrogênio e hidrogenóides a equação de Schroedinger tem solução exata e toma uma forma bem mais simples, pois os termos responsáveis pelas interações elétron-elétron e núcleo-núcleo desaparecem e a equação se torna:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|}$$

Para átomos mais pesados que o hidrogênio e para moléculas, mesmo as menores, a resolução da equação de Schroedinger é complicada devido aos vários termos presentes. Mas algumas aproximações podem ser feitas, uma delas é considerar que os núcleos dos átomos ocupam posições fixas, o que é bastante razoável, pois a massa do núcleo é bem maior que a dos elétrons e assim os elétrons se movimentam muito mais rapidamente que os núcleos dos átomos. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer,⁹⁸ que separa o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, tornando a resolução da equação de Schroedinger mais

simples, pois despreza o termo que representa a energia cinética do núcleo e considera o termo de energia potencial da repulsão entre os núcleos como constante:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons, o segundo a interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo e o terceiro a interação coulombiana entre os elétrons. Os dois primeiros termos dessa equação são fáceis de serem resolvidos porque envolvem coordenadas de um único elétron no primeiro termo e de um elétron e do núcleo (considerado fixo), no segundo termo. O terceiro termo (exceto para átomos muito simples) é difícil de ser tratado, pois não há resolução exata, já que envolve coordenadas de partículas que interagem mutuamente. Uma maneira de simplificar o problema é supor que os elétrons se movem sob a influência de um potencial médio, $v(r_i)$ criado pelas outras partículas. Isso reduz a equação de N partículas a N equações de partículas independentes e uma vez desacoplado o movimento dos elétrons, a equação de Schroedinger pode ser resolvida de modo autoconsistente para os N orbitais de um elétron Ψ_i usando o operador hamiltoniano numa forma mais simples:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 + \sum_i^n v(r_i) + \sum_i^n v(r_i)$$

O problema agora reside em conhecer a forma do potencial médio, $v(r_i)$. Mas Hohenberg e Kohn⁹⁹ mostraram que existe apenas uma forma para o potencial médio, de modo que se resolvido de maneira autoconsistente a equação de Schroedinger tem solução exata.

Uma vez definida a forma do hamiltoniano, pode-se utilizar a equação de Schroedinger para se encontrar o valor dos orbitais Ψ_i e a partir de Ψ_i determinar qualquer outra propriedade do sistema, por exemplo, a energia total. A energia total é definida como a soma das várias formas de energias presentes:

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC},$$

onde E_T representa a energia cinética dos elétrons, E_V é a energia potencial coulombiana, E_J é a energia de interação coulombiana dos elétrons (assumindo que eles se movem independentemente) e E_{XC} é energia de troca e correlação. O termo E_{XC} é, na verdade, composto pela soma de duas contribuições, a energia de troca (E_X) e a de correlação (E_C), que são termos usados para corrigir E_J , pois a suposição de que os elétrons se movem independentemente é falsa, devido ao fato de que o movimento de um elétron perturba o movimento dos outros (E_X). Além disso, os elétrons apresentam spin, e com o princípio de exclusão de Pauli estabelece, elétrons com o mesmo spin não ocupam o mesmo orbital (E_C). $E_V + E_J$ são bem definidas em todos os métodos, no entanto E_T e E_{XC} não tem forma exata, daí a necessidade das aproximações para esses termos, que são feitas através dos funcionais. A interpretação física de E_{XC} é difícil e o desenvolvimento de uma equação que defina E_{XC} corretamente constitui o maior obstáculo encontrado no DFT. Existem vários funcionais que são utilizados na química quântica. Um funcional $F(f)$ associa um número com o valor da função “f”, assim como em uma função $f(x)$, um número é associado à variável “x” para a qual a função “f” é definida.

O método Hartree-Fock apresenta seus próprios funcionais, que são definidos a partir dos orbitais Ψ_i , mas a equação de Schroedinger para um átomo de N-elétrons apresenta N funções de onda e consequentemente 3N variáveis:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N),$$

onde $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ são coordenadas espaciais de cada elétron.

Hohenberg e Kohn, em 1964, reformularam esta equação transformando-a em uma equação de apenas três variáveis e para isso eles introduziram o conceito de densidade eletrônica.⁹⁹

$$\rho(r) = \rho_{\alpha}(r) + \rho_{\beta}(r) = \sum_{i \in \alpha} \Psi_i^2(r) + \sum_{i \in \beta} \Psi_i^2(r)$$

Os teoremas de Hohenberg e Kohn mostram que a densidade eletrônica pode ser utilizada como a variável básica; e como a densidade eletrônica determina o potencial, ela também determina o hamiltoniano e consequentemente as propriedades deriváveis do hamiltoniano. Os teoremas de Hohenberg e Kohn são a base da teoria do funcional da densidade (DFT- Density Functional Theory), pois as informações sobre o sistema passam a ser dadas pela densidade eletrônica e não mais pela função de onda. Sendo assim, a energia pode ser escrita como:

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + V_{ext}(\rho),$$

onde F_{HK} é o funcional de Hohenberg e Kohn, que é a soma dos termos de energia cinética, de interação coulombiana elétron-elétron e o termo de troca e correlação e V_{ext} representa o potencial externo resultante das outras contribuições energéticas. Em princípio, a partir da densidade eletrônica pode-se calcular, por exemplo, a energia do estado fundamental E_0 e outras propriedades do estado fundamental a partir da densidade eletrônica $\rho_0(r)$ (representada por $n(r)$ no DFT) sem ter que se conhecer a forma da função de onda da molécula. No entanto, o teorema de Hohenberg e Kohn não diz como encontrar a forma de $\rho_0(r)$ sem antes encontrar a função de onda, muito menos diz como calcular E_0 .

A equação de Schroedinger é uma equação de N-elétrons, que interagem entre si, sob a influência de um potencial externo. Em 1965, Kohn e Sham, a partir do teorema de Hohenberg e Kohn, transformaram esta equação nas equações de Kohn-Sham,¹⁰⁰ onde os N-elétrons não mais interagem entre si, mas se movem sob a influência de um potencial efetivo:

$$h_{KS}\Phi_i(\rho) = \varepsilon_i\Phi_i(\rho)$$

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n](r)\right]\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r),$$

onde Φ_i são as funções orbitais de Kohn-Sham e u_{KS} , o potencial efetivo (potencial de Kohn-Sham) é função da densidade eletrônica $n(r)$, que é definida pela função de onda de Kohn-Sham:¹⁰⁰

$$v_{KS}[\rho] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho]$$

$$n(r) = \sum_i^{occ} |\Phi_i(r)|^2$$

Essas equações devem ser resolvidas de modo autoconsistente. A Figura 6 mostra um esquema do ciclo autoconsistente. Após a escolha de um funcional de troca e correlação, E_{xc} , o primeiro passo é fazer uma aproximação para a densidade eletrônica $\rho(r)$. A partir de $\rho(r)$ obtém-se o valor do potencial de Kohn-Sham, v_{KS} . Então, colocando-se o valor de v_{KS} na equação de Schroedinger obtém-se um novo valor de densidade eletrônica $\rho'(r)$. O ciclo repete-se até que $\rho'(r)$ seja igual a $\rho(r)$ (dentro de uma tolerância previamente estabelecida).

Figura 6 – Esquema representativo do ciclo autoconsistente.

O potencial de Kohn-Sham é definido como a soma do potencial externo, do potencial de Hartree e do potencial de troca e correlação (v_{xc}):

$$v_{KS} = v_{ext} + v_{Hartree} + v_{xc}$$

Ao contrário dos potenciais v_{KS} , $v_{Hartree}$ e v_{xc} , que dependem da densidade eletrônica, o potencial externo só depende das coordenadas espaciais, pois é basicamente o potencial gerado pelos núcleos dos átomos. O potencial externo, o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação são dados por:

$$v_{ext}(r) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(r - R_{\alpha}),$$

onde v_{α} é a atração coulombiana núcleo-elétron e R_{α} é a coordenada do núcleo.

$$v_{Hartree}(r) = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|}$$

e

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)},$$

onde E_{xc} é a energia de troca e correlação.

A energia total, a partir da teoria de Kohn-Sham é:

$$E_{DFT} = - \sum_i^{occ} \int d^3r \Phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \Phi_i(r) + \int d^3r v_{ext} n(r) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + E_{xc},$$

onde os termos da equação representam a energia cinética, a energia devida ao potencial externo, e as energias devidas aos potenciais de Hartree e de troca e correlação, respectivamente. Esta equação pode ainda ser escrita de forma mais compacta:

$$E_{DFT} = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \int d^3r \left[\frac{1}{2} v_{Hartree}(r) + v_{xc}(r) \right] n(r) + E_{xc}.$$

A esta equação deve ser adicionado o termo que representa a repulsão coulombiana:

$$E_{nn} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

A energia total, dada pela teoria de Kohn-Sham não é conhecida de forma exata, isso porque a contribuição energética devida ao potencial de troca e

correlação, E_{xc} , também não é conhecido de forma exata. Daí a necessidade do desenvolvimento de vários funcionais para se prever a estrutura eletrônica e propriedades das moléculas.

A primeira aproximação para o valor de E_{xc} e também a mais simples é a aproximação de densidade local LDA (Local-Density Approximation) desenvolvida por Kohn e Sham em 1965.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr,$$

onde ε_{xc} é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme de densidade $\rho = \rho(r)$. Essa aproximação se justifica pela suposição de que ρ varia muito lentamente com a posição. O potencial de troca e correlação pode ser então definido como:

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}\rho(r) + \rho(r)\frac{\delta \varepsilon_{xc}\rho}{\delta \rho}$$

A LDA pressupõe sistemas como um gás de elétrons homogêneo e dá bons resultados para sistemas cuja densidade varia pouco com a posição, no entanto não representa bem sistemas que não possuem densidade homogênea. Para tais sistemas utiliza-se a aproximação do gradiente generalizado GGA (Generalized-Gradient Approximations), que considera a densidade eletrônica ρ e o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ nesse ponto e o termo de troca-correlação é escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr$$

Na aproximação LDA existe apenas um valor de $\varepsilon_{xc}[\rho = \rho(r)]$, mas na aproximação GGA existem várias formas para $e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$, que originam vários

funcionais diferentes, entre eles o desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof¹⁰¹ que é o mais comum.

Além das aproximações LDA e GGA pode-se ainda combinar os funcionais de troca e correlação obtidos por diferentes aproximações para se obter os funcionais híbridos. Dentre os vários funcionais que existem, um dos mais utilizados por apresentar resultados excelentes é o B3LYP, que é uma combinação dos funcionais desenvolvidos por Becke¹⁰² e por Lee, Yang e Parr (LYP)¹⁰³. Nele, os três parâmetros E_X^{B88} (funcional de Beche), E_C^{VWN} (funcional de Vosko-Wilk-Nusair) e E_C^{LYP} (funcional de LYP) são somados aos funcionas E_{XC}^{LDA} (funcional baseado na aproximação LDA) e E_X^{HF} (funcional de troca nas equações Hartree-Fock):

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}$$

Nessa equação a_x , a_0 e a_c são constantes.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar os complexos do tipo: *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺, [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺ e [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺, onde NS = 2-mercaptopiridina (pyS), 2-mercaptopirimidina (prm) e 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina (dmpm); PP = 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf), 1,1-Bis(difenilfosfino)metano (dpmm), 1,2-Bis(difenilfosfino)etano (dppe), 1,3-Bis(difenilfosfino)propano (dppp) e 1,4-Bis(difenilfosfino)butano (dppb); NN = 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy) e 1,10-fenantrolina (phen); pic = 2-picolinato e bCN = benzonitrila, com o intuito de:

1. Estudar os efeitos da coordenação dos ligantes pyS, prm e dmpm, pic e bCN e substituição dos cloretos nas propriedades dos complexos.
2. Realizar cálculos estruturais desses compostos e compará-los com os valores experimentais observados por difração de raios x de monocristal;
3. Desenvolver cálculos para obtenção de espectros vibracionais dos complexos, a fim de caracterizar os dados experimentais e avaliar as atribuições feitas, principalmente para ligações como $\text{C}\equiv\text{N}$ (bCN) e $\text{C}=\text{O}$ (pic);
4. Estudar a influência do tamanho das bifosfinas empregadas nas propriedades físicas e químicas dos complexos, como: efeito de blindagem dos núcleos de fósforo, magnitude dos ângulos de cone e de mordedura e dos ângulos P–Ru–P e estudar a relação que essas medidas estabelecem entre si e com outras propriedades;
5. Realizar cálculos de propriedades termodinâmicas, como energia de interação e avaliar a estabilidade dos complexos e sua relação com os valores de potenciais redox observados experimentalmente.

3 DETALHES COMPUTACIONAIS

O estudo teórico foi conduzido por meio de cálculos das estruturas eletrônicas. A otimização das geometrias das estruturas, além dos cálculos de energia de ligação, distribuição de cargas e frequências vibracionais dos complexos de rutênio contendo ligantes bifosfina, bipyridinas, mercaptoligantes, picolinato e benzonitrila foram realizadas com a utilização do programa GAUSSIAN 03.¹⁰⁴ Os cálculos foram realizados usando a teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com as correções de gradiente fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP).^{105,106} A avaliação da estrutura eletrônica foi feita através do método NBO (Natural Bond Orbitals),¹⁰⁷ que localiza os orbitais canônicos e os transforma em orbitais de centro, orbitais de ligação, orbitais de caroço e de pares isolados, de acordo com a visão de estrutura química de Lewis. Todas as possíveis multiplicidades de spin foram analisadas, no intuito de verificar a diferença energética entre as diferentes multiplicidades.

A função de base LANL2TZ (Los Alamos National Laboratory 2 triple zeta)¹⁰⁸ foi utilizada para otimização das estruturas, análise dos orbitais e descrição das frequências vibracionais. Os cálculos DFT foram realizados combinando as funções de base LANL2TZ para os átomos de rutênio e ferro e as bases de Pople 6-31G* para os demais átomos. Os cálculos DFT foram utilizados para a otimização das estruturas, análises dos orbitais e descrição das frequências vibracionais. É comum se utilizar um fator de escala, que multiplica as frequências vibracionais calculadas, para aproximar os valores teóricos dos experimentais,¹⁰⁹ sendo que nesse trabalho utilizou-se o fator de escala de 0,9654.¹¹⁰ TD-DFT (Time dependent density functional theory) foi utilizado para calcular os espectros eletrônicos dos complexos. As cargas dos átomos e moléculas foram calculadas pelo método NBO,¹¹¹ como implementado pelo Gaussian 03. As ligações químicas foram estudadas através do programa AOMIX.^{112,113}

Para estudar o caráter doador-receptor dos átomos que compõem a molécula utilizou-se o método CDA (Charge Analysis Decomposition), desenvolvido por Frenking, G. et al.,¹¹⁴ no qual as moléculas foram divididas em dois fragmentos e a interação entre eles foi analisada. As interações foram estudadas fazendo-se cada

ligante (Cl, NN, PP, NS, pic e bCN) isoladamente, como um dos fragmentos e o resto da molécula como o outro fragmento. A função de onda de um complexo, por exemplo, o $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, é expressa como uma combinação linear dos orbitais de fronteira de um fragmento (bipy, por exemplo) com o outro fragmento que deve ser a outra parte da molécula ($[\text{Ru}(\text{pic})(\text{dppe})]^+$). Além disso, foi utilizado o método EDA (Energy Decomposition Analysis) desenvolvido por Morokuma^{115,116} e modificado posteriormente por Ziegler e Rauk,¹¹⁷ que calcula a energia de interação entre os fragmentos escolhidos da molécula e representa uma poderosa ferramenta para análise qualitativa e quantitativa das ligações químicas.¹¹⁸ A energia de interação é a diferença entre a energia total do complexo e a soma das energias totais dos fragmentos:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{complexo}} - (E_{\text{fragm1}} + E_{\text{fragm2}})$$

Quando os dois fragmentos se aproximam para formar a ligação eles interagem de várias maneiras, daí vários termos contribuem para a composição da energia de interação, que pode ser calculada pela equação:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{exch-rep}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{ct}},$$

onde E_{elec} representa a energia de interação eletrostática entre os fragmentos; $E_{\text{exch-rep}}$ a energia de troca-repulsão devida ao princípio de exclusão de Pauli (elétrons com mesmo spin se repelem); E_{pol} a contribuição de polarização e E_{ct} representa o termo que considera a transferência de carga (doação e retrodoação).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. As Estruturas dos Complexos

4.1.1 *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)]

As estruturas dos complexos de fórmula *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], onde NN = bipy, phen e Mebipy e PP = bifosfina, apresentam os átomos de fósforo *trans* posicionados aos átomos de cloro e de nitrogênio da bipy, phen ou Me-bipy (Figura 7). Todas as estruturas foram calculadas e apresentaram geometrias octaédricas distorcidas em torno do átomo central, devido aos altos valores de mordedura P–Ru–P das bifosfinas e aos baixos ângulos N–Ru–N da bipy, phen ou Me-bipy, assim como observado experimentalmente. As estruturas apresentaram todas grupo pontual C₁.

Figura 7 - Estrutura dos complexos de fórmula *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)].

A coordenação do ligante ao centro metálico tira a coplanaridade dos anéis da bipy, phen e Me-bipy. Os ângulos N–Ru–N calculados foram de aproximadamente 77°, enquanto que os ângulos P–Ru–P foram de 73, 85, 93, 94 e 96° nos complexos contendo as bifosfinas dppm, dppe, dppp, dppb e dppf, respectivamente, e os ângulos Cl–Ru–Cl calculados foram em torno de 90°. Os principais valores de distâncias e ângulos podem ser encontrados na Tabela 1. Os resultados calculados descrevem bem as estruturas experimentais¹ das moléculas, uma vez que as distâncias e ângulos mostram-se apenas pouco diferentes dos resultados experimentais e as tendências encontradas são as mesmas.

Tabela 1 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)].

E/C (Å, °)	NN=bipy PP=dppm	NN=bipy PP=dppe	NN=bipy PP=dppp	NN=bipy PP=dppb	NN=Mebipy PP=dppb	NN=phen PP=dppb	NN=bipy PP=dppf
Ru–P_{Cl}	---/2,35319	2,2465(8)/2,34016	2,280(3) e 2.284(3)/2,34676	2,279(3)/2,36709	---/2,36246	2,286(1)/2,36275	2,289(2)/2,41052
Ru–P_N	---/2,36424	2,2907(9)/2,38247	2,313(3) e 2.321(3)/2,39996	2,331(3)/2,40701	---/2,40597	2,322(1)/2,40425	2,345(2)/2,45221
Ru–N_P	---/2,12549	2,129(3)/2,12220	2,117(9) e 2.113(9)/2,12482	2,088(8)/2,13621	---/2,13623	2,117(4)/2,14234	2,118(6)/2,12348
Ru–N_{Cl}	---/2,10634	2,070(3)/2,09459	2,100(8) e 2.091(8)/2,11535	2,097(8)/2,10669	---/2,11014	2,092(3)/2,11706	2,086(6)/2,10848
Ru–Cl_P	---/2,35319	2,4815(8)/2,49867	2,476(3) e 2.474(3)/2,49362	2,484(3)/2,50545	---/2,50857	2,491(1)/2,50831	2,4876(19)/2,46727
Ru–Cl_N	---/2,46131	2,4267(9)/2,48798	2,426(3) e 2.428(3)/2,50384	2,428(3)/2,46693	---/2,46857	2,417(1)/2,46390	2,433(2)/2,48558
P–Ru–P	---/72,97	84,91(3)/85,20	92,85(10) e 91.61(11)/93,25	93,5(1)/94,55	---/94,47	93,89(4)/94,14	96,86(7)/96,14
N–Ru–N	---/77,35	77,75(10)/77,56	77,3(4) e 77.5(4)/77,08	76,7(3)/77,48	---/77,24	78,2(1)/78,15	78,0(3)/77,33
Cl–Ru–Cl	---/89,49	88,90(3)/91,06	92,40(9) e 91.57(9)/94,58	91,8(1)/89,13	---/89,10	92,46(4)/88,87	92,08(7)/88,38

* Os índices N, P e Cl indicam que os átomos estão em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e cloro, respectivamente.

As distâncias Ru–N_P (nitrogênio *trans* a fósforo) calculadas foram maiores que as distâncias Ru–N_{Cl} (nitrogênio *trans* a cloro), ficando em torno de 2,12 Å, enquanto que Ru–N_{Cl} ficaram em torno de 2,10 Å (Tabela 1). As distâncias Ru–P crescem à medida que o ângulo P–Ru–P se torna mais obtuso. Em todos os complexos as distâncias Ru–P_{Cl}, com o átomo de fósforo em posição *trans* ao átomo de cloro são menores que as distâncias Ru–P_N, com o átomo de fósforo em posição *trans* ao átomo de nitrogênio. As distâncias Ru–P, Ru–N e Ru–Cl calculadas superestimam os valores experimentais em torno de 0,08, 0,03 e 0,04 Å, respectivamente, mas estão em boa concordância com os resultados experimentais, conforme pode ser observado na Figura 8, que traz as estruturas experimental e calculada sobrepostas do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)].

Figura 8: Estrutura do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] calculada (esquerda) e estruturas experimental (vermelha) e calculada do *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] (azul) sobrepostas (direita).

As diferenças nas distâncias e ângulos observados já eram esperados, uma vez que o cálculo foi realizado para as moléculas livres no vácuo. O efeito do empacotamento no estado sólido precisa ser considerado, assim como a presença do contra-íon e do solvente de cristalização presentes nos cristais medidos experimentalmente.¹ Esses fatores alteram as forças intermoleculares dispersivas e as forças eletrostáticas, criando uma superfície de energia potencial ao redor da molécula capaz de influenciar na sua geometria.¹¹⁹ Por exemplo, as cargas

negativas que circundam o íon complexo $[\text{CpClZrClZrCp}_3]^+$ (Cp = ciclopentadienil) no cristal tem grande influência no comprimento da ligação Zr–Cl¹²⁰ e o ângulo Cu–O–Si na molécula $[\text{tBu}_3\text{PCuOSiPh}_3]$, que na fase gasosa é de 117°, no estado sólido é praticamente 180° devido a interações dispersivas intermoleculares.¹²¹ A influência do ambiente químico nos comprimentos e ângulos das ligações de uma molécula fica evidente nas estruturas de raios X do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$ e dos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ (Figura 9). Esses compostos cristalizam formando células unitárias contendo 4, 8 e 4 moléculas, respectivamente, mas as moléculas presentes nas células unitárias são de dois tipos. O complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$ cristaliza no sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$ e apresenta dois tipos de moléculas com parâmetros geométricos diferentes na célula. As moléculas são bastante semelhantes, mas pode-se observar uma pequena variação na distância Ru–P_N que valem 2,313(3) e 2,321(3) Å e nos ângulos P–Ru–P (92,85(10) e 91,61(11)°) e Cl–Ru–Cl (92,40(9) e 91,57(9)°) (Tabela 1). As distâncias Ru–P no complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ apresentam valores mais discrepantes, as distâncias Ru–P_{Cl} são iguais a 2,3349(11) e 2,3221(11) Å, enquanto que as distâncias Ru–P_N são de 2,3480(10) e 2,3333(11) Å (Tabela 4). Mesmo assim, a porcentagem de erro nos complexos nas distâncias e ângulos não passou de 2,5%.

As estruturas dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ também foram otimizadas. Na forma *trans* as distâncias Ru–P são próximas, pois nesses compostos ambos os átomos de fósforo estão em posição *trans* aos átomos de nitrogênio da bipy ou derivados, enquanto que nos complexos na forma *cis* há uma discrepância maior, porque um dos átomos de fósforo está *trans* posicionado a nitrogênio e o outro a cloro. O mesmo ocorre com os comprimentos das ligações Ru–N e Ru–Cl. Observou-se ainda que os comprimentos das ligações Ru–P, Ru–N e Ru–Cl aumentam (Tabela 2). Nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ as distâncias Ru–P são de 2,34016 e 2,38247 Å, forma *trans* essas distâncias são de 2,38969 e 2,38308 Å. Do mesmo modo, no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$ essas distâncias são de 2,34676 e 2,39996 Å, enquanto que no complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$ essas distâncias são de 2,40422 e 2,41097 Å. Comportamento similar é encontrado nas ligações Ru–N e Ru–Cl. As maiores distâncias podem explicar a menor estabilidade dos isômeros na forma *trans* em relação à *cis*. As energias totais das

moléculas na forma *trans* e *cis* estão dispostas na (Tabela 3), como se pode observar as formas *trans* apresentam valores de energia total mais altos. Isso pode explicar em parte o fato da síntese desse composto gerar preferencialmente a forma *cis*. Apesar da energia dos complexos na forma *cis* ser menor que na forma *trans*, a diferença de energia entre esses isômeros é pequena, daí o fato de ambas as formas serem geradas durante a síntese. Para o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)], que é o que apresenta maior diferença de energia total entre as formas *cis* e *trans*, a diferença de energia entre essas duas formas é de -0,00513119 a.u.

Figura 9: Estrutura calculada do complexo *trans*-[RuCl₂(bipy)(dppe)].

Figura 10: Estruturas ORTEP's dos complexos $cis-[RuCl_2(bipy)(dppp)]$ (a), $[Ru(pyS)(bipy)(dppf)]PF_6$ (b) e $[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]PF_6$.

Tabela 2 – Principais valores de distâncias e ângulos calculados para os complexos *trans*-[RuCl₂(NN)(PP)].

Calc. (Å, °)	NN=bipy, PP=dppm	NN=bipy, PP=dppe	NN=bipy, PP=dppp	NN=bipy, PP=dppb	NN=Mebipy, PP=dppb	NN=phen, PP=dppb	NN=bipy, PP=dppf
Ru–P_N	2,38004	2,38969	2,40422	2,42512	2,40467	2,40050	2,41926
Ru–P_N	2,39062	2,38308	2,41097	2,40703	2,42190	2,42461	2,50024
Ru–N_P	2,11225	2,13611	2,14374	2,15484	2,16874	2,17480	2,13085
Ru–N_P	2,11101	2,12748	2,14846	2,16700	2,15690	2,17576	2,13763
Ru–Cl	2,48009	2,49552	2,50427	2,46732	2,51142	2,50808	2,46984
Ru–Cl	2,46340	2,46099	2,47817	2,50943	2,46849	2,46856	2,50262
P–Ru–P	72,16	82,68	86,69	89,84	89,90	89,88	91,85
N–Ru–N	77,97	77,05	75,50	75,30	75,16	76,09	75,22
Cl–Ru–Cl	171,59	170,47	167,84	167,65	167,57	167,31	167,14

* Os índices N e P indicam que os átomos estão em posição *trans* a nitrogênio e fósforo, respectivamente.

Também foram otimizadas as estruturas *cis* com os estados de spin tripleto e quintupletto (Tabela 3). Os resultados mostraram que a forma singleto apresentou menor energia que a forma tripleto, sendo que a diferença de energia foi $>0,05$ a.u. A forma tripleto, por sua vez, foi mais estável que a forma quintupletto e a diferença de energia entre os estados quintupletto e singleto foi $>0,07$ a.u. O cloro é um ligante campo fraco, mas a força do campo ligante, devida principalmente aos ligantes bipy, phen ou Mebipy e às bifosfinas é suficiente para explicar a diferença de energia entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , que não permitem que os elétrons saltem dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , impedindo assim que às moléculas assumam os estados de spin mais elevado tripleto e quintupletto.

Tabela 3 - Diferença de energia (a. u.) dos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] nos estados singleto (S_1), tripleto (S_3) e quintupletto (S_5) e na forma *trans*.

Complexo	S_1	$S_3 - S_1$	$S_5 - S_1$	$E_{trans} - E_{cis}$
NN=bipy, PP=dppm	-3158,41889878	0,05238638	0,07590794	-0,00513119
NN=bipy, PP=dppe	-3197,75220854	0,05707703	0,09637981	0,00363014
NN=bipy, PP=dppp	-3237,06147490	0,05740611	0,09340428	$3,3 \times 10^{-5}$
NN=bipy, PP=dppb	-3276,35958758	0,05439395	0,07282615	0,00095691
NN=Mebipy, PP=dppb	-3354,99781968	0,05500524	0,07261637	0,00086972
NN=phen, PP=dppb	-3352,59300918	0,05531852	0,15200167	0,00159512
NN=bipy, PP=dppf	-3628,44086203	0,05615185	0,07896568	0,00482636

O grupo ferrocenil apresenta várias configurações definidas pelos ângulos de torção entre os anéis. Sendo assim, existem seis conformações que o ligante dppf pode assumir: “synclinal staggered”, “synperiplanar aclipsed”, “synclinal eclipsed”, “anticlinal staggered”, “anticlinal elipsed” e “antiperiplanar staggered”¹²² (Figura 10). Além disso, os planos dos anéis Cp podem não ser paralelos, dependendo do ambiente químico que a coordenação impõe (ângulo de cone, ângulo de mordedura, distâncias Ru–P). O ligante dppf livre apresenta uma conformação antiperiplanar

staggered com os planos dos anéis ciclopentadienil paralelos. A literatura reporta a forma “synclinal staggre”, na qual o ângulo de torção deve estar entre 18 e 54°, como a mais frequente (Figura 10-d).

No complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] a coordenação dos dois átomos de fósforo do ligante dppf ao rutênio faz os anéis de ciclopentadienil perderem a coplanaridade. Os anéis ciclopentadienil podem girar em torno do eixo imaginário que passa pelos centróides dos anéis Cp e pelo átomo de ferro localizado entre os anéis,¹²³ pois não há ligações individuais entre o Fe²⁺ e os átomos de carbono dos anéis. Além disso, a diferença de energia entre as diferentes estruturas que o ligante dppf pode assumir é pequena e isso permite que o ligante mude sua conformação e se coordene ao centro metálico através de ambos os átomos de fósforo. As distâncias experimentais e calculadas do Fe ao centroide Cp são de 1,64 e 1,67 Å, respectivamente, e os valores dos ângulos de torção entre os anéis são de 17° e 20°, respectivamente. Para o ferroceno, a diferença de energia entre as simetrias D_{5h} e D_{5d} é de 9,88x10⁻⁴ a.u. (0,62 kcal/mol) calculada usando o modelo B3LYP/6-31G(d), comparada com 1,43x10⁻³ a.u. (0,9 kcal/mol) medida por difração de elétron na fase gasosa.¹²⁴

Figura 11 - Conformações observadas em complexos com a dppf coordenada de forma bidentada; a: synperiplanar aclipsed; b: synclinal eclipsed; c: anticlinal elipsed; d: synclinal staggre; e: anticlinal staggered e f: antiperiplanar staggered.

4.1.2 [Ru(NS)(NN)(PP)]⁺ e [Ru(pic)(NN)(PP)]⁺

Na reação dos complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(PP)] com os ligantes NS (pyS, prm e dmpm) e pic os dois ligantes cloreto são substituídos pelos ligantes NS e pic, que se coordenam ao rutênio pelos átomos de nitrogênio e enxofre (para os ligantes NS) e oxigênio (para o ligante pic). Os átomos de nitrogênio desses ligantes se coordenam em posição *trans* aos átomos de fósforo, enquanto que os átomos de enxofre (NS) e oxigênio (pic) ocupam posições *trans* aos átomos de nitrogênio da bipy. A presença dos anéis de cinco membros formados pela coordenação da bipy e dos anéis de quatro (dppm, pyS, prm, dmpm), cinco (dppe, pic), seis (dppp) e sete (dppb) membros formados pela coordenação das bifosfinas, ou ainda da presença do grupo ferrocenil entre os átomos de fósforo explicam as estruturas octaédricas distorcidas. A Figura 11 mostra as estruturas teóricas e experimentais sobrepostas dos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ e [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺. Os valores dos ângulos N–Ru–N calculados são muito similares aos valores experimentais obtidos por difração de raios X (ambos ~77°). Os ângulos P–Ru–P calculados também apresentam valores próximos aos experimentais, em torno de 73, 85, 93, 94 e 96° para os complexos contendo os ligantes dppm, dppe, dppp, dppb e dppf, respectivamente. Na Figura 11 existe uma interação do tipo π -stacking intramolecular entre um grupo fenil da dppe e o prm no complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺. Observe que o grupo fenil se inclina em direção ao prm, ficando mais próximo deste e os planos dos anéis ficam “mais paralelos” na estrutura experimental em vermelho. Os valores calculados apresentam apenas pequenos desvios em relação aos experimentais, as Tabelas 4, 5 e 6 trazem os principais valores de distâncias e ângulos dos complexos [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺ e [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺.

Figura 12 - Estrutura calculada e estruturas experimental (vermelha) e calculada (azul) sobrepostas para os complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ (acima) e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ (abaixo).

Tabela 4 - Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$.

E/C (Å, °)	PP=dppe	PP=dppp	PP=dppf
Ru–P_{N(pyS)}	2,2782(5)/2,37267	2,2977(10)/2,38325	2,3349(11) e 2,3221(11)/2,42732
Ru–P_N	2,2745(5)/2,37681	2,3006(11)/2,39902	2,3480(10) e 2,3333(11)/2,44848
Ru–N_P	2,1323(17)/2,15445	2,138(3)/2,15279	2,129(3) e 2,131(3)/2,14672
Ru–N_S	2,1073(16)/2,14313	2,117(3)/2,13978	2,105(3) e 2,117(3)/2,14597
Ru–N(S)_P	2,1162(17)/2,15362	2,133(3)/2,15645	2,119(3) e 2,117(3)/2,15675
Ru–S_N	2,4270(5)/2,48995	2,4024(12)/2,48544	2,4136(11) e 2,4145(11)/2,48318
C–S	1,742(2)/1,74701	1,766(4)/1,75439	1,758(4) e 1,750(5)/1,74975
P–Ru–P	83,522(19)/83,72	89,8 2(4)/90,54	95,12(4) e 95,35(4)/95,53
N–Ru–N	77,28(7)/76,65	77,28(12)/76,63	77,28(12) e 77,38(13)/76,65
N(S)–Ru–S	67,67(5)/66,56	68,54(10)/66,83	67,49(9) e 67,84(10)/66,68

* Os índices N, P e S indicam que os átomos estão em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e enxofre, respectivamente.

Tabela 5 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺.

E/C (Å, °)	NS=prm PP=dppe	NS=prm PP=dppp	NS=prm PP=dppf	NS=dmpm PP=dppe	NS=dmpm PP=dppp	NS=dmpm PP=dppf
Ru–P_{N(S)}	2,2888(8)/2,37051	2,2938(19)/2,38141	2,3416(10)/2,45555	2,2876(9) e 2,2868(8)/2,36759	2,2906(6)/2,37957	2,3395(10)/2,36759
Ru–P_N	2,2963(7)/2,37262	2,2984(18)/2,39767	2,3315(10)/2,42046	2,2771(8) e 2,2733(8)/2,37943	2,3061(6)/2,39927	2,3332(11)/2,37943
Ru–N_P	2,123(2)/2,14959	2,135(5)/2,15628	2,143(3)/2,16429	2,144(3) e 2,146(3)/2,15976	2,1267(18)/2,16036	2,133(3)/2,15976
Ru–N_S	2,109(3)/2,14336	2,115(5)/2,14451	2,125(3)/2,16800	2,116(3) e 2,120(3)/2,15361	2,1177(18)/2,15682	2,123(3)/2,15361
Ru–N(S)_P	2,119(3)/2,15480	2,119(5)/2,15678	2,125(3)/2,14215	2,161(3) e 2,159(3)/2,20908	2,1630(18)/2,20626	2,165(3)/2,20908
Ru–S	2,4074(8)/2,47215	2,4020(18)/2,47627	2,4158(10)/2,47704	2,4032(8) e 2,4015(8)/2,45888	2,4061(6)/2,46159	2,3921(10)/2,45888
C–S	1,743(4)/1,74269	1,721(7)/1,74498	1,730(4)/1,73923	1,725(3) e 1,728(3)/1,73967	1,723(2)/1,74069	1,724(4)/ 1,73967
P–Ru–P	83,10(3)/83,41	89,72(7)/90,43	94,07(4)/94,59	82,52(3) e 82,58(3)/83,75	90,38(2)/90,25	95,44(4)/95,00
N–Ru–N	77,79(11)/76,73	77,4(2)/76,55	76,54(12)/76,14	76,59(10) e 76,69(10)/76,36	76,72(7)/76,25	76,25(13)/76,36
N(S)–Ru–S	67,72(7)/66,95	67,83(16)/66,88	67,38(9)/66,70	67,47(8) e 67,52(8)/66,60	67,36(5)/66,55	67,74(9)/66,60

* Os índices N, P e S indicam que os átomos estão em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e enxofre, respectivamente.

Tabela 6 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados para os complexos [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺.

E/C (Å, °)	PP=dmpm	PP=dppe	PP=dppp	PP=dppf
Ru–P _{N(pic)}	---/2,37885	2,2998(9)/2,38364	2,31489/2,40502	2,3480(7)/2,46015
Ru–P _{N(bipy)}	---/2,39004	2,3166(10)/2,40048	2,32700/2,42112	2,3515(7)/2,48252
Ru–N(pic) _P	---/2,15246	2,131(3)/2,15837	2,13161/2,15812	2,118(2)/2,14936
Ru–N(bipy) _P	---/2,11561	2,111(3)/2,12282	2,10476/2,12120	2,106(2)/2,12149
Ru–N	---/2,11921	2,073(3)/2,12389	2,07598/2,12366	2,062(2)/2,12220
Ru–O	---/2,09369	2,087(2)/2,09857	2,10564/2,09789	2,0935(19)/2,09708
C–O	---/1,30724	1,291(4)/1,30763	1,27587/1,30667	1,260(4)/1,30606
C=O	---/1,22228	1,226(5)/1,22272	1,22315/1,22300	1,233(4)/1,22332
P–Ru–P	---/72,82	82,64(3)/83,90	92,42772/91,24	97,19(3)/97,50
N–Ru–N	---/77,42	77,98(11)/77,40	78,32(58)/77,42	78,19(9)/77,41
N(pic)–Ru–O	---/77,96	77,58(11)/77,70	77,39(13)/77,45	77,73(8)/77,76

* Os índices N e P indicam que os átomos estão em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e enxofre, respectivamente.

As distâncias Ru–N (NS) nos complexos com o ligante dmpm são maiores que nos complexos similares com os ligantes pyS e prm, o que pode ser devido ao impedimento estérico causado pelos grupos metilas presentes. A ordem de ligação de Mayer das ligações Ru–N (NS) nos complexos contendo os mercaptoligantes é menor para os complexos com dmpm. Nos complexos [Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]⁺, [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ e [Ru(pyS)(bipy)(dppe)]⁺ as ordens de ligação são de 0,362, 0,365 e 0,373, respectivamente, e os comprimentos de ligação são de 2,20908, 2,15480 e 2,15362 Å, respectivamente. A desprotonação dos ligantes NS devido à coordenação ao rutênio implica no aumento do comprimento das ligações C–S. As distâncias C=S calculadas para os complexos e os resultados experimentais observados (C=S ~1,75 Å) foram maiores que no ligante livre na forma tiona (pySH C=S = 1,68 Å),¹²⁵ e menores que a ligação C–S (na forma tiol, C=S = 1,81 Å),¹²⁶ sugerindo um caráter parcial de dupla ligação. A ordem de ligação de Mayer das ligações C=S nos complexos contendo pyS está em torno de 1,11, enquanto que nos complexos contendo prm e dmpm a ordem de ligação está em torno de 1,15. As distâncias –C=C– e –C=N– nos anéis aromáticos dos mercaptoligantes, picolinato, bifosfinas, bipyridina apresentam valores muito similares aos experimentais. Dados

experimentais adicionais de síntese e caracterização dos complexos podem ser encontrados no anexo I.

Assim como acontece com a bipy, que é distorcida quando coordenada ao centro metálico e tem os ângulos N–C–C–N menores que quando não está coordenada, a coordenação dos mercaptoligantes ao rutênio também faz variar o ângulo N–C–S. No ligante pyS livre este ângulo é de 119° ,¹²⁵ enquanto que nos complexos esse ângulo varia para 109° nos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$.¹ O valor calculado para esse ângulo nas estruturas foi de 110° . As estruturas cristalográficas dos ligantes prm e dmpm livres não foram encontradas, no entanto, Freeman et. al.,¹²⁷ em estudo teórico realizado utilizando uma série de funcionais e conjunto de bases diferentes mostra que esse ângulo deve estar próximo de 119° . Os valores experimental e teórico dos ângulos N–C–S nos complexos contendo prm e dmpm foram de 110° e 111° ,¹ respectivamente. A coordenação dos ligantes NS aproxima os átomos de nitrogênio e enxofre (NS) do rutênio e distorce os ligantes, fazendo diminuir o valor dos ângulos N–C–S. Nos complexos contendo pic os ângulos calculados para as ligações N–C–C (carboxilato) e C–C–O (carboxilato) foram de 117° e 114° , respectivamente. Nos complexos $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ os valores medidos experimentalmente para os ângulos N–C–C e C–C–O (carboxilato) foram de 116° ¹ e na estrutura cristalográfica do ácido picolínico esses ângulos mediram 120° e 114° .¹²⁸ Os ângulos N–C–C e C–C–O são comprimidos pela coordenação.

O cristal do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ foi obtido por evaporação lenta em solução do complexo em uma mistura de diclorometano e metanol. A medida de difração de raios X foi realizada num difratômetro automático NONIUS KAPPA CCD, com radiação da linha $K\alpha$ do molibdênio ($0,2107 \text{ \AA}$). A Tabela 7 traz os dados de refinamento da estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e a Figura 12 mostra a estrutura de raios X desse composto e as estruturas experimental e calculada sobrepostas para esse composto.

Tabela 7 - Dados cristalográficos e de refinamento da estrutura do complexo [Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF₆.

Fórmula Molecular	[RuC ₄₃ H ₃₈ N ₃ O ₂ P ₃]PF ₆ .CH ₂ Cl ₂
Massa Molecular (g/mol)	1021,67
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensões da célula unitária	a = 12,40220(10) Å; α= 73,0520(10)° b = 12,69390(10) Å; β= 78,3960(10)° c = 16,4812(2) Å; γ = 63,6710(10)°
Volume/Z	2216,68(4) Å ³ /2
Densidade calculada	1,531 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,649 mm ⁻¹
F(000)	1036
Tamanho do cristal	0,24 x 0,23 x 0,18 mm ³
Intervalo de θ para a coleta de dados	3,09 to 26,77°.
Intervalo dos índices	-15≤h≤15, -16≤k≤16, -20≤l≤20
Reflexões coletadas	17428
Reflexões independentes	9351 [R(int) = 0.0345]
Completaza para θ = 26.77°	98,9 %
Max. e min. de transmissão	0,921 e 0,876
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/restrições/parametros	9351 / 0 / 551
S	1,062
Índices R final [I>2σ(I)]	R1 = 0,0487, wR2 = 0,1409
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0574, wR2 = 0,1474
Δρ _{max} e Δρ _{min}	0,833 e -0,729 e.Å ⁻³

Figura 13 - Estrutura ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]\text{PF}_6$ (elipsoide com 30% de probabilidade) (acima) e estruturas calculada e experimental (vermelho) e calculada sobrepostas (azul) (abaixo).

A substituição dos átomos de cloro pelos mercaptoligantes pys, prm e dmpm faz aumentar o comprimento da ligação Ru–P (*trans* ao átomo de cloro) isso reflete na diminuição da ordem de ligação. Nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ e

$[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, por exemplo, os comprimentos das ligações Ru–P são de 2,340 e 2,373 Å, respectivamente, enquanto que a ordem de ligação de Mayer dessas ligações é de 0,821 e 0,812, respectivamente. Para a ligação Ru–P (em posição *trans* ao átomo de nitrogênio da bipy), no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ a distância e a ordem de ligação são de 2,382 Å e 0,820, enquanto que no complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ são de 2,377 e 0,826 Å, respectivamente. O mesmo argumento é válido para a ligação Ru–N (em posição *trans* ao cloro), a substituição do cloro *trans* posicionado ao nitrogênio pelo átomo de enxofre faz aumentar a distância Ru–N de 2,094 para 2,143 Å, enquanto a ordem de ligação diminui de 0,393 para 0,360. De modo geral, a mesma tendência é observada nas estruturas dos outros complexos estudados. Nos complexos contendo pic, as distâncias Ru–P (*trans* ao nitrogênio do pic) aumentam e as distâncias Ru–P (*trans* ao nitrogênio da bipy) diminuem ao passo que a ordem de ligação de Mayer dessas ligações apresentam valores menores para a ligação Ru–P (*trans* ao nitrogênio do pic). A coordenação do ligante pic ao centro metálico não afeta significativamente sua estrutura, os valores de distâncias e ângulos de ligação continuam essencialmente os mesmos em comparação com a estrutura de raios X do ligante picolinato livre.¹²⁸

A coordenação dos ligantes NS e pic deixa o valor da energia dos orbitais HOMO mais baixos em comparação com os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PP})]$. A energia do HOMO de um composto pode ser associada com a energia de ionização ($-E_{\text{HOMO}} \propto E_i$),¹²⁹ pois o elétron que é retirado da molécula é o de maior energia, que está localizado neste orbital. A energia de ionização, que por sua vez pode ser associada ao potencial de oxidação do composto ($E_i \propto E^\circ$).^{130,131} Apesar das medidas de energia de ionização serem realizadas no estado gasoso e as medidas de potenciais de oxidação serem feitas em solução, em ambos os casos trata-se da retirada de elétrons da molécula e a proporcionalidade entre a energia de ionização e o potencial de oxidação é válida. A Tabela 8 traz os valores dos potenciais de oxidação dos compostos e as energias dos HOMO's. Dados experimentais adicionais de síntese e caracterização dos complexos podem ser encontrados no anexo I.

Tabela 8 – Energia do HOMO e valores dos potenciais de oxidação dos complexos.

Complexo/ $E_{\text{HOMO}}(\text{a.u.})/E_{\text{pa}}(\text{mV})$	L=2Cl ⁻	L=pyS	L=prm	L=dmpm	L=pic
[RuL(bipy)(dppm)]	-0,16837/ 680	---	---	---	-0,29023/ 1277
[RuL(bipy)(dppe)]	-0,17400/ 726	-0,26984/ 918	-0,27821/ 1068	-0,27102/ 981	-0,29139/ 1321
[RuL(bipy)(dppp)]	-0,17261/ 690	-0,27198/ 921	-0,27891/ 1113	-0,27056/ 950	-0,29019/ 1206
[RuL(bipy)(dppf)]	-0,17384/ 695-1038*	-0,27026/ 810*-1122	-0,27709/ 857*-1275	-0,27100/ 857*-1222	-0,28731/ 822*-1550

* Indica que a oxidação se refere ao processo FeII/FeIII. Os potenciais de oxidação são em relação ao eletrodo Ag/AgCl.

Como pode ser observado, quanto menor a energia do HOMO, maior o potencial de oxidação do composto, em outras palavras, maior a energia necessária para remover o elétron. Por exemplo, os complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)], *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)], *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] apresentam, nesta ordem, valores crescentes de potencial de oxidação (E_{pa}), enquanto que os valores de energia do HOMO (E_{HOMO}) seguem ordem inversa. A exceção dos complexos [Ru(pyS)(bipy)(dppf)]⁺ e [Ru(dmpm)(bipy)(dppf)]⁺, o mesmo é observado nos outros complexos contendo os ligantes pic e NS. O complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ tem potencial de oxidação $E_{\text{pa}} = 1068$ mV e energia do HOMO $E_{\text{HOMO}} = -0,27821$ a.u., enquanto que o complexo [Ru(prm)(bipy)(dppp)]⁺ tem $E_{\text{pa}} = 1113$ mV e energia do HOMO $E_{\text{HOMO}} = -0,27892$ a.u. De modo semelhante, o complexo [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ tem $E_{\text{pa}} = 1321$ mV e $E_{\text{HOMO}} = -0,29139$ a.u., enquanto que o [Ru(pic)(bipy)(dppp)]⁺ tem $E_{\text{pa}} = 1206$ mV e $E_{\text{HOMO}} = -0,29019$ a.u.,

A cinética de isomerização do complexo *trans*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] para *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] acompanhada pela técnica de voltametria cíclica (Figura 13) mostra que o potencial de oxidação da forma *trans* ($E_{\text{pa}} = 550$ mV) é menor que o da forma *cis* ($E_{\text{pa}} = 695$ mV). A energia dos orbitais HOMO desses complexos

acompanha a mesma tendência, a energia do HOMO da forma *trans* foi de -0,17113 e da forma *cis* foi de -0,17384 a.u.

Figura 14 – Cinética de isomerização *cis/trans* do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ acompanhada por voltametria cíclica.

A Tabela 9 mostra os valores de energia total para os complexos contendo NS e pic. Também foram feitos cálculos das estruturas dos complexos $[\text{Ru}(\text{NS})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$ com os átomos de enxofre (NS) e oxigênio (pic) *trans* posicionados aos de fósforo. A Figura 14 traz as estruturas calculadas dos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ com os átomos de enxofre e oxigênio em posição *trans* a fósforo. Como esperado, os valores de energia calculados para essas estruturas foram maiores que aqueles calculados para as estruturas obtidas experimentalmente, onde os átomos de enxofre e oxigênio encontram-se em posição *trans* aos de nitrogênio da bipy. Usualmente, as estruturas dos complexos obtidos nas sínteses são as mais estáveis, uma vez que os sistemas tendem a alcançar os estados termodinâmicos mais estáveis. Dados experimentais adicionais de síntese e caracterização dos complexos podem ser encontrados no anexo I.

Tabela 9 – Energias totais dos complexos [RuL(bipy)(PP)] e seus isômeros com os átomos de enxofre e oxigênio *trans* a fósforo.

Complexo	L=pyS, E(a.u.)/ E _{trans} – E _{cis} (a.u.)	L=prm, E(a.u.)/ E _{trans} – E _{cis}	L=dmpm, E(a.u.)/ E _{trans} – E _{cis}	Lpic, E(a.u.)/ E _{trans} – E _{cis}
[RuL(bipy)(dppm)]	---	---	---	-2674,08706999 /0,006965
[RuL(bipy)(dppe)]	-2923,03319829/ 0,00027968	-2939,07074296/ 0,00778335	-3017,71126854/ 0,00397155	-2713,41422641 /0,00648337
[RuL(bipy)(dppp)]	-2962,34469808/ 0,0109105	-2978,38143144/ 0,0119695	-3057,01898653/ 0,018282155	-2752,72099326 /0,00974826
[RuL(bipy)(dppf)] ¹³²	-3353,73083163/ 0,01114414	-3369,76921328/ 0,01366865	-3448,40864301/ 0,0234386	-3144,11131404 /0,00697571

Figura 15 - Estruturas calculadas dos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ (esquerda) e [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ (direita) com os átomos de enxofre e oxigênio em posição *trans* a fósforo

4.1.3 [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺

Neste trabalho também foram estudados os complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺. Esses compostos apresentaram estruturas semelhantes aos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], mas no lugar do ligante cloreto em posição *trans* ao átomo de nitrogênio da bipy ou derivados temos uma molécula de benzonitrila. A Figura 15 mostra a estrutura do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺ calculada sobreposta à estrutura experimental obtida por difração de raios X.

Figura 16 - Estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]$ calculada (esquerda) e estruturas experimental (vermelha) e calculada (azul) sobrepostas (direita).

A estrutura experimental do ligante bCN livre, medida a 198 K, apresenta a distância $\text{C}\equiv\text{N}$ igual a 1,137(14) e ângulo $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ igual a 180° .¹³³ Nos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$ a distância $\text{C}\equiv\text{N}$ foi essencialmente a mesma, mas os ângulos $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ foram menores ($\sim 175^\circ$). Isso acontece devido ao efeito estérico causado principalmente pelos anéis aromáticos dos grupos fenil das bifosfinas. Com a coordenação da benzonitrila ao rutênio, a distância $\text{Ru}-\text{Cl}$ diminui, enquanto que a distância $\text{Ru}-\text{P}$ aumenta (Tabela 10). A retrodoação tem um papel importante nesse comportamento, devido ao caráter π -receptor do ligante benzonitrila que, quando coordenado, recebe elétrons do centro metálico por retrodoação, diminuindo a densidade eletrônica sobre o metal.

Para os complexos contendo o ligante benzonitrila, os comprimentos de ligação são similares àqueles observados em complexos de rutênio contendo fosfinas, mas as distâncias $\text{Ru}-\text{N}$ (bCN) são menores que as outras ligações $\text{Ru}-\text{N}$ (bipy, Me-bipy, phen); isso porque o grupo ciano é um receptor mais forte que o átomo de nitrogênio heterocíclico. As duas distâncias $\text{Ru}-\text{N}$ (bipy) são diferentes. As distâncias $\text{Ru}-\text{N}_P$, que estão *trans* posicionados aos átomos de fósforos em todos os complexos deste tipo, são maiores que as distâncias da outra ligação $\text{Ru}-\text{N}$ (NN) como consequência da forte influência *trans* dos átomos de fósforo da bifosfina.

Tabela 10 – Principais valores de distâncias e ângulos experimentais e calculados dos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺.

E/C (Å, °)	NN=bipy PP=dppe	NN=bipy PP=dppb	NN=Mebipy PP=dppb	NN=phen PP=dppb	NN=bipy PP=dppf
Ru–P_{Cl}	2,2775(9)/2,35659	2,3161(9)/2,38442	/2,38030	2,3166(7)/2,38224	2,3161(10)/2,31617
Ru–P_N	2,3096(10)/2,39421	2,3490(9)/2,42843	/2,42671	2,3434(7)/2,42358	2,3757(10)/2,37566
Ru–N_P	2,128(3)/2,13796	2,111(3)/2,13744	/2,13673	2,111(2)/2,14544	2,106(3)/2,10617
Ru–N(bCN)	2,022(3)/2,02815	2,007(3)/2,02206	/2,02146	2,011(2)/2,01954	2,002(3)/2,00234
Ru–N	2,079(3)/2,11284	2,090(3)/2,12290	/2,12400	2,0919(19)/2,13320	2,089(3)/2,08879
Ru–Cl_P	2,4336(10)/2,48816	2,4514(9)/2,48645	/2,48904	2,4555(7)/2,48826	2,4692(10)/2,46910
C≡N	1,140(5)/1,16289	1,135(4)/1,16267	/1,16270	1,139(3)/1,16258	1,142(5)/1,14201
P–Ru–P	84,84(3)/85,24	93,25(3)/95,49	/95,54	92,78(2)/95,2	96,17(3)/96,16
N–Ru–N	77,90(13)/77,32	77,97(12)/77,28	/77,10	79,03(8)/77,99	77,88(12)/77,87
C–C≡N	179,2(5)/167,56	177,0(4)/178,58	/168,48	174,7(3)/178,51	177,2(4)/177,25

* Os índices N, P e Cl indicam que os átomos estão em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e cloro, respectivamente.

Experimentalmente a coordenação da benzonitrila ao rutênio para formar os complexos com a benzonitrila coordenada em posição *trans* ao nitrogênio da bipy ocorre em duas etapas; primeiro a benzonitrila se coordena ao rutênio ocupando a posição do cloreto em posição *trans* ao átomo de fósforo, depois ocorre a isomerização e a benzonitrila troca de posição com o outro átomo de cloro em posição *trans* ao de nitrogênio da bipy. O ligante cloreto mais lábil é aquele em posição *trans* ao átomo de fósforo. Apesar de o átomo de cloro em posição *trans* ao átomo de fósforo ser mais lábil, nos complexos contendo a benzonitrila, esse ligante se encontra coordenado em posição *trans* ao átomo de nitrogênio da bipy ou derivados. Há casos em que as estruturas cineticamente favoráveis são também as mais estáveis. Nos complexos contendo a benzonitrila estudados neste trabalho as estruturas cineticamente favoráveis não são as mais estáveis termodinamicamente: nos complexos de estrutura $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$ (Figura 16) estudados o ligante bCN coordena-se ao centro metálico inicialmente em posição *trans* ao átomo de fósforo (cineticamente favorável) e depois passa a ocupar a posição *trans* aos átomos de nitrogênio da bipy (termodinamicamente favorável).¹³⁴

Figura 17 - Estrutura calculada do complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$.

Os valores de energia total dos isômeros estão dispostos na Tabela 11, nesses complexos os isômeros contendo a benzonitrila em posição *trans* ao nitrogênio da bipy apresentaram menor energia. As Figura 17 e 18 mostram as cinéticas acompanhadas por voltametria cíclica das reações dos complexos *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] com benzonitrila.

Tabela 11 – Energias totais dos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺ e seus isômeros com o grupo nitrila *trans* a fósforo.

Complexo	E/E _{trans} – E _{cis} (a.u.)
RuCl(bCN)(bipy)(dppe)	-3061,86460564/ 0,00370263
RuCl(bCN)(bipy)(dppb)	-3140,47684137/ 0,0395363
RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)	-3219,11773603/ 0,0060173
RuCl(bCN)(phen)(dppb)	-3216,71042069/ 0,00535654
RuCl(bCN)(bipy)(dppf)	-3492,55243009/ 0,0047196

Figura 18 - Estudo cinético realizado em eletrólito PTBA 0,1 mol/L em CH₂Cl₂ da reação do *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] (1,0x10⁻³ mol/L) e bCN (20x10⁻³ mol/L). O intervalo entre cada medida é de 7 minutos.

Figura 19 - Estudo cinético realizado em eletrólito PTBA 0,1 mol/L em CH₂Cl₂ da reação do *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] (1,0x10⁻³ mol/L) e bCN (20x10⁻³ mol/L). A 2^a, 3^a e 4^a medidas foram realizadas de 3 em 3 minutos e as duas últimas após 2 e 3 horas.

Observe que os valores das energias dos orbitais HOMO dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$, com a benzonitrila coordenada em posição *trans* ao nitrogênio da bipy e *trans* ao átomo de fósforo da bifosfina estão de acordo com os resultados experimentais obtidos para as cinéticas de coordenação da benzonitrila nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{phen})(\text{dppb})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ acompanhadas por voltametria cíclica. Nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{phen})(\text{dppb})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ os potenciais de oxidação do RuII foram de 640 e 695 mV, respectivamente, enquanto que nos complexos intermediários *trans*- $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{phen})(\text{dppb})]^+$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$, com a benzonitrila coordenada em posição *trans* ao átomo de fósforo esses potenciais foram de 1280 e 810 mV (Figuras 17 e 18), respectivamente. A coordenação da benzonitrila estabiliza o íon complexo, diminuindo a energia do HOMO. Nos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$, com a benzonitrila coordenada em posição *trans* ao nitrogênio da bipy os potenciais de oxidação observados foram ainda maiores, e conseqüentemente as energias dos HOMO's foram as menores (Tabela 12). O complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$, por exemplo, apresenta a energia do HOMO igual a -0,17400 a.u. e o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$, igual a -0,17234 a.u. Observe que o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ apresenta menor energia, enquanto o valor do seu potencial de oxidação $E_{\text{pa}} = 726$ mV é maior que o potencial de oxidação $E_{\text{pa}} = 687$ mV do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$. Observe também que os complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppb})]^+$ têm as energias dos HOMO's bem menores que para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$, respectivamente. O $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ tem energia do HOMO igual a -0,28840 a.u. e o $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppb})]^+$ igual a -0,28760 a.u., bem menores que os valores observados para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$, e os potenciais de oxidação apresentam valores bem mais elevados, 1383 mV para o $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e 1436 mV para o $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppb})]^+$ (Tabela 12).

Tabela 12 – Energia do HOMO e valores dos potenciais de oxidação dos complexos

Complexo	$L=2Cl^-$ $E_{HOMO}(a.u.)/E_{pa}(mV)$	$L=bCN(E_{HOMO}/E_{pa})$	$bCN_{trans}(E_{HOMO}/E_{pa})$
[RuL(bipy)(dppe)]	-0,17400/726	-0,28840/ 1383	-0,28269/---
[RuL(bipy)(dppb)]	-0,17234/687	-0,28760/ 1436	-0,28230/---
[RuL(Mebipy)(dppb)]	-0,16924/571	-0,28384/ 1383	-0,27790/---
[RuL(phen)(dppb)]	-0,17233/----	-0,28679/ 1448	-0,28089/1260
[RuL(bipy)(dppf)]	-0,17384/685-1032*	-0,28328/ 938*-1621	-0,28254/800

Os potenciais de oxidação são em relação ao eletrodo Ag/AgCl. * Indica que a oxidação se refere ao processo Fe^{II}/Fe^{III} . bCN_{trans} refere-se aos complexos onde a benzonitrila está em posição *trans* a fósforo.

Pelos resultados obtidos nas cinéticas pode-se também ver que a reação da benzonitrila com *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] ocorre mais rápido que com *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)]. A substituição da bifosfina dppb por dppf faz com que a ordem de Mayer da ligação Ru–Cl_p aumente de 0,741 no *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] para 0,908 no *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)], tornando essa ligação mais forte e dificultando a saída do primeiro átomo de cloro para entrada da benzonitrila. A cinética de coordenação da benzonitrila também foi acompanhada por ³¹P {¹H} NMR, como pode se ver nas Figuras 19 e 20, a reação ocorre num tempo bem menor para o *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] que para o *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)].

Figura 20 - Cinética da reação do *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] com benzonitrila (excesso de 20 vezes) em CH₂Cl₂ (D₂O) acompanhada por RMN ³¹P{¹H}.

Figura 21 – Cinética da reação do *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] ($6,685 \times 10^{-3}$ mol/L) com benzonitrila (0,1338 mol/L) em CH₂Cl₂ (D₂O) acompanhada por RMN ³¹P{¹H}.

4.2 Uma Visão a Nível Molecular

4.2.1 *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)]

A fim de entender a estrutura eletrônica dos complexos, assim como as ligações químicas envolvidas, especialmente Ru–L, o programa AOMIX foi usado para calcular a composição dos orbitais moleculares dos complexos e para fazer a análise de decomposição de carga (CDA). A análise de decomposição de carga é uma importante ferramenta de estudo das moléculas, que permite analisar as interações entre os ligantes e o metal. Ela é feita dividindo-se a molécula em fragmentos, pode-se fazer de cada átomo um fragmento, ou pode-se ainda dividir a molécula em dois fragmentos somente, para analisar como um dos fragmentos interage com o outro. Por exemplo, pode-se fazer da bipy um dos fragmentos e do resto da molécula o outro, dessa forma pode-se saber a doação σ e π do ligante para o metal, a retrodoação do metal para o ligante e a polarização eletrônica do fragmento. Quando um ligante se coordena ao centro metálico sua nuvem eletrônica é distorcida e a polarização eletrônica mede essa distorção, que é causada pelas cargas permanentes e pelos multipolos induzidos presentes no centro metálico e no ligante, tratados como fragmentos pelo AOMIX.

Como esperado, de modo geral existe uma transferência de carga dos ligantes para o centro metálico. Nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] há uma forte doação de elétrons dos ligantes cloreto (~1,4 e-) para o fragmento [Ru(NN)(PP)]²⁺, enquanto que o ligante bipy, phen e Mebipy doam ~0,35 e- para o fragmento [RuCl₂(PP)] e os ligantes PP doam ~0,75 e- para o fragmento [RuCl₂(NN)] (Tabela 13). Para os ligantes bipy, phen e Me-bipy a retrodoação é pequena (~0,13 e-) e para o ligante cloreto é negligenciável, mas para os ligantes PP a retrodoação é maior que 0,45 e-. Na Tabela 13 pode-se observar também que o cloreto *trans* posicionado a nitrogênio doa mais elétrons para o centro metálico que o cloreto *trans* ao átomo de fósforo, e que a Mebipy no complexo *cis*-[RuCl₂(Mebipy)(dppb)] é melhor doador que a bipy e a phen, devido à presença dos grupos metila, que conferem maior basicidade a esse ligante.

É importante notar que na análise de decomposição de carga (CDA) os termos doação e retrodoação não se referem somente a interações de transferência de carga, mas correspondem à reorganização total da densidade eletrônica, incluindo a polarização eletrônica. Assim, a diferença entre a doação e a

retrodoação de elétrons entre os fragmentos não é igual à transferência de carga total indicada por $CT(2 \rightarrow 1) - CT(1 \rightarrow 2)$ nas tabelas.

Tabela 13 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).

Fragm = NN	NN=bipy, PP=dppe	NN=bipy, PP=dppp	NN=bipy, PP=dppf	NN=bipy, PP=dppb	NN=Mebipy, PP=dppb	NN=phen, PP=dppb	NN=bipy, PP=dppm
NN – Ru (CT(2->1))	0,339	0,349	0,368	0,361	0,369	0,360	0,334
Ru – bipy	0,133	0,137	0,154	0,140	0,134	0,135	0,125
PL(1) - PL(2)	2,5	3,2	2,7	2,4	2,5	2,3	2,6
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,209	0,235	0,224	0,221	0,240	0,223	0,199
Fragm = PP							
PP – Ru (CT(2->1))	0,788	0,786	0,757	0,743	0,738	0,742	0,659
Ru – dppe	0,519	0,461	0,455	0,488	0,495	0,491	0,454
PL(1) - PL(2)	0,3	0,8	0,6	0,6	0,5	0,4	-0,1
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,733	0,741	0,696	0,698	0,684	0,700	0,664
Fragm = Cl_N							
Cl(N) – Ru (CT(2->1))	0,745	0,711	0,736	0,738	0,736	0,734	0,732
Ru – Cl(N)	0,004	0,001	0,000	0,004	0,004	0,004	0,001
PL(1) - PL(2)	4,2	4,1	3,7	3,9	4,0	4,1	4,1
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,615	0,590	0,609	0,623	0,620	0,623	0,630
Fragm = Cl_P							
Cl(P) – Ru (CT(2->1))	0,696	0,684	0,711	0,718	0,718	0,722	0,695
Ru – Cl(P)	0,006	0,008	0,005	0,005	0,005	0,005	0,001
PL(1) - PL(2)	3,8	3,6	3,7	3,9	3,9	3,9	4,1
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,585	0,588	0,641	0,602	0,598	0,601	0,607

Os índices N e P referem-se aos átomos de cloro em posição *trans* a fósforo.

Nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] os HOMO's ficam concentrados nos ligantes cloreto e no rutênio, enquanto que os LUMO's se localizam sobre a bipy, phen ou Mebipy. Os orbitais "p" dos ligantes cloreto tem uma participação de ~31% na composição dos orbitais HOMO desses complexos, e os orbitais "d" do rutênio contribuem com ~57%. Os orbitais "p" da bipy, phen e Me-bipy, por outro lado, respondem por mais de 90% da composição dos orbitais LUMO. A Figura 21 mostra as imagens dos HOMO's e LUMO's dos complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)].

Figura 22 - HOMO's e LUMO's dos complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] (acima) e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] (abaixo).

A transferência de carga dos ligantes para o centro metálico pode ser confirmada experimentalmente pelos valores dos deslocamentos químicos observados experimentalmente nos espectros de RMN's de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H . Observa-se que os sinais referentes aos átomos de fósforo no RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e aos átomos de hidrogênio no RMN de ^1H são deslocados para regiões de maior deslocamento químico (menos protegidas). Os ligantes bifosfinas não coordenadas, por exemplo, apresentam deslocamentos químicos para os átomos de fósforo negativos, mas quando coordenadas esses valores aumentam em torno de 45 ppm. Nos ligantes bipy e derivados, NS, pic e bCN observa-se o mesmo comportamento com relação aos deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio no RMN de ^1H . Além disso, a carga NBO sobre os ligantes coordenados ao átomo de rutênio aumenta em comparação com os ligantes livres, o que deixa o fragmento mais positivos e menos protegido levando ao maior deslocamento químico (Tabela 14). A carga sobre a bipy não coordenada é nula, mas após coordenação ao rutênio fica com carga de 0,505 no complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)], por exemplo.

Tabela 14 – Cargas NBO dos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] (a.u.).

NN= PP=	bipy dppe	bipy dppp	bipy dppf	bipy dppb	Mebipy dppb	phen dppb	bipy dppm
Ru/Fe	-0,773	-0,753	0,042/0,0	-0,748	-0,750	-0,751	-0,767
P _{Cl}	1,350	1,342	1,215	1,325	1,327	1,328	1,321
P _N	1,334	1,319	1,233	1,318	1,317	1,319	1,357
Cl _P	-0,426	-0,426	-0,255	-0,419	-0,423	-0,422	-0,405
N _P	-0,344	-0,342	-0,575	-0,343	-0,348	-0,340	-0,343
N	-0,321	-0,319	-0,591	-0,330	-0,336	-0,326	-0,321
S/Cl/N(bcn)	-0,407	-0,422	-0,274	-0,393	-0,396	-0,392	-0,387
bipy (coord.)	0,505	0,520	-0,168	0,731	0,512	0,495	0,492
P-P (coord.)	1,097	1,079	0,656	1,061	1,055	1,073	1,062

Os índices N e P referem-se aos átomos de cloro em posição *trans* a fósforo.

A doação de carga Cl–Ru é maior para o cloreto em posição *trans* a o nitrogênio da bipy do que para o cloreto *trans* posicionado a fósforo, isso faz com que o caráter covalente da ligação Cl–Ru (cloreto em posição *trans* a o nitrogênio da bipy) aumente, dificultando a saída desse ligante, isso explica a maior labilidade do cloreto em posição *trans* a fósforo. Outra maneira de se avaliar a força de interação entre o átomo de cloro e o fragmento [RuCl(bipy)(PP)]⁺ é através da energia de

interação. A energia de interação mede a diferença entre a energia absoluta do complexo e a soma das energias absolutas dos fragmentos, ou seja:

$$E_{\text{INT}} = E_{\text{cis-[RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PP})]} - (E_{\text{Cl}^-} + E_{[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{PP})]^+})$$

Quanto maior for a energia de interação mais forte será a ligação entre os fragmentos. A partir da energia de interação pode-se intuir sobre a estabilidade que a ligação de um fragmento (Cl^- , por exemplo) ao outro ($[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{PP})]^+$) causa na formação do complexo (*cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PP})]$), e também sobre a força da ligação entre os fragmentos. No complexo $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ a energia de interação entre o cloreto (*trans* a nitrogênio) e fragmento $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ (-0,184 a.u.) é menor que a energia de interação do cloreto *trans* a fósforo (-0,165 a.u.). Como a energia de interação é dada pela diferença entre a energia do complexo e a soma das energias dos fragmentos, isso significa que quanto mais forte for a ligação menor será a energia do complexo e conseqüentemente menor será a energia de interação entre esses fragmentos. Assim, o cloreto em posição *trans* ao átomo de nitrogênio está mais fortemente ligado ao rutênio e o outro ligante cloreto, *trans* ao átomo de fósforo, é o mais lábil. A Tabela 15 mostra os valores das energias de interação para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$.

Tabela 15 – Valores de energia de interação dos ligantes cloreto nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$.

Complexo	$E_{\text{INT}}(\text{Cl}_\text{N})$ (a.u.)	$E_{\text{INT}}(\text{Cl}_\text{P})$ (a.u.)
$[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$	-0,186	-0,174
$[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$	-0,179	-0,172
$[\text{RuCl}_2(\text{Mebipy})(\text{dppb})]$	-0,175	-0,168
$[\text{RuCl}_2(\text{phen})(\text{dppb})]$	-0,179	-0,171
$[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$	-0,184	-0,165

4.2.2 [Ru(NS)(NN)(PP)]⁺ e [Ru(pic)(NN)(PP)]⁺

Com a substituição dos ligantes cloreto pelos ligantes NS e pic os HOMO's se deslocam um pouco do rutênio para esses ligantes, localizando-se principalmente sobre os átomos de enxofre dos NS e oxigênio do pic. Os orbitais "d" do rutênio correspondem a ~30% da composição do HOMO e os orbitais π dos ligantes NS tem uma contribuição em torno de 65%. 90% do LUMO está concentrado sobre a bipy (Figura 22-A). Nos complexos [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ (Figura 22-B), [Ru(pic)(bipy)(dppp)]⁺ e [Ru(pic)(bipy)(dppm)]⁺ a contribuição dos orbitais "d" do rutênio para o HOMO é em torno de 70%. No complexo [Ru(pic)(bipy)(dppf)]⁺ (Figura 22-C) o HOMO é composto por 42% de orbitais "d" do rutênio e 35% de orbitais "d" do ferro, nos outros complexos contendo o ligante dppf a contribuição dos orbitais "d" do ferro para o HOMO é desprezível. Em todos os complexos os orbitais LUMO são compostos essencialmente pelos orbitais da bipy.

Figura 23 - HOMO's e LUMO's dos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ (A), $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ (B) e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ (C).

As distâncias Ru–P e Ru–N em posição *trans* a cloreto nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] são menores nos complexos contendo NS e pic, que doam menos (Tabela 16), como resultado do forte caráter σ , π -doador dos cloretos e ao efeito *trans*. As cargas NBO sobre os átomos de rutênio, fósforo, nitrogênio e oxigênio nos complexos mostram que forças eletrostáticas conduzem ao aumento do comprimento das ligações após coordenação dos ligantes NS e pic. No complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)], por exemplo, a carga NBO sobre o rutênio é -0,773 e-, sobre o fósforo é 1,350 e- (*trans* ao cloreto) e sobre o nitrogênio é -0,321 e- (*trans* ao cloreto), enquanto no complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ essas cargas são de -0,745 e- para o rutênio, 1,317 e- para o fósforo e -0,360 e- para o nitrogênio da bipy. Para o complexo [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ as cargas sobre o rutênio, fósforo e nitrogênio são de -0,420, 1,323 e -0,355 e-, respectivamente (Tabela 17). Observe que as forças atrativas entre rutênio e fósforo são mais fortes e as repulsivas entre rutênio e nitrogênio são menos intensas nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)]. Por exemplo, para a ligação Ru–P no *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] a atração entre rutênio e fósforo é proporcional ao produto das cargas do rutênio (-0,773 e-) e do fósforo (1,350 e-); no complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ a carga do rutênio é menos negativa (-0,745) e a do fósforo é menos positiva (1,317 e-), fazendo com que o produto das cargas nesse composto seja menor que no complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)]. Isso faz com que o comprimento da ligação seja menor no *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)]. As cargas NBO sobre os átomos de nitrogênio dos ligantes NS são mais negativas que as cargas do enxofre desses ligantes, então as forças eletrostáticas são favoráveis à formação dos complexos com o nitrogênio (NS) em posição *trans* a fósforo, já que o cloreto mais lábil está *trans* ao átomo de fósforo. Apesar disso, a diferença de energia entre os dois isômeros é pequena, conforme mencionado anteriormente.

Tabela 16 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$, polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).

L = PP =	pyS dppe	pyS dppp	pyS dppf	prm dppe	prm dppp	prm dppf	dmpm dppe	dmpm dppp	dmpm dppf	pic dppe	pic dppp	pic dppf	pic dppm
bipy – Ru (CT(2->1))	0,411	0,415	0,427	0,418	0,420	0,440	0,425	0,435	0,447	0,399	0,406	0,407	0,389
Ru – bipy	0,144	0,155	0,164	0,135	0,153	0,165	0,152	0,158	0,170	0,160	0,164	0,183	0,143
PL(1) - PL(2)	3,2	3,3	3,4	3,0	3,1	3,9	2,9	3,0	3,2	3,1	3,2	3,7	2,5
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,274	0,253	0,260	0,260	0,258	0,261	0,272	0,265	0,263	0,250	0,247	0,239	0,244
PP													
PP – Ru (CT(2->1))	0,855	0,834	0,842	0,841	0,832	0,850	0,844	0,837	0,812	0,911	0,919	0,913	0,813
Ru – PP	0,374	0,374	0,377	0,384	0,370	0,381	0,373	0,346	0,393	0,375	0,365	0,374	0,337
PL(1) - PL(2)	0,5	1,5	1,2	0,7	1,2	1,1	0,4	0,4	1,4	-0,9	-0,7	-0,3	-2,5
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,896	0,891	0,900	0,915	0,912	0,942	0,913	0,920	0,921	0,942	0,922	0,924	0,921
L													
L – Ru (CT(2->1))	0,861	0,862	0,864	0,840	0,838	0,830	0,897	0,889	0,893	0,705	0,708	0,725	0,695
Ru – L	0,069	0,064	0,076	0,072	0,070	0,086	0,097	0,102	0,108	0,036	0,037	0,044	0,030
PL(1) - PL(2)	3,9	4,3	4,7	4,1	4,3	4,9	3,6	3,9	4,5	4,4	4,5	5,3	4,4
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,854	0,859	0,855	0,881	0,863	0,852	0,907	0,903	0,900	0,612	0,617	0,621	0,617

Tabela 17 – Cargas NBO dos complexos [Ru(L)(bipy)(PP)]⁺ (a.u.).

L= PP=	pys dppe	pys dppp	pys dppf	prm dppe	prm dppp	prm dppf	dmpm dppe	dmpm dppp	dmpm dppf	pic dppe	pic dppp	pic dppf	pic dppm
Ru/Fe	-0,718	-0,696	-0,622	-0,745	-0,716	-0,639/- 0,299	-0,739	-0,712	-0,640/- 0,298	-0,420	-0,390	-0,296/- 0,312	-0,417
P_{N(NS),O}	1,323	1,326	1,313	1,317	1,320	1,306	1,332	1,329	1,313	1,323	1,305	1,307	1,319
P_N	1,330	1,311	1,330	1,331	1,313	1,343	1,327	1,308	1,334	1,293	1,275	1,279	1,307
N_P (NS/pic)	-0,422	-0,417	-0,418	-0,438	-0,439	-0,435	-0,462	-0,460	-0,455	-0,381	-0,381	-0,382	-0,377
N_P	-0,364	-0,363	-0,363	-0,364	-0,365	-0,369	-0,366	-0,365	-0,368	-0,368	-0,367	-0,373	-0,365
N_S	-0,351	-0,357	-0,361	-0,360	-0,358	-0,373	-0,355	-0,361	-0,371	-0,355	-0,361	-0,363	-0,356
S/O	0,029	0,007	0,014	0,078	0,050	0,055	0,072	0,068	0,048	-0,643	-0,643	-0,649	-0,638
bipy (coord.)	0,544	0,528	0,528	0,529	0,529	0,516	0,529	0,515	0,511	0,533	0,526	0,522	0,528
L (coord.)	-0,018	-0,015	-0,018	0,012	-0,009	-0,003	0,009	0,006	0,007	-0,288	-0,284	-0,296	-0,283
P-P (coord.)	1,193	1,184	1,114	1,204	1,196	1,128	1,203	1,192	1,122	1,174	1,155	1,073	1,169

Os índices N, P e S/O referem-se aos átomos em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e enxofre/oxigênio.

Observe que a transferência de carga dos ligantes cloreto nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] para o rutênio é maior que a dos ligantes NS e pic (Tabela 16). Para o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)], por exemplo, os ligantes cloreto juntos doam 1,441 e⁻, enquanto que o ligante prm no complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ e pic no complexo [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ doam 0,840 e⁻ e 0,705 e⁻, respectivamente. Isso faz com que o rutênio fique mais negativo nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] que nos complexos contendo os ligantes NS, pic e bCN, refletindo no valor do potencial de oxidação desses complexos. Nos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ e [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ os valores de E_{pa} são maiores que nos complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)], isso pode ser corroborado também pelos valores das cargas NBO sobre o rutênio, nos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ e [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺, as cargas são de -0,745 e -0,420 e⁻, respectivamente, e no complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] a carga é de -0,773 e⁻. Em comparação, os valores de E_{pa} dos complexos [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺, [Ru(pic)(bipy)(dppe)]⁺ e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] são de 1068, 1321 e 726 mV, respectivamente.

O mesmo se observa para os isômeros dos complexos contendo os ligantes NS e pic, onde os átomos de nitrogênio e oxigênio estão em posição *trans* ao de fósforo. Com exceção do complexo [Ru(pyS)(bipy)(dppe)]⁺, os valores de energia de interação são mais negativos para os isômeros mais estáveis, nos quais os átomos de nitrogênio do NS e pic estão *trans* ao nitrogênio da bipy. No entanto, a diferença de energia é pequena (Tabela 18).

Tabela 18 – Valores de energia de interação dos ligantes L (pyS, prm, dmpm e pic) nos complexos $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$.

Complexo	$E_{\text{INT}}(\text{NS,pic}) \text{ (a.u.)}$	$E_{\text{INT}}^{\text{TRANS}}(\text{NS,pic}) \text{ (a.u.)}$
$[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$	-0,357	-0,358
$[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$	-0,355	-0,349
$[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$	-0,355	-0,354
$[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$	-0,353	-0,314
$[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$	-0,353	-0,314
$[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$	-0,351	-0,347
$[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$	-0,352	-0,344
$[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$	-0,349	-0,338
$[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$	-0,351	-0,337
$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppm})]^+$	-0,373	-0,369
$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$	-0,372	-0,368
$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$	-0,369	-0,362
$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$	-0,365	-0,362

$E_{\text{INT}}^{\text{TRANS}}$ refere-se à energia de interação nos complexos onde a benzonitrila está em posição *trans* a fósforo.

4.2.3 $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$

Assim como acontece para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$, $[\text{Ru}(\text{NS})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$, os fragmentos NN, PP e Cl e bCN doam elétrons para o centro metálico. A Tabela 19 mostra os resultados de CDA para os complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$. Comparando os resultados obtidos para os complexos contendo bCN com os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ pode-se observar que o ligante cloreto em posição *trans* ao átomo de fósforo doa mais elétron para o rutênio no fragmento $[\text{Ru}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^{2+}$, que no fragmento $[\text{RuCl}(\text{NN})(\text{PP})]^+$. Isso se deve principalmente pela capacidade do ligante bCN de fazer retrodoação, diminuindo a quantidade de elétrons sobre o centro metálico. No complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ a doação $\text{Cl}_p\text{-Ru}$ é de 0,725 e-, enquanto que no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ a doação é de 0,696 e-. No complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ a doação $\text{Cl}_p\text{-Ru}$ é de 0,727 e- e no *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ é de 0,711 e- (Tabela 13). A retrodoação que ocorre com a benzonitrila também reflete na transferência de carga das bifosfinas para os fragmentos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})]^+$. Nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ a doação PP-Ru é menor que nos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$ e a retrodoação Ru-PP no $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]$ é maior. A doação PP-Ru é de 0,788 e- no *cis*-

[RuCl₂(bipy)(dppe)] é de 0,812 e-, por outro lado, a retrodoação Ru–PP é 0,519 e- no *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] e de 0,360 e- no [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺. A retirada de elétrons do rutênio pela benzonitrila por retrodoação obriga as bifosfinas a doarem mais elétrons para o metal. Como resultado disso, a transferência de carga líquida das bifosfinas para o metal nos complexos contendo bCN (PP–Ru – Ru–PP), indicada por CT(2->1) - CT(1->2)# na Tabela 19, é maior que nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)]. Para os complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] e [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺ esses valores são de 0,733 e 0,943 e-, respectivamente. Para os complexos *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)] e [RuCl(bCN)(phen)(dppb)]⁺ a diferença é ainda maior, 0,684 e 0,934 e-, respectivamente. Os valores de carga NBO sobre o rutênio são maiores nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] que nos complexos [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺ (Tabela 20). Os outros complexos dessa série seguem a mesma tendência.

Tabela 19 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$, polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).

NN= PP=	bipy dppe	bipy dppf	bipy dppb	Mebipy dppb	phen dppb
NN – Ru (CT(2->1))	0,359	0,388	0,388	0,398	0,388
Ru – bipy	0,079	0,113	0,090	0,083	0,084
PL(1) - PL(2)	1,9	2,4	1,9	1,9	1,8
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,324	0,328	0,334	0,355	0,338
PP					
PP – Ru (CT(2->1))	0,812	0,794	0,823	0,815	0,816
Ru – PP	0,360	0,307	0,344	0,349	0,346
PL(1) - PL(2)	1,3	0,6	0,7	0,6	0,5
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,943	0,924	0,933	0,919	0,934
bCN					
bCN – Ru (CT(2->1))	0,232	0,244	0,216	0,215	0,213
Ru – bCN	0,088	0,096	0,096	0,098	0,095
PL(1) - PL(2)	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,111	0,103	0,095	0,091	0,094
Cl					
Cl(P) – Ru (CT(2->1))	0,725	0,727	0,732	0,730	0,732
Ru – Cl(P)	0,012	0,010	0,012	0,012	0,012
PL(1) - PL(2)	3,6	3,8	3,5	3,6	3,6
CT(2->1) - CT(1->2)	0,622	0,655	0,636	0,631	0,634

Tabela 20 – Cargas NBO dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$ (a.u.).

NN= PP=	bipy dppe	bipy dppf	bipy dppb	Mebipy dppb	phen dppb
Ru/Fe	-0,719	-0,612/- 0,290	-0,679	-0,682	-0,680
P _{Cl}	1,353	1,326	1,319	1,321	1,320
P _N	1,346	1,323	1,319	1,319	1,323
Cl _P	-0,407	-0,390	-0,398	-0,402	-0,401
N _P	-0,352	-0,342	-0,347	-0,353	-0,343
N	-0,333	-0,342	-0,343	-0,350	-0,340
N(bcn)	-0,247	-0,246	-0,243	-0,241	-0,240
bipy (coord.)	0,607	0,611	0,601	0,617	0,610
bCN (coord.)	0,281	0,263	0,276	0,274	0,277
P-P (coord.)	1,238	1,124	1,200	1,193	1,202

Os índices N, P e Cl referem-se aos átomos em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e cloro.

Nos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]^+$ os orbitais HOMO's estão concentrados no rutênio e no ligante cloreto. Os orbitais "d" do rutênio contribuem com ~50% do HOMO e os orbitais da bipy, phen e Mebipy contribuem com mais de 90% da composição dos LUMO's. A Figura 23 mostra as imagens da distribuição dos HOMO's e LUMO's nos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$.

Ao contrário do esperado nos complexos contendo bCN, este ligante se coordena *trans* ao nitrogênio da bipy. De acordo com a análise de decomposição de carga (Tabela 21) feita para os dois isômeros pode-se observar que a retrodoação na forma bCN *trans* a nitrogênio (0,088 e-) é maior que na forma bCN *trans* a fósforo (0,055 e-) e que a doação é maior na forma bCN *trans* a fósforo (0,241 e-) que na forma bCN *trans* a nitrogênio (0,232 e-). De modo semelhante ao observado para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ pode-se observar na Tabela 22 que as energias de interação entre os fragmentos bCN e $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ são menores quando o

ligante bCN se coordena em posição *trans* ao nitrogênio da bipy que quando se coordena *trans* a fósforo.

Figura 24 – HOMO's e LUMO's dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ (acima) e $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ (abaixo).

Tabela 21 – Dados das análises de decomposição de carga dos complexos $trans-[RuCl(bCN)(NN)(PP)]^+$ (a benzonitrila em posição *trans* a fósforo), polarização electrónica (PL) entre fragmentos e transferência de carga entre fragmentos (a.u.).

NN= PP=	bipy dppe	bipy dppf	bipy dppb	Mebipy dppb	phen dppb
bipy – Ru (CT(2->1))	0,390	0,432	0,420	0,434	0,423
Ru – bipy	0,126	0,165	0,160	0,131	0,130
PL(1) - PL(2)	1,7	2,7	2,3	2,0	1,9
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,283	0,293	0,283	0,315	0,298
PP					
PP – Ru (CT(2->1))	0,804	0,839	0,811	0,804	0,804
Ru – dppe	0,365	0,363	0,332	0,337	0,331
PL(1) - PL(2)	0,4	0,9	0,7	0,5	0,4
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,948	0,922	0,940	0,930	0,948
Cl					
Cl – Ru (CT(2->1))	0,760	0,755	0,744	0,750	0,751
Ru – Cl	0,012	0,012	0,012	0,011	0,011
PL(1) - PL(2)	3,5	3,6	3,6	3,5	3,5
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,647	0,635	0,641	0,641	0,645
bCN					
bCN – Ru (CT(2->1))	0,241	0,249	0,243	0,243	0,245
Ru – bCN	0,055	0,058	0,055	0,058	0,056
PL(1) - PL(2)	1,4	1,3	1,2	1,6	1,6
CT(2->1) - CT(1->2)#	0,123	0,129	0,120	0,122	0,126

Os índices N, P e Cl referem-se aos átomos em posição *trans* a nitrogênio, fósforo e cloro.

Tabela 22 – Valores de energia de interação do ligante bCN nos complexos $[RuCl(bCN)(NN)(PP)]^+$.

Complexo	E_{INT} (bCN_N) (a.u.)	E_{INT}^{TRANS} (bCN_P) (a.u.)
[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺	-0,0574	-0,0468
[RuCl(bCN)(bipy)(dppb)]⁺	-0,0565	-0,0447
[RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)]⁺	-0,0559	-0,0458
[RuCl(bCN)(phen)(dppb)]⁺	-0,0571	-0,0462
[RuCl(bCN)(bipy)(dppf)]⁺	-0,0562	-0,0449

E_{INT}^{TRANS} refere-se à energia de interação nos complexos onde a benzonitrila está em posição *trans* a fósforo.

4.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos dos complexos foram estudados teoricamente utilizando espectros TD-DFT obtidos em diclorometano como solvente. O espectro eletrônico calculado para o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] é mostrado na Figura 24. Observa-se uma banda em 454 nm, com força do oscilador (que reflete a intensidade da banda) igual a 0,0577. A força do oscilador (*f*) é proporcional à absorvidade molar. A transição ocorre principalmente entre os orbitais HOMO-2 e LUMO (82%), 18% é devido a transições entre outros tipos de orbitais. O orbital HOMO-2 é composto por 27% de orbitais do Cl (*trans* a fósforo) e 56% de orbitais “d” (56%) do rutênio, enquanto que os orbitais da bipy respondem por 93% da composição do orbital LUMO. Esta transição é uma mistura de transições do tipo transferência de carga ligante-ligante (LLCT) do cloreto para a bipy e transferência de carga metal-ligante (MLCT) do rutênio para a bipy. As bandas em 383 e 364 nm também são misturas de transições LLCT e MLCT dos ligantes cloreto e dos orbitais “d” do rutênio para a bipy e dppe. Enquanto isso, as bandas de maior energia observadas em 286 e 240 nm são transições do tipo LLCT somente, devidas a uma mistura de transição entre os ligantes cloreto, dppe e bipy. A Tabela 23 traz as atribuições detalhadas das transições encontradas para o complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)].

Os outros complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] apresentam espectros com formas semelhantes. As bandas de maior energia observadas em torno de 260 nm nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] devem-se principalmente à transições eletrônicas dos orbitais $\pi\text{Cl(P)} + \pi\text{Cl(N)}$ para as bifosfinas e a bipy ou derivados. Em torno de 285 nm temos bandas devidas a mistura de transições eletrônicas principalmente das bifosfinas para as bipyridinas. Na região de 320, 350 e 380 nm os complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)], *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)], *cis*-[RuCl₂(Mebipy)(dppb)] e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)] apresentam bandas correspondentes a transições do tipo MLCT dos orbitais “d” do rutênio para a bipy e para as bifosfinas e LLCT das bifosfinas e dos cloretos para a bipy. As figuras e tabelas com as transições e atribuições para os outros complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] podem ser encontradas no Apêndice B.

As bandas observadas próximo de 460 nm foram atribuídas a transições de elétrons dos orbitais “d” do rutênio e orbitais π dos cloretos para os orbitais “p” da

bipy. De modo geral, quanto maior a capacidade de um ligante doar elétrons para o centro metálico, menor será a energia da transição. Assim, pode-se observar que a transferência de carga das bifosfinas para o rutênio aparece em ordem crescente para os complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)] (0,659 e-), *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] (0,743 e-), *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)] (0,786 e-) e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] (0,788 e-) (Tabela 13), enquanto que a energia da banda segue ordem inversa: 465 nm para *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)], 461 nm para *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)] e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] e 454 nm para *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] (Apêndice B). De maneira similar, nos complexos *cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)], *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)] e *cis*-[RuCl₂(Mebipy)(dppb)] as transferências de carga da phen, bipy e mebipy para o rutênio valem 0,360, 0,361 e 0,369 e-, enquanto que o comprimento de onda dessas transições aparecem em 299, 296 e 294 nm, respectivamente. Essas transições eletrônicas ocorrem principalmente dos orbitais “d” do rutênio para a bipy e a dppb.

Figura 25– Espectro eletrônico calculado do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)].

Tabela 23 - Energias de excitação (λ/nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)].

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição
454	0,0577	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (82%)	Cl _P (27%)+d _{Ru} (56%) $\rightarrow$ bipy(93%)
383	0,0140	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (39%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (10%)	Cl _P (27%)+d _{Ru} (56%) $\rightarrow$ dppe(85%) Cl _N (23%)+Cl _P (10%)+d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ dppe(85%)
364	0,0149	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (30%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (20%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (13%)	Cl _N (16%)+Cl _P (15%)+d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ bipy(91%) Cl _N (23%)+Cl _P (10%)+d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ dppe(85%) Cl _N (23%)+Cl _P (10%)+d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ bipy(93%)
286	0,1045	HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO (64%)	Cl _N (17%)+dppe(64%) $\rightarrow$ bipy(93%)
240	0,1584	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO+3 (20%) HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO+3 (14%) HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+5 (13%)	dppe(90%) $\rightarrow$ bipy(91%) dppe(38%)+Cl _P (37%) $\rightarrow$ bipy(91%) Cl _N (32%)+Cl _P (57%) $\rightarrow$ dppe(92%)

Os cálculos mostraram que as bandas de menor energia, observadas em torno de 415 nm nos complexos contendo prm são devidas a transições do tipo transferência de carga metal-ligante (MLCT), dos orbitais “d” do rutênio (HOMO-2) para os orbitais da bipy (LUMO). Para o complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺ esta banda é causada pela transferência de carga dos orbitais “d” do rutênio para a bipy e de uma mistura de transições eletrônicas do metal e do prm para o dppe, envolvendo os orbitais π do prm e π^* do dppe, esta última ocorre entre os orbitais HOMO e LUMO+5. A Figura 25 mostra os espectros eletrônicos experimental e calculado do complexo [Ru(prm)(bipy)(dppe)]⁺.

Figura 26 – Espectros eletrônicos calculado e experimental do complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$.

Com a substituição dos ligantes cloreto pelo prm nos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$ a energia da transição $\text{HOMO-2} \rightarrow \text{LUMO}$, observada em torno de 460 nm nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$, aumenta para ~415 nm. A diferença de energia entre o HOMO-2 e o LUMO nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ é de 0,11 a.u., enquanto que nos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$ essa diferença é de 0,12 a.u. Como a diferença de energia entre esses orbitais aumenta a banda aparece deslocada para regiões de menor comprimento de onda nos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{PP})]^+$. No complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ a banda em 413 nm é causada por uma transferência de carga dos orbitais d_{Ru} e d_{Fe} dos orbitais HOMO-4 e HOMO-2, respectivamente, para o orbital π^* -bipy LUMO. A diferença de energia entre o orbital HOMO-4 e LUMO, que contribui majoritariamente para essa banda, é de 0,12836 a.u. A Tabela 24 mostra as atribuições detalhadas das transições calculadas para o complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$. Entre 315 e 300 nm podem ser vistas bandas nos espectros dos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ que estão ausentes nos espectros dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$. Essas bandas, como esperado, envolvem orbitais do prm, na verdade uma mistura de transições MLCT e LLCT. As

transições MLCT envolvem a transferência de carga dos orbitais “d” do rutênio para prn ou bipy. Por outro lado, os complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] apresentam bandas de menor energia (385 – 320 nm) devido a uma mistura de transições dos ligantes cloreto e dos orbitais “d” do rutênio para os orbitais da bipy e da bifosfina. De modo geral, as bandas nos complexos [Ru(prn)(bipy)(dppe)]⁺, [Ru(prn)(bipy)(dppp)]⁺ e [Ru(prn)(bipy)(dppf)]⁺ foram deslocadas para regiões de maior energia em relação aos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)]. As bandas de maior energia (<290 nm) apresentam caráter de MLCT e LLCT e envolvem orbitais moleculares ocupados de baixa energia e desocupados de alta energia. Transições intraligante (IL) tem um papel importante nessas transições.

Tabela 24 – Energias de excitação (λ /nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo [Ru(prn)(bipy)(dppe)]⁺.

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
418	0,0344	HOMO-2→LUMO (33%) HOMO→LUMO+5 (28%)	d _{Ru} (70%)→bipy(94%) π prn(57%)+d _{Ru} (37%)→dppe(61%)	410 (4665)
413	0,0509	HOMO-2→LUMO (51%) HOMO→LUMO+5 (14%)	d _{Ru} (70%)→bipy(94%) π prn(57%)+d _{Ru} (37%)→dppe(61%)	
307	0,0595	HOMO-5→LUMO (80%)	π dppe(83%)→bipy(94%)	315 (ombro)
301	0,0960	HOMO-2→LUMO+3 (47%)	d _{Ru} (70%)→prn(88%)	
284	0,0410	HOMO-8 →LUMO (29%) HOMO-10 →LUMO (18%) HOMO-1→LUMO+7 (16%) HOMO-1→LUMO+6 (13%)	dppe(95%)→bipy(94%) dppe(97%)→bipy(94%) d _{Ru} (75%)→prn(90%) d _{Ru} (75%)→dppe(85%)	292 (32570)
274	0,146	HOMO-3→LUMO+1 (48%)	d _{Ru} (39%)→bipy(94%)	

Os complexos de estruturas similares [Ru(dmpm)(bipy)(dppb)]PF₆ e [Ru(dmpm)(Mebipy)(dppb)]PF₆¹³⁵ apresentaram três bandas na região do UV; 296 (2,62x10⁴), 302 (2,61x10⁴), 426 (4,49x10³) nm para o [Ru(dmpm)(bipy)(dppb)]PF₆ e 290 (2,66x10⁴), 300 (2,66x10⁴), 408 (5,25x10³) nm para o [Ru(dmpm)(Mebipy)(dppb)]PF₆. As duas primeiras foram atribuídas a transições intraligante por comparação com os espectros dos ligantes livres, e banda na região do visível atribuída a uma transição MLCT. Os espectros eletrônicos e as tabelas com as atribuições detalhadas das transições eletrônicas para os complexos contendo os ligantes pyS e dmpm estão dispostos no Apêndice B.

No espectro do complexo $[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ a banda em 419 nm apresenta também contribuição de uma transição do tipo “dd” entre os orbitais do rutênio, além das transições do tipo MLCT e LLCT observadas para o $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$. O complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ apresenta, além da banda em 418 nm, uma banda adicional em 424 nm que é devida a uma mistura de transições: MLCT ($d_{\text{Ru}} \rightarrow \text{bipy}, \text{pyS}, \text{dppe}$), LLCT($\text{pyS} \rightarrow \text{bipy}, \text{dppe}$), dd (Ru) e IL (pyS). O complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ também apresenta duas bandas acima de 400 nm, ambas atribuídas a uma mistura de bandas MLCT ($d_{\text{Ru}} \rightarrow \text{bipy}$), LLCT($\text{pyS} \rightarrow \text{dppp}$) e “dd” (Ru). Nos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ bandas de alta energia (~280 nm) de transição intraligantes entre os mercaptoligantes são observadas. Nos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$, $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$, as bandas de menor energia observadas próximas a 420 nm são transições MLCT envolvendo orbitais do rutênio e do ferro ($d_{\text{Ru}} + d_{\text{Fe}} \rightarrow \text{bipy}$).

Os espectros eletrônicos teórico e experimental do complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ estão apresentados na Figura 26. Conforme pode ser observado, três bandas principais estão presentes em 415, 314 e 291 nm. A primeira banda, de menor energia (415 nm), resultante da transição do HOMO-1, composto por orbitais “d” do rutênio (25%) e “p” do cloreto (31%) para o LUMO, composto por orbitais da bipy (95%). Assim como observado nos complexos contendo os ligantes NS e pic, essa transição tem energia menor que no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ (454 nm). Isso se deve ao fato de que a substituição do cloreto pela benzonitrila aumentar a diferença de energia entre os orbitais envolvidos nessa transição. A banda presente em 315 nm é uma mistura de MLCT ($d_{\text{Ru}} \rightarrow \text{bipy}$) e LLCT ($\text{Cl} \rightarrow \text{bipy}$), enquanto a banda em 291 nm corresponde a uma transição do tipo LLCT dos orbitais “p” do cloro e da dppe para a bipy. A Tabela 25 mostra as atribuições detalhadas das transições observadas no complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e as tabelas e figuras com as atribuições e espectros dos outros complexos contendo a benzonitrila podem ser encontrados nos Apêndice B.

O ligante cloreto tem maior capacidade de doar elétrons que a benzonitrila (a transferência de carga desse ligante para o rutênio é em torno de ~0,73 e-, enquanto que a benzonitrila doa apenas ~0,23 e-) isso faz com que a energia das transições

diminua. As transições ~420 nm nos complexos contendo a benzonitrila ($d_{Ru} + p_{Cl} \rightarrow bipy$) aparecem em ~460 nm nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)].

Figura 27 – Espectros eletrônicos calculado e experimental do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺.

Tabela 25 – Energias de excitação (λ /nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺.

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
415	0,0880	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (93%)	d_{Ru} (25%) + p_{Cl} (31%) $\rightarrow$ bipy (95%)	404 (4400)
355	0,0473	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (68%)	d_{Ru} (29%) + p_{Cl} (29%) $\rightarrow$ bCN (88%)	
322	0,0444	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (9%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (9%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (27%)	d_{Ru} (55%) + bCN (16%) $\rightarrow$ bCN(88%) d_{Ru} (25%) + p_{Cl} (31%) $\rightarrow$ bCN (88%) d_{Ru} (29%) + p_{Cl} (29%) $\rightarrow$ bipy (91%)	
314	0,0440	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (40%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (12%)	d_{Ru} (25%) + Cl (36%) $\rightarrow$ bipy (91%) d_{Ru} (55%) $\rightarrow$ bCN (88%)	315 (ombro)
308	0,0675	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (17%) HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO (13%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (16%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (9%)	p_{Cl} (25%) + dppe (56%) $\rightarrow$ bipy (95%) dppe (90%) $\rightarrow$ bipy (95%) d_{Ru} (55%) $\rightarrow$ bCN (88%) d_{Ru} (29%) + p_{Cl} (29%) $\rightarrow$ bipy (91%)	
291	0,0544	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (32%) HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO (31%)	p_{Cl} (35%) + dppe (42%) $\rightarrow$ bipy (95%) p_{Cl} (14%) + dppe (66%) $\rightarrow$ bipy (95%)	290 (28246)

Os espectros eletrônicos calculados dos complexos contendo o ligante picolinato são os que mais distoam dos experimentais. Bandas em 417, 347, 341, 305 e 290 nm são dominadas por transições do tipo MLCT, enquanto que a banda em 278 nm é do tipo LLCT. Isso ocorre principalmente nos complexos $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$. A Figura 27 mostra os espectros eletrônicos experimental e teórico do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$. As bandas em ~420 nm são transições $\text{dRu} \rightarrow \text{bipy}$, enquanto que nos complexos $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppm})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ essa banda também é atribuída a transições LLTC (dppm , $\text{dppf} \rightarrow \text{bipy}$) e transições IL (bipy). Nas transições do tipo MLCT no complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ os orbitais de ambos os metais (rutênio e ferro) participam. A Tabela 26 traz as atribuições detalhadas das transições eletrônicas do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$. As tabelas e figuras com as atribuições e espectros dos outros complexos contendo o picolinato podem ser encontradas nos Apêndice B.

Figura 28 – Espectros eletrônicos calculado e experimental do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$.

Tabela 26 – Energias de excitação (λ/nm), froça do oscilador (f), tipos de transição e contribuições dominantes das bandas de UV-Vis do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$.

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
417	0,0763	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (89%)	d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ bipy (94%)	
347	0,0766	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (77%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (16%)	d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ bipy (69%) + pic (26%) d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ pic (70%) + bipy (26%)	412 (5298)
341	0,0274	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (8%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+5 (8%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (61%)	d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ bipy (69%) + pic (26%) d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ d_{Ru} (16%) + dppe (74%) d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ pic (70%) + bipy (26%)	337(ombro)
322	0,0283	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (51%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+5 (10%)	d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ bipy (95%) d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ d_{Ru} (16%)+ dppe (74%)	300(ombro)
305	0,0379	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (81%)	d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ bipy (95%)	287 (31507)
290	0,0401	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (62%)	d_{Ru} (74%) $\rightarrow$ pic (88%)	253(ombro)
278	0,2593	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 (10%)	dppe (89%) $\rightarrow$ bipy (69%) + pic (26%)	

4.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais teóricos apresentaram as bandas esperadas na região de 3150-2950 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C–H do dmpm, bipy,¹³⁶ dos grupos fenil¹³⁷ e dos grupos CH_2 ; 1610 – 1400 cm^{-1} , atribuídos aos estiramentos aromáticos C–C e C–N; 1400 – 990 cm^{-1} , atribuídos a deformações angulares das ligações C–H e 990-600 cm^{-1} , correspondentes a deformações angulares fora do plano das ligações C–H.¹³⁸ Em regiões de menor energia foram observadas principalmente deformações angulares fora do plano das ligações C–C.¹³⁹ Os mercaptoligantes são observados preferencialmente na forma tiona^{140,141} e apresentam quatro bandas características de tioamidas: 1650–1400 cm^{-1} , região correspondente a estiramentos C–H, e 650–400 cm^{-1} , atribuída a deformações nas ligações C–H e C–C;^{142,143} nas regiões de 1400–1100 cm^{-1} ¹⁴³ e em torno de 750 cm^{-1} correspondentes a estiramentos da tioamida. A Figura 28 mostra os espectros calculado e experimental para o complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e a Tabela 27 traz as atribuições detalhadas. Os cálculos mostram bandas em 1594 cm^{-1} nesse complexo (para os complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ essas bandas aparecem em 1594 e 1595 cm^{-1} , respectivamente). Mostram também bandas em torno de 1570 e 1540 cm^{-1} e em torno de 515 e 420 cm^{-1} relativas aos estiramentos do anel do ligante prm. O fator de escala de 0,9654 foi utilizado em todos os dados. Nas Tabelas 27-30, a seguinte notação foi utilizada: ν , vibração de valência; δ , vibração de deformação (σ , tesoura); γ , vibração fora do plano; τ , vibração do tipo twist; r , vibração do tipo rocking e ω , vibração do tipo wagging.

Figura 29 – Espectros vibracionais calculado e experimental do complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$.

Os resultados teóricos também mostram bandas em 1380, 1160 e 760 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos $\nu\text{C-S}$ da tioamida, e em 1250 cm^{-1} correspondente a uma mistura das vibrações $\nu\text{C-N} + \delta\text{C-H}$ na bipy e no prm. Bandas em torno de 1435 e 1425 cm^{-1} relativas aos estiramentos $\delta\text{C-H}$, $\nu\text{C-N}$ e $\nu\text{C-C}$ foram observadas. A Tabela 27 mostra os dados experimentais e teóricos. Como pode ser constatado, os resultados teóricos estão em boa concordância com os experimentais. As frequências σCH_2 foram observadas em torno de 1445 cm^{-1} nos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$, sendo que este último apresentou bandas adicionais em torno de 970 e 790 cm^{-1} correspondentes a $\nu\text{C-C}(\text{CH}_2)$, τCH_2 e $\nu\text{C-H}(\text{CH}_2)$. O espectro do complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ apresentou as bandas esperadas em 1034 e 1027 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos $\delta\text{C-H}$ e $\nu\text{C-C}$ dos anéis ciclopentadienil, bem como bandas em 469 e 464 cm^{-1} , relativas a uma mistura dos estiramentos $\nu\text{Fe-C}$ e $\gamma\text{C-C}$ (Ph, bipy).

Tabela 27 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$.

$[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$		$[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$		$[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$		
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Estiramentos
3092w-3000w	3140w-3070w 3026w, 3015w	3130w-3070w 2990w-2836w	3145-3080w,3017w 2986w, 2966w	3143w-3000w	3130w-3074w	$\nu\text{C-H}(\text{bipy}, \text{prm}, \text{Ph})$ $\nu\text{C-H}(\text{CH}_2)$
1602w	1626s, 1594w	1599w	1595w	1602w	1594w	$\nu\text{C-C}, \text{C-N}(\text{bipy})$
1574w, 1539m	1574s, 1532m	1570m, 1541m	1573s, 1533m	1573w, 1540m	1574s, 1534m	$\nu\text{C-N}, \text{C-C}(\text{prm}) + \delta\text{C-H}(\text{prm})$
1483w	1481w	1483m	1482w	1481m	1481w	$\delta\text{C-H}(\text{Ph}) + \nu\text{C-C}(\text{Ph})$
1469w, 1433m	1461m, 1434w	1467w, 1435s	1463m, 1435w	1470w, 1434s	1463m, 1433w	$\delta\text{C-H}(\text{bipy}) + \nu\text{C-N}, \text{C-C}(\text{bipy})$
1442w	1445w	1442w	1446w			σCH_2
1417w	1424w	1421m	1424w	1417w	1425w	$\delta\text{C-H}(\text{prm}) + \nu\text{C-N}, \text{C-C}(\text{prm})$
1375s	1381s	1377s	1381s	1377s	1381s	$\nu\text{C-S}, \text{C-N}, \text{C-C}(\text{prm}) + \delta\text{C-H}(\text{prm})$
1249w	1246m	1260m	1265w			ωCH_2
1159w	1157m	1159w	1156m	1159m	1159m	$\nu\text{C-S}, \text{C-N}(\text{prm}) + \delta\text{C-H}(\text{prm})$
1070w	1070m	1066w	1070m	1070w	1071w	$\nu\text{P-C}, \text{C-C}(\text{Ph}) + \delta\text{C-H}(\text{Ph}) + \tau\text{CH}_2$
				1041w, 1030w	1034w, 1027w	$\delta\text{C-H}(\text{Cp}) + \nu\text{C-C}(\text{Cp})$
		968m, 792 w	965s, 790m			$\nu\text{C-C}(\text{CH}_2) + \tau\text{CH}_2, \tau\text{C-H}(\text{CH}_2)$
765w, 757m	780w, 753s	758w, 750m	780w, 752s	763w, 750m	778m, 752s	$\gamma\text{C-H}(\text{prm}), \gamma\text{C-H}(\text{bipy})$
731w, 702s	735m, 692m	694s 740m	694m 740m	731m, 698s	738m, 695s	$\gamma\text{C-H}(\text{Ph})$ $\gamma\text{C-H}(\text{Ph}) + \nu\text{C-S} + \delta\text{C-C}, \text{C-N}(\text{prm})$
676m, 651m	678w, 646m	678w, 655w	675w, 653w			$\nu\text{P-C}(\text{Ph}) + \delta\text{C-C}(\text{Ph}), \nu\text{P-C}(\text{CH}_2)$
				636w	643w	$\nu\text{C-C}, \text{C-N}(\text{prm}, \text{bipy})$
526s	512s	518s	513m	518m	526s	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph}) + \nu\text{P-C}(\text{CH}_2) + \nu\text{P-C}(\text{Cp})$
499m, 488m	508m, 491m	505s, 484w	504s,	499m, 489w	503s, 482s	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph})$
				476w, 462w, 445w	469m, 464m, 446w, 438m	$\nu\text{Fe-C} + \gamma\text{C-C}(\text{Ph}, \text{bipy})$
426w	428w	428w	419w	432w	427m	$\gamma\text{C-C}, \text{C-N}(\text{prm}, \text{bipy}) + \gamma\text{C-C}(\text{Ph}, \text{Cp})$

Na região $615\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ foram observadas bandas correspondentes ao estiramento $\nu\text{Fe--C}$. Por outro lado, os complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ apresentaram bandas em torno de 675 e 650 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos antissimétricos $\nu\text{P--C(Ph)}$ e $\nu\text{P--C(CH}_2\text{)}$, respectivamente. Em torno de 1150 cm^{-1} observaram-se bandas relativas aos estiramentos $\nu\text{C--S}$, $\text{C--N}(\text{prm})$ e $\delta\text{C--H}(\text{prm})$. No complexo $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ o estiramento $\nu\text{P--C(Cp)}$ foi observado em 526 cm^{-1} . No complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ os estiramentos $\nu\text{P--C(Cp)}$ foram observados em 1410 e 757 cm^{-1} . Os complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ mostraram bandas em torno de 1070 cm^{-1} correspondentes a estiramentos $\nu\text{P--C(Ph)}$. Em 780 e 750 cm^{-1} foram observadas bandas relativas aos estiramentos $\gamma\text{C--H}(\text{prm})$ e $\gamma\text{C--H}(\text{bipy})$. Outras bandas em torno de 735 , 695 , 520 , 500 e 430 cm^{-1} , correspondentes a $\gamma\text{C--H(Ph)}$, $\gamma\text{C--C(Ph)}$, $\nu\text{P--C(Cp)}$ e $\gamma\text{C--C, C--N}(\text{prm, bipy})$ foram observadas. A Figura 29 traz o espectro calculado do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$ e a Tabela 28 mostra as atribuições feitas para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$.

Exceto pelas bandas correspondentes ao ligante prm, os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ apresentaram bandas em regiões similares as observadas nos complexos $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{prm})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$. Os espectros vibracionais experimentais dos complexos contendo os ligantes pyS, prm e dmpm apresentaram ainda bandas em 840 e 557 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos no contra-ions PF_6^- . As figuras com espectros calculados para os complexos contendo os ligantes pyS e dmpm sobrepostos com os resultados experimentais, assim como as tabelas com as atribuições das ligações estão dispostas no Apêndice C. O ApêndiceC também traz as figuras com os espectros calculados para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ e as tabelas com as atribuições das ligações.

Figura 30 – Espectro vibracional calculado do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)].

Tabela 28 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)], *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)] e *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)].

<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)]	[RuCl ₂ (bipy)(dppp)]	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)]		
Calculado	Calculado	Experimental ¹³²	Calculado	Estiramentos
3130m e 3097s 3020w, 2960w	3130m e 3162w, 3096s 2969w, 2957m, 2929w		3147w-3144w 3133w e 3098m	νC-H(Cp) νC-H(bipy) e νC-H(Ph) νC-H(CH ₂)
1598w, 1460m, 1270w	1596w, 1465m, 1270w	1603m	1646w, 1583m, 1295m	δC-H(bipy) + νC-C, C-N(bipy)
1575w, 1483m	1575w, 1484m	1482m, 1468m	1459w	δC-H(Ph) + νC-C(Ph)
1436m, 1421w, 1264w	1436m, 1422w	1432s	1419w	δC-H(bipy) + νC-C, C-N(bipy)
1287w	1289w, 1159m	1308w, 1158m	1345s, 1330s	δC-H(Ph)+νC-C(Ph)+τCH ₂ +ωCH ₂ , τCH ₂ δC-H(Cp) + νC-C(Cp)
1095w, 1070m				τCH ₂ , νP-C, C-C(Ph)
		1383w, 1089m	1392w, 1103w	δC-H(Cp, bipy)
991w, 806s	991w, 784s	1035m	1077w, 1066w 1025m	δC-H(bipy) + γC-H (Ph), δC-H(bipy) + νP-C(Ph) δC-H(bipy, Cp) + δC-C(bipy, Cp) νC-C, C-N(bipy), rCH ₂
875m, 730w				τCH ₂ , γC-H (Ph)
		816w	933w, 888m, 816w	γC-H (Cp, Ph, bipy)
745s	746s	747s, 696s	778m, 757m, 708w	γC-H (Ph) + νP-C(Cp) + δC-C(Cp), γC-H (Cp) γC-H(bipy)
687s, 679m	687s			γC-H (Ph) + γC-C(Ph)
651m	651m	636m	645w	γC-C(bipy) + δC-C(Ph) νP-C(CH ₂) + δC-C(Ph) + δC-C, C-N(bipy)
		546s, 518s, 499s	554w, 514w, 497w, 457w	γC-C(Cp, Ph) + νFe-C
518s, 484w	505s, 480w	474m		γC-C(Ph)
435w, 425w	450w, 424w			γC-C(Ph), γC-C, C-N(bipy) + rRu-P + νRu-P
403w	414w	427m	426w	γC-C(Cp, Ph) + νRu-P + rC-H(CH ₂), νFe-C

ν - designa uma vibração de estiramento; δ - vibração de deformação; γ - vibração de deformação fora do plano; ω – vibração wag; r – vibração rocking; σ – vibração scissor; τ, vibração do tipo twist.

Assim como observado para os complexos contendo o prm, os resultados calculados para os complexos contendo a pic também mostraram-se em boa concordância com os resultados experimentais (Figura 30). As bandas esperadas para os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H da bipy, pic e dos grupos fenis foram observados na região de 3161-2948 cm^{-1} para os complexos $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$. As bandas calculadas para o estiramento $\nu\text{C}=\text{O}$ nesses complexos aparecem em torno de 1715 cm^{-1} , sendo que experimentalmente observou-se duas bandas de intensidade media e forte em torno de 1660 e 1637 cm^{-1} , respectivamente. Experimentalmente, no ligante pic não coordenado a banda $\nu\text{C}=\text{O}$ aparece em 1654 cm^{-1} . Bandas em torno de 1460 e 1435 cm^{-1} foram devidas $\nu\text{C}-\text{H}$ da bipy e dos grupos fenis. O complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$ apresentou bandas em 1031, 693 e 527 cm^{-1} devidas aos estiramentos $\sigma\text{C}-\text{H}(\text{Cp})$, $\gamma\text{C}-\text{C}(\text{Ph})$ e $\nu\text{P}-\text{C}(\text{Cp})$, respectivamente, enquanto que o complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]$ apresentou bandas em 966 e 790 cm^{-1} devidas ao estiramento $\nu\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2)$. Além das bandas acima citadas relativas às ligações nos anéis da bipy e nos ligantes bifosfínicos, os complexos contendo pic apresentaram bandas em torno de 1600 cm^{-1} relativas aos estiramentos $\nu\text{C}-\text{C}$ do anel da pic e também bandas próximas a 670 cm^{-1} relativas aos estiramentos $\omega\text{C}-\text{H}(\text{pic}) + \gamma\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{N}(\text{pic})$ (Tabela 29). A figura com o espectro calculado para o complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppm})]^+$ sobreposto com os resultados experimentais, assim como a tabela com as atribuições das ligações estão dispostas no Apêndice C.

Figura 31 – Espectros vibracionais calculado e experimental do complexo $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$.

Tabela 29 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$.

$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$		$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$		$[\text{Ru}(\text{pic})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$		
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Estiramentos
3057f-2916f	3161f 3135f, 3109F 3013-2957f	3059f, 2937f	3122m 3107f, 3097f 3014f-2948f	3056f	3111-3089f	$\nu\text{C-H}(\text{bipy})$ $\nu\text{C-H}(\text{Ph})$ $\nu\text{C-H}(\text{CH}_2)$
1656F, 1637F	1714F	1662m, 1637F	1713F	1655m, 1637F	1712F	$\nu\text{C=O}$
1600F, 1483f	1598f/1481f	1603m, 1485f	1599f/1484f	1600F, 1481f	1598f/1482f	$\nu\text{C-C}(\text{pic})/\text{rC-H}(\text{Ph})$
1465f, 1434m	1458, 1436f, 1428m	1465f, 1435m	1459f, 1432m	1467f, 1435m	1461f, 1436m	$\text{rC-H}(\text{bipy}, \text{Ph})$
1350m	1304F	1352f	1306F	1350m	1306F	$\nu\text{C-O}(\text{pic}) + \text{rC-H}(\text{bipy}, \text{Cp})$
1161f	1186f	1159f	1187f	1163m	1186f	$\text{rC-H}(\text{Ph})/\sigma\text{C-H}(\text{Cp})$
1103F	1078m	1095f	1072m	1091m	1069m	$\nu\text{P-C}(\text{Ph})$
				1041f, 999f	1031f/803f/822f	$\sigma\text{C-H}(\text{Cp})/\omega\text{C-H}(\text{Cp})/\sigma\text{C-O}(\text{pic})$
		999f, 764m	966f, 790f			$\text{rC-H}(\text{CH}_2)$
764m, 754F	753F, 736m	752m	751m, 736m	761F, 752m	751m/739f	$\omega\text{C-H}(\text{bipy})/\omega\text{C-H}(\text{Ph})$
				698F/546f	693m/527F	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph})/\nu\text{P-C}(\text{Cp})$
699f	689F	696F	685m			$\omega\text{C-H}(\text{Ph}) + \gamma\text{C-C}(\text{Ph})$
676f	673f	667f	669f			$\omega\text{C-H}(\text{pic}) + \gamma\text{C-C}, \text{C-N}(\text{pic})$
526F	512F	503m	504F	518m	503F	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph})$
				445f	443f	$\nu\text{Fe-C}(\text{Cp}) + \gamma\text{C-C}, \text{C-N}(\text{bipy})$
486f	489f	515F	490F			$\gamma\text{C-C}(\text{Ph})$
422f	436f	426f	413f	430f	425f	$\gamma\text{C-C}(\text{bipy}, \text{pic}, \text{Ph})$

ν - designa uma vibração de estiramento; δ - vibração de deformação; γ - vibração de deformação fora do plano; ω – vibração wag; r – vibração rocking; σ – vibração scissor.

Além das bandas encontradas nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺ e [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺, devidas aos fragmentos em comum como bipy, e as bifosfinas, os complexos [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺, [RuCl(bCN)(bipy)(dppb)]⁺ e [RuCl(bCN)(bipy)(dppf)]⁺ apresentam bandas características em torno de 2240 cm⁻¹ relativas ao estiramento νC≡N. No ligante bCN não coordenado esta banda aparece em 2229 cm⁻¹.¹⁴⁴ A Figura 31 mostra os espectros experimental e teórico do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]⁺. Na Tabela 20 pode ser observado que a carga total sobre o ligante benzonitrila é de ~0,27 e-. Há exemplos em que se observa o aumento da frequência dessa ligação após a coordenação¹⁴⁵ ao centro metálico. No entanto, com as pentaaminas de rutênio II ocorre o oposto e a frequência dessa ligação diminui para 2188 cm⁻¹, mas com rutênio III observou-se o aumento para 2267 cm⁻¹.¹⁴⁴ Em torno de 1090 cm⁻¹ uma banda do estiramento τCH₂ foi observada e em aproximadamente 650 cm⁻¹ observou-se uma banda referente ao estiramento νP-C(CH₂) nos complexos contendo as bifosfinas dppe e dppb. Em contrapartida, em 1310 cm⁻¹ uma banda referente ao estiramento rC-H(Cp) foi observado para o complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppf)]⁺ (Tabela 30). Os resultados teóricos estão em boa concordância com os experimentais. As figuras com espectros calculados para os complexos [RuCl(bCN)(phen)(dppb)]⁺ e [RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)]⁺ sobrepostos com os resultados experimentais, assim como as tabelas com as atribuições das ligações estão dispostas no Apêndice C.

Figura 32 – Espectros vibracionais calculado e experimental do complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$.

Tabela 30 – Resultados calculados e experimentais de infravermelho para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$, $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppb})]^+$ e $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$.

$[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]^+$		$[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppb})]^+$		$[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]^+$		
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Estiramentos
3055f 2916f, 2856f	3120, 3078 3013- 2960f	3055f, 2932f 2860f	3088F, 3082f 2968m, 2931f	3055f 2922f, 2852f	3164f, 3141-3092f	$\nu\text{C-H}(\text{bipy}, \text{bCN}, \text{Ph})$ $\nu\text{C-H}(\text{CH}_2)$
2237f	2251f	2235f	2240f	2239f	2244f	$\nu\text{C-N}(\text{bCN})$
1633f	1599f	1604f	1590f	1630m, 1604m	1600f	$\nu\text{C-C}(\text{bipy})$
1485f	1484f	1470f	1476m	1483m	1480m	$\text{rC-H}(\text{Ph})$
		1435m	1430F	1434m	1438f	$\text{rC-H}(\text{bipy})$
1434F	1439f			1473f	1466f	$\text{rC-H}(\text{bCN})$
		1446f	1464m			$\sigma\text{C-H}(\text{CH}_2)$
				1313f	1308f	$\text{rC-H}(\text{Cp})$
1240f	1267f	1232f	1249f	1244f	1257f	$\nu\text{C-N}, \text{C-C}(\text{bipy})$
1099m	1087f	1093f	1105f			τCH_2
745f	747m	742m	744F	756F	749F	$\omega\text{CH}(\text{bCN-pe}, \text{bipy-pb}, \text{pf})$
702F	689m	698F	682F	698F	685F	$\omega\text{CH}(\text{Ph})$
	674F		887m	1000f	1026f	$\gamma\text{C-H}(\text{bCN})$
655f	652F	659f	641f			$\nu\text{P-C}(\text{CH}_2)$
517f, 503f	511F, 501m	517F, 507m	539f, 503F	515m, 501m	525F, 502F	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph}, \text{bipy}, \text{bCN})$
483f	488F	490f	490F	480f	474F	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph})$
439f	442f	430f	425m	428f	426F	$\gamma\text{C-C}(\text{Ph}), \gamma\text{C-C}(\text{bipy})$

ν - designa uma vibração de estiramento; δ - vibração de deformação; γ - vibração de deformação fora do plano; ω – vibração wag; r – vibração rocking; σ – vibração scissor.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados em nível da teoria DFT, utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de bases LanL2TZ, os complexos de rutênio *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] (NN=bipy, Mebipy, phen e PP=dppm, dppe, dppp, dppb e dppf), [Ru(NS)(bipy)(PP)]⁺ (NS=2-mercaptopirimidina, 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina, 2-mercaptopiridina e PP=dppe, dppp e dppf), [Ru(pic)(bipy)(PP)]⁺ (pic=2-picolinato, PP=dppm, dppe, dppp e dppf) e [RuCl(bCN)(NN)(PP)]⁺ (bCN=benzonitrila, NN= bipy, Mebipy, phen e PP=dppe, dppb e dppf). Os compostos tiveram suas estruturas otimizadas no estado de spin singlete, as quais apresentaram ótima concordância com os resultados experimentais (a discrepância não é maior que 3%). As estruturas também foram otimizadas nos estados de spin tripleto e quintupeto, mas estas mostraram ser menos estáveis em ~0,055 e 0,08 a. u., respectivamente, que a forma singlete. Além disso, também foram otimizadas as estruturas *trans* dos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)], as estruturas dos complexos contendo NS com o enxofre em posição *trans* a fósforo, dos complexos contendo pic com o oxigênio *trans* posicionado a fósforo e dos complexos com benzonitrila *trans* a fósforo. Em todos os casos essas estruturas mostraram ser menos estáveis que as formas obtidas experimentalmente, mas a diferença de energia não foi grande, >0,003 a.u. A estrutura cristalográfica do composto [Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF₆ obtido neste trabalho foi resolvida e os resultados teóricos descrevem bem sua estrutura. Através do programa AOMIX, um estudo detalhado sobre a estrutura molecular dos complexos foi possível, permitindo explicar o comportamento espectroscópico e eletroquímico dos complexos estudados. Pode-se observar que a substituição dos ligantes cloreto nos complexos *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] pelos ligantes NS, pic ou bCN, diminui a densidade eletrônica sobre o centro metálico, pois os ligantes cloreto doam mais elétrons que os ligantes NS, pic ou bCN, fazendo com que o valor do potencial de oxidação se torne mais anódico. Juntos os ligantes cloreto doam ~1,4 e⁻, enquanto que os ligantes NS, pic e bCN, doam ~0,8, 0,7, e 0,2 e⁻, respectivamente. Os valores dos potenciais de oxidação desses complexos puderam ainda ser explicados em termos de energia dos HOMO's, onde observou-se que, quanto maior a energia desses orbitais, menor o valor dos potenciais de oxidação. Os espectros eletrônicos calculados reproduziram bem os resultados experimentais. Nos complexos do tipo

cis-[RuCl₂(NN)(PP)] foram observadas bandas em torno de 450 nm atribuídas a uma mistura de transições MLCT (dos orbitais “d” do rutênio para a bipy) e LLCT (dos orbitais “p” dos cloretos para a bipy). Nos complexos contendo os ligantes NS, pic e bCN essas bandas apareceram em ~420 nm e foram devidas principalmente a transições do tipo MLCT (dos orbitais “d” do rutênio para a bipy). Essa banda foi deslocada para regiões de menor energia com a substituição dos ligantes cloreto por NS, pic e bCN. Nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(NN)(PP)] também foram observadas bandas em 280 nm atribuídas a transições do tipo LLCT, principalmente das bifosfinas e dos cloretos para a bipy, e em 260 nm, atribuídas a transições do tipo LLCT, principalmente dos orbitais “p” dos ligantes cloretos para os orbitais “p” da bipy e das bifosfinas. Nos complexos contendo NS as bandas em ~300 nm são ocasionadas principalmente por transições do tipo MLCT e LLCT dos orbitais “d” do rutênio e das bifosfinas para os ligantes NS, pic e para a bipy. Nos complexos contendo a benzonitrila, as bandas ~315 nm são devidas principalmente a transições do tipo MLCT dos orbitais “d” do rutênio para orbitais da benzonitrila e da bipy. Nos espectros vibracionais calculados, os picos encontrados apresentam energia muito similar aos dados experimentais, principalmente as vibrações $\nu\text{C}=\text{S}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, características dos ligantes NS, pic e bCN, respectivamente.

6 REFERÊNCIAS

- 1 LIMA, B. A. V. Avaliação das Atividades Citotóxicas de Alguns Complexos Fosfínicos de Rutênio (Células Tumorais MDA-MB 231). Dissertação de mestrado. 2010,
http://www.bdttd.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=4146.

- 2 GRATZEL, M. The artificial leaf: molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight. **Comments Inorg. Chem.**, 12: 93, 1991.

- 3 BIGNOZZI, C. A.; ARGAZZI, R.; CHIORBOLI, C.; ROFFIA, S.; SCANDOLA, F. Photoinduced intramolecular energy transfer processes in polynuclear ruthenium(ii) polypyridine complexes. design of long chain cyanobridged polynuclear species featuring vectorial energy transfer. **Coord. Chem. Rev.**, 111: 261, 1991.

- 4 COE, B. J. Developing iron and ruthenium complexes for potential nonlinear optical applications, **Coord. Chem. Rev.**, 257, 1438–1458, 2013.

- 5 GORELSKY, S. I., LEVER, A. B. P. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods, **J. Organomet. Chem.**, 635, 187–196, 2001.

- 6 BOSSERT, J., DANIEL, C. Electronic absorption spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{bpy})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dmbp})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dmp})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$. A theoretical study. **Coord. Chem. Rev.**, 252, 2493–2503, 2008.

- 7 BOYER, J. L., ROCHFORD, J., TSAI, M. K., MUCKERMAN, J. T., FUJITA, E. Ruthenium complexes with non-innocent ligands: Electron distribution and implications for catalysis. **Coord. Chem. Rev.**, 254, 309–330, 2010.

- 8 AL-NOAIMI, M., EL-BARGHOUTH, M. I., ABDEL-RAHMAN, O. S., HADDAD, S. F., RAWASHDEH, A. M. X-ray structure and DFT study of neutral mixed phosphine azoimine complexes of ruthenium. **Polyhedron**, 30, 1884–1890, 2011.

- 9 SARKAR, S. K., JANA, M. S., MONDAL, T. K., SINHA, C. Ruthenium(II) carbonyl complexes with N-[(2-pyridyl)methyliden]-(a/b)-aminonaphthalene: Synthesis, spectroscopic studies and DFT calculation. **J. Molec. Struct.**, 1036, 28–34, 2013.
- 10 SAPUNOV, V. N., SCHMID, R., KIRCHNER, K., NAGASHIMA, H. The importance of interligand interactions to structure and reactivity of coordinatively unsaturated ruthenium and iron half-sandwich complexes/application of the TSC concept II. **Coord. Chem. Rev.**, 238, 363-382, 2003.
- 11 DORO, F. G., FERREIRA, K. Q., DA ROCHA, Z. N., CARAMORIC, G. F., GOMES, A. J., TFOUNI, E. The versatile ruthenium(II/III) tetraazamacrocyclic complexes and their nitrosyl derivatives, **Coord. Chem. Rev.**, xx, xx–xx, 2015.
- 12 CIOFINI, I., DAUL, C. A., ADAMO, C. Photo-Triggered Linkage isomerisation of Rutheniumdimethylsulfoxide: insights from DFT. **J. Phys. Chem. A**, 107, 11182-11190, 2003.
- 13 LUTTERMAN, D. A., RACHFORD, A. A., RACK, J. J., TURRO, C. Theoretical insight on the S → O photoisomerization of DMSO complexes of Ru(II). **J. Phys. Chem. A**, 113, 11002-11006, 2009.
- 14 GÖTTLE, A. J., DIXON, I. M., ALARY, F., HEULLY, J. L., BOGGIO-PASQUA, M. Adiabatic versus nonadiabatic photoisomerization in photochromic ruthenium sulfoxide complexes: a mechanistic picture from density functional theory calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, 133, 9172-9174, 2011.
- 15 MAŁECKI, J. G. Two phosphine ruthenium(III) and ruthenium(II) complexes with the pyrazole ligand – Synthesis, characterisation and DFT calculations. **Polyhedron**, 45, 15–22, 2012.
- 16 VIVES, G., CARELLA, A., LAUNAY, J. P., RAPENNE, G. The chemistry of 1,2,3,4,5-pentaphenylcyclopentadienyl hydrotris(indazolyl)borate ruthenium(II)

complexes, building blocks for the construction of potential organometallic molecular motors. **Coord. Chem. Rev.**, 252, 1451–1459, 2008.

17 PULAY, P., FOGARASI, G., ZHOU, X., TAYLOR, P. W. Ab initio prediction of vibrational spectra: A database approach. **Vib. Spectrosc.**, 1, 159, 1990.

18 KRAMERS, H. A., HEISENBERG, W. Ueber die Streuung von Strahlen durch Atome, **Z. Phys.**, 31, 681-708, 1925.

19 MARTIN, J. M. L., ALSENOY, C. V. Structure and Vibrational Spectra of the Azabenzenes. A Density Functional Study Including Exact Exchange Contributions. **J. Phys. Chem.**, 100, 6973-6983, 1996.

20 MARTIN, J. M. L., EL-YAZAL, J., FRANCIS, J. P. Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory. I. Naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene. **J. Phys. Chem.**, 100, 15358-15367, 1996.

21 POWELL, C. E., CIFUENTES, M. P., MCDONAGH, A. M., HURST, S., LUCAS, N. T., DELFS, C. D., STRANGER, R., HUMPHREY, M. G., HOUBRECHTS, S., ASSELBERGHS, I., PERSOONS, A., HOCKLESS, D. C. R. Organometallic complexes for nonlinear optics. Part 27. Syntheses and optical properties of some iron, ruthenium and osmium alkynyl complexes. **Inorg. Chim. Acta**, 352, 9-18, 2003.

22 Diedenhofen, M., Wagener, T., Frenking, G. in: T.R. Cundari (Ed.), Computational Organometallic Chemistry, Marcel Dekker, New York, Basel, 2001.

23 DIESENDRUCK, C. E., TZUR, E., BEN-ASULY, A., GOLDBERG, I., STRAUB, B. F., LEMCOFF, N. G. Predicting the Cis–Trans Dichloro Configuration of Group 15–16 Chelated Ruthenium Olefin Metathesis Complexes: A DFT and Experimental Study. **Inorg. Chem.**, 48, 10819-10825, 2009.

24 STRAUB, B. F. Ligand influence on metathesis activity of ruthenium carbene catalysts: a DFT study, **Adv. Synth. Catal.**, 349, 204-214, 2007.

25 OCCHIPINTI, G.; BJORSVIK, H. R.; JENSEN, V. R. Quantitative Structure–Activity Relationships of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis. **J. Am. Chem. Soc.**, 128, 6952-6964, 2006.

26 AUTSCHBACH, J. The Calculation of NMR Parameters in Transition Metal Complexes. **Struct. Bonding**, 112, 1-48, 2004.

27 DEL ROSAL, I., MARON, L., POTEAU, R., JOLIBOIS, F. DFT calculations of ¹H and ¹³C NMR chemical shifts in transition metal hydrides. **Dalton Trans.**, 3959-3970, 2008.

28 BAROLO, C., NAZEERUDDIN, M. K., FANTACCI, S., DI CENSO, D., COMTE, P., LISKA, P., VISCARDI, G., QUAGLIOTTO, P., DE ANGELIS, F., ITO, S., GRATZEL, M. Synthesis, characterization, and DFT-TDDFT computational study of a ruthenium complex containing a functionalized tetradentate ligand. **Inorg. Chem.**, 45, 4642-4653, 2006.

29 GHOSH, S., CHAITANYA, G. K., BHANUPRAKASH, K., NAZEERUDDIN, M. K., GRATZEL, M. Electronic structures and absorption spectra of linkage isomers of trithiocyanato (4,4',4''-tricarboxy-2,2':6,2''-terpyridine) ruthenium(II) complexes: a DFT study. **Inorg. Chem.**, 45, 7600-7611, 2006.

30 ARMSTRONG, E. A. P., BROWN, R. T., SEKWALE, M. S., FLETCHER, N. C., GONG, X. Q., HU, P. The unexpected preference for the fac-isomer with the tris(5-ester-substituted-2,2'-bipyridine) complexes of ruthenium(II). **Inorg. Chem.**, 43, 1714-1722, 2004.

31 DATTA, P.; SARKAR, S. K.; MONDAL, T. K.; PATRA, A. K.; SINHA, C., Ruthenium(II)-CO complexes of N-[(2-pyridyl)methyliden]-alpha(or beta)-aminonaphthalene: Synthesis, spectral studies, crystal structure, redox properties and DFT calculation. **Organomet. Chem.**, 694, 4124-4133, 2010.

32 NISKANEN, M.; HIRVA, P.; HAUKKA, M. Computational DFT Study of Ruthenium Tetracarbonyl Polymer. **J. Chem. Theory and Compt.**, 5, 1084-1090, 2009.

33 KONDO, T.; TSUNAWAKI, F.; URA, Y.; SADAOKA, K.; IWASA, T.; WADA, K.; MITSUDO, T. A. Synthesis, Structure, and Reactivity of Novel Ruthenium(II) Phenolate Complexes. **Organomet.**, 24, 905-910, 2005.

34 ZHANG, Y., ZHAO, J., TANG, G., ZHU, L. Ab initio and DFT studies on vibrational spectra of some mixed carbonyl-halide complexes of ruthenium(II). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 61, 697-706, 2005.

35 MCAULIFFE, C. A.; MACKIE, A. G. "P – donor ligands" In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry. KING, R. B. Ed. New York, Wiley, Interscience, p. 2989, 1994.

36 CRABTREE, R. H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, John Wiley & Sons: New York, 1988.

37 BERNERS-PRICE, S. J.; SADLER, P. J. Phosphines and metal phosphine complexes: relationship of chemistry to anticancer and other biological activity. **Struct. Bonding (Berlin, Germany)**, 70: 27-102, 1988.

38 FRANCO, D. W.; TAUBE, H. Triethyl phosphite as a ligand on ruthenium(II). **Inorg. Chem.**, 17: 571-578, 1978.

39 KAMER, P. C. J.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; REEK, J. N. H. Wide bite angle diphosphines: xantphos ligands in transition metal complexes and catalysis. **Acc. Chem. Res.**, 34: 895-904, 2001.

40 OHKUMA, T., OOKA, H., HASHIGUCHI, S., IKARIYA, T., NOYORI, R. Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones. **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 2675-2676, 1995.

- 41 OHKUMA, T., OOKA, H., HASHIGUCHI, S., IKARIYA, T., NOYORI, R. Preferential hydrogenation of aldehydes and ketones. **J. Am. Chem. Soc.**, 117, 10417-10418, 1995.
- 42 NOYORI, R., OKHUMA, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. **Angew. Chem.**, Int. Ed. 40, 40-73, 2001.
- 43 OHKUMA, T., KOIZUMI, M., MUNIZ, K., HILT, G., KABUTA, C., NOYORI, R. trans-RuH(η^1 -BH₄)(binap)(1,2-diamine): a catalyst for asymmetric hydrogenation of simple ketones under base-free conditions. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 6508-6509, 2002.
- 44 OHKUMA, T., TAKENO, H., HONDA, Y., NOYORI, R. Asymmetric Hydrogenation of Ketones with Polymer-Bound BINAP/Diamine Ruthenium Catalysts. **Adv. Synth. Catal.**, 343, 369, 2001.
- 45 LINDNER, E., WARAD, I., EICHELE, K., MAYER, H. A. Synthesis and structures of an array of diamine (ether-phosphine) ruthenium (II) complexes and their application in the catalytic hydrogenation of trans-4-phenyl-3-butene-2-one. **Inorg. Chim. Acta.**, 350, 49-56, 2003.
- 46 LINDNER, E., GHANEM, A., WARAD, I., EICHELE, K., MAYER, H. A., SCHURIG, V. Asymmetric hydrogenation of an α , β -unsaturated ketone by diamine (ether-phosphine) ruthenium (II) complexes and lipase-catalyzed kinetic resolution: a consecutive approach. **Tetrahedron: Asymmetry**, 14, 1045-1053, 2003.
- 47 ABDUR-RASHID, K., LOUGH, A. J., MORRIS, R. H. RuHCl(diphosphine)(diamine): Catalyst Precursors for the Stereoselective Hydrogenation of Ketones and Imines. **Organometallics**. 20, 1047-1049, 2001.
- 48 ABDUR-RASHID, K., FAATZ, M., LOUGH, A. J., MORRIS, R. H. Catalytic Cycle for the Asymmetric Hydrogenation of Prochiral Ketones to Chiral Alcohols: Direct Hydride and Proton Transfer from Chiral Catalysts trans-

Ru(H)₂(diphosphine)(diamine) to Ketones and Direct Addition of Dihydrogen to the Resulting Hydridoamido Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, 123, 7473-7474, 2001.

49 OBORA, Y., TOKUNAGA, M., TSUJI, Y. Transition-metal Complexes with Nano-sized Phosphine and Pyridine Ligands—Catalysis, Fluxional Behavior and Molecular Recognition. **Catal. Surv. Asia.**, 9, 259-268, 2005.

50 SINGH, A. K., KUMAR, P., YADAV, M., PANDEY, D. S. Synthesis, characterisation and theoretical studies on some piano-stool ruthenium and rhodium complexes containing substituted phenyl imidazole ligands. **J. Organomet. Chem.**, 695, 567-573, 2010.

51 WAGENKNECHT, P. S., FORD, P. C. Metal Centered Ligand Field Excited States: Their Roles in the Design and Performance of Transition Metal Based Photochemical Molecular Devices. **Coord. Chem. Rev.**, 255, 591-616, 2011.

52 EVANS, R. C., DOUGLAS, P., WINSCOM, C. J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters for light-emitting diodes. **Coord. Chem. Rev.**, 250, 2093-2126, 2006.

53 HARRIMAN, A., KHATYR, A., ZIESSEL, R. The photophysical properties of short, linear arrays of ruthenium(II) tris(2,2'-bipyridine) complexes. **Res. Chem. Intermed.**, 33, 49-62, 2007.

54 KUMAR, K. N., RAMESH, R. Synthesis, luminescent, redox and catalytic properties of Ru (II) carbonyl complexes containing 2N₂O donors. **Polyhedron**, 24, 1885-1892, 2005.

55 ABE, T., SHINOZAKI, K. Tuning of Luminescence Spectra of Neutral Ruthenium(II) Complexes by Crystal Waters. **Inorg. Chem.**, 44, 849-851, 2005.

56 LO, K. K. W., LEE, T. K. M. Luminescent Ruthenium(II) Polypyridine Biotin Complexes: Synthesis, Characterisation, Photophysical and Electrochemical Properties, and Avidin-Binding Studies. **Inorg. Chem.**, 43, 5275-5282, 2004.

57 SUN, Y., TURRO, C., Highly Solvent Dependent Luminescence from $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{dppp})_{3-n}]^{2+}$ ($n = 0-2$). **Inorg. Chem.**, 49, 5025-5032, 2010.

58 PUCKETT, C. A., BARTON, J. K. Methods to Explore Cellular Uptake of Ruthenium Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, 129, 46, 2007.

59 LIM, M. H., SONG, H., OLMON, E. D., DERVAN, E. E., BARTON, J. K. Sensitivity of $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{dppz}^{2+}$ Luminescence to DNA Defects. **Inorg. Chem.**, 48, 5392-5397, 2009.

60 O'REAGAN, B., GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature (London)**, 353, 737-740, 1991.

61 GAO, F. G., BARD, A. J. Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 7426-7427, 2000.

62 RUDMANN, H., SHIMADA, S., RUBNER, M. F. Solid-State Light-Emitting Devices Based on the Tris-Chelated Ruthenium(II) Complex. 4. High-Efficiency Light-Emitting Devices Based on Derivatives of the Tris(2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) Complex. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 4918-4921, 2002.

63 HARRIGAN, R. W., CROSBY, G. A. Symmetry assignments of the lowest CT excited states of ruthenium(II) complexes via a proposed electronic coupling model. **J. Chem. Phys.**, 59, 3468-3476, 1973.

64 NAZEERUDDIN, M. K., KAY, A., RODICIO, I., HUMPHRY-BAKER, R., MULLER, E., LISKA, P., VLACHOPOULOS, N., GRATZEL, M. Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. **J. Am. Chem. Soc.**, 115, 6382-6390, 1993.

65 CIOFINI, I., DAUL, C. A., ADAMO, C. Photo-Triggered Linkage isomerisation of Rutheniumdimethylsulfoxide: insights from DFT. **J. Phys. Chem. A.**, 107, 11182, 2003.

66 RAPER, E. S. Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. **Coord. Chem. Rev.**, 165, 475-567, 1997.

67 – LOBANA, T. S.; KAUR, P.; CASTINEIRAS, A. Synthesis, spectroscopy and structure of *cis, cis, trans*: N,N;P,P;S,S-[{bis(triphenylphosphine)}{bis(pyrimidine-2-thiolato)}ruthenium(II)]. **J. Coord. Chem.**, 58, 429, 2005.

68 – CONSTABLE, E. C.; KING, A. C.; PALMER, C. A.; RAITHBY, P. R. The First Structurally Characterised Example of a Manganese(II) Complex with Monodentate Thione Ligands; The Crystal and Molecular Structure of Dichloro{bis(2(1H)-pyridinethione-S)}manganese(II). **Inorg. Chim Acta.**, 184, 43-45, 1991.

69 – GUPTA, M.; CRAMER, R. E.; HO, K.; PETTERSEN, C.; MISHINA, S.; BELLI, J.; JENSEN, C. M. Trans Influence of Phosphines on Dimer-Monomer Interconversion of 2-Pyridinethiolate Complexes: Structures of [Pd (η -2-pyS-N, S) Cl (L)]₂ (L= PMe₂Ph, PMePh₂) and Pd (η -2-pyS) Cl (PPh₃). **Inorg. Chem.**, 34, 60-65, 1995.

70 ASLANIDIS, P.; HADJIKAKOU, S. K.; KARAGIANNIDIS, P.; KOJIC-PRODIC, B.; LUIC, M. Preparation and spectral studies of dinuclear mixed-ligand copper (I) complexes. The crystal structure of bis [μ -s (pyridine-2-thione)(tmtp) copper (I) bromide]. **Polyhedron**, 13, 3119-3125, 1994.

71 AKRIVOS, P. D. Recent Studies in the Coordination Chemistry of Heterocyclic Thiones and Thionates. **Coord. Chem. Rev.**, 213, 181, 2001.

72 LANG, E. S.; DE OLIVEIRA, G. M.; CASAGRANDE, G. A.; VÁZQUEZ-LÓPES, E. M. Induced crystallization of polymeric Cd(II)-dmpyS assemblies (dmpyS=4,6-dimethyl-pyrimidine-2-thiolato): synthesis and chaining structures of α and β -[Cd(dmpyS)₂]_n **Inorg. Chem. Commun.**, 6, 1297, 2003.

73 OAE, I. S. Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism, CRC Press, Inc., Florida, 1992.

74 MILLAR, A., KREBS, B. (Eds.), Sulfur, Its Significance for Chemistry, for Geology, Biology, Cosmosphere and Technology, Elsevier, Amsterdam, 1989.

75 RAPER, E. S. Complexes of heterocyclic thionates. Part 2. Complexes of bridging ligands. **Coord. Chem. Rev.**, 165, 475-567, 1997.

76 AKRIVOS, P. D. Recent Studies in the Coordination Chemistry of Heterocyclic Thiones and Thionates. **Coord. Chem. Rev.**, 213, 181, 2001.

77 MASSEY, A., XU, Y. Z., KARRAN, P. Photoactivation of DNA thiobases as a potential novel therapeutic option. **Curr. Biol.**, 11, 1142-1146, 2001.

78 CINI, R., TAMASI, G., DEFAZIO, S., CORSINI, M., ZANELLO, P., MESSORI, L., MARCON, G., PICCIOLI, F., ORIOLI, P. Study of ruthenium(II) complexes with anticancer drugs as ligands. Design of metal-based phototherapeutic agents. **Inorg. Chem.**, 42, 8038-8052, 2003.

79 MIRABELLI, C. K., JOHNSON, R. K., SUNG, C. M., FAUCETTE, L. F., MUIRHEAD, K., CROOKE, S. T. Evaluation of the in vivo antitumor activity and in vitro cytotoxic properties of auranofin, a coordinated gold compound, in murine tumor models. **Cancer Res.**, 45, 32-39, 1985.

80 MURAHASHI, S. I., TAKAYA, H., NAOTA, T. Ruthenium catalysis in organic synthesis. **Pure Appl. Chem.**, 74, 19, 2002.

81 Ramamurthy, V., Schanze, K. S. (Eds.), Organic and Inorganic Photochemistry, Marcel Dekker, New York, 1998.

82 DATTELBAUM, D. M., HARTSHORN, C. M., MEYER, T. J. Direct measurement of excited-state intervalence transfer in [(tpy)Ru(III)(tppz)Ru(II)(tpy)](4+) by time-resolved near-infrared spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, 124, 4938-4939, 2002.

83 FAIZ, J., PHILIPPOPOULOS, A. I., KONTOS, A. G, FALARAS, P., PIKRAMENOU, Z. Functional supramolecular ruthenium cyclodextrin dyes for nanocrystalline solar cells. **Adv. Funct. Mater.**, 17, 54-58, 2007.

84 BALZANI, V., BERGAMINI, G., MARCHIONI, F., CERONI, P. Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines. **Coord. Chem. Rev.**, 250, 1254-1266, 2006.

85 KELLY, S. O., BARTON, J. K. Electron transfer between bases in double helical DNA. **Science**, 238, 375-381, 1999.

86 Schuster, G. B. Long-range charge transfer in DNA: transient structural distortions control the distance dependence. **Acc. Chem. Res.**, 33, 253-260, 2000.

87 CLARKE, M. J. Ruthenium metallopharmaceuticals. **Coord. Chem. Rev.**, 236, 209-233, 2003.

88 SCHMID, W. F., ZORBAS-SEIFRIED, S., JOHN, R. O., ARION, V. B., JAKUPEC, M. A., ROLLER, A., GALANSKI, M., CHIORESCU, I., ZORBAS, H., KEPPLER, B. K. The first ruthenium-based paullones: syntheses, X-ray diffraction structures, and spectroscopic and antiproliferative properties in vitro. **Inorg. Chem.**, 46, 3645-3656, 2007.

89 SENGUPTA, P., DINDA, R., GHOSH, S., SHELDRIK, W. S. Synthesis and characterisation of some ruthenium(II) complexes of α -Nheterocyclic carboxylic acids—X-ray structures of cis-[Ru(PPh₃)₂(L¹)₂].2CH₃OH and cis-[Ru(PPh₃)₂(L³H)₂] (L¹H=pyridine 2-carboxylic acid and L³H₂=imidazole 4,5-dicarboxylic acid). **Polyhedron**, 20, 33493-3354, 2001.

90 GHATAK, N.; CHAKRAVARTY, J.; BHATTACHARYA, N. Synthesis, characterization and electron-transfer properties of some picolinate complexes of ruthenium. **Polyhedron**, 14, 3591-3597, 1995.

91 MOHAMED, M. K.; ABEER, E. A. Potentiometric studies on the formation equilibria of binary and ternary complexes of some metal ions with dipicolinic acid and amino acid.s **J. Chem. Eng. Data**, 45, 1108-1111, 2000.

92 LANNON, A. M.; LAPPIN, A. G.; SEGAL, M. G. Electron-transfer reactions of tris(picolinato)vanadate(II), a LOMI reagent. **Inorg. Chem.**, 23, 4167-4170, 1984.

93 KAWASHIMA, T., TAKAO, T., SUZUKI, H. Synthesis and structure of a triruthenium complex containing a face-capping pyridine ligand. **Angew. Chem. Int.**, Ed., 45: 485-488, 2006.

94 ENDRES, H.; WILKINSON, G. Comprehensive Coordination Chemistry 2: 261. Pergamon Press, Oxford (1987), and refs therein.

95 FENGLER, O. I.; RUOFF, A. Spectroscopic studies on polymeric cobalt(II) and nickel(II) complexes with bridging succinonitrile and succinonitrile isotopomer ligands. **Spectrochimica Acta Part A**, 58, 567-581, 2002.

96 FILLAUT, J. L.; DUA, N. N.; GENIST, F.; TOUPET, L.; SINBANDHIT, S. Nitrile ligands for controlled synthesis of alkynyl-ruthenium based homo and hetero bimetallic systems. **J. Organomet. Chem.**, 691, 5610-5618, 2006.

97 O'DONOGHUE, J. L, Ed. Neurotoxicity Of Industrial and Commercial Chemicals CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL, 1984.

98 Levine, I. N., Quantum Chemistry, 4th ed. New York, Prentice Hall, 1991, 628p.

99 HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, 136, 864-871, 1964.

100 KOHN, W., SHAM, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, 140, A1133-1138, 1965.

101 PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868, 1996.

102 BECKE, A. D. Density-functional Exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, 38, 3098-30100, 1988.

103 LEE, C., YANG, W., PARR, R. G. Development of the Colle-Salvatti correlation energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, 37, 785-789, 1988.

104 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A., JR.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P.M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. Gaussian 03, Revision B.04; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

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

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

107 CARPENTER, J. E., WEINHOLD, F.J. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure. **J. Molec. Struct.**, 169, 41-62, 1988.

108 Roy, L. E., Hay, P. J., Martin, R. L. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. **J. Chem. Theory Comput.**, 4, 1029-1031, 2008.

109 PANCHENKO, Y. N. Scaling of quantum-mechanical molecular force fields. **Russ. Chem. Bull.**, 45, 753-760, 1996.

110 TEIXEIRA, F., MELO, A., CORDEIRO, M. N. D. S. Calibration sets and the accuracy of vibrational scaling factors: A case study with the X3LYP hybrid functional. **J. Chem. Phys.**, 133, 114109, 2010.

111 GLENDENING, E. D., BADENHOOP, J. K., REED, A. E., CARPENTER, J. E., BOHMANN, J. A., MORALES, C. M., LANDIS, C. R., WEINHOLD, F. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2013). Programa para NBO 6.0.

112 GORELSKY, S. I., LEVER, A. B. P., Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of two methods. **J. Organomet. Chem.**, 635, 187-196, 2001.

113 GORELSKY, S. I. AOMIX: Program for molecular orbitals analysis. Toronto: York City, 1997. Disponível em: www.sg-chem.net. Acesso em 15 abril 2012.

114 DAPPRICH, S., FRENKING, G. Investigation of Donor-Acceptor Interactions - a Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular-Orbitals, **J. Phys. Chem.**, 99, 9352-9362, 1995.

115 MOROKUMA, K., Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O...H-O Hydrogen Bond in H₂CO...H₂O and H₂CO...2H₂O. **J. Chem. Phys.**, 55, 1236-1244, 1971.

116 KITAURA, K., MOROKUMA, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. **Int. J. Quantum Chem.**, 10, 325-340, 1976.

117 ZIEGLER, T., RAUK, A. On the calculations of Bonding energies by the Hartree Fock Slater Method. **Theoret. Chim. Acta**, 46, 1-10, 1977.

118 VON HOPFFGARTEN, M., FRENKING, G. Energy decomposition analysis. **Comput. Mol. Sci.**, 2, 43, 2012.

119 JACOBSEN, H. A Failure of DFT Is Not Necessarily a DFT Failure-Performance Dependencies on Model System Choices. **J. Chem. Theory Comput.**, 7, 3019-3025, 2011.

120 JACOBSEN, H., BRACKEMEYER, T., BERKE, H., ERKER, G., FROHLICH, R. Coordination Chemistry of {[Zr]-Cl-[Zr]}⁺ Complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1423-1428, 2000.

121 JACOBSEN, H., FINK, M. J. Decomposition Cascades of Dicoordinate Copper(I) Chalcogenides. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 5294-5299, 2007.

122 BANDOLI, G.; DOLMELLA, A. Ligating ability of 1,1'-

bis(diphenylphosphino)ferrocene: a structural survey (1994-1998). **Coord. Chem. Rev.**, 209, 161, 2000.

123 ABEL, W., LONG, N. J., ORRELL, K. G., OSBORNE, A. G., SIK, V. Dynamic NMR studies of ring rotation in substituted ferrocenes and ruthenocenes. **J. Organomet. Chem.**, 403, 195, 1991.

124 CORIANI, S., HAALAND, A., HELGAKER, T., JØRGENSEN, P. The Equilibrium Structure of Ferrocene, **Chem. Phys. Chem.**, 7, 245–249, 2006.

125 PENFOLD, B. R. “The crystal structure of alpha-thiopyridone”. **Acta Crystallogr.**, 6, 707, 1953.

126 PAULING, L. “The Nature of the Chemical Bond”, third ed., Cornell University Press, New York, 1960.

127 FREEMAN, F., PO, H. N. Dimers of and Tautomerism between 2-Pyrimidinethiol and 2(1H)-Pyrimidinethione: A Density Functional Theory (DFT) Study. **J. Phys. Chem. A**, 110, 7904-7912, 2006.

128 TAKUSAGAWA, F., SHIMADA, A. The crystal structure of picolinic acid. **Chem.Lett.**, 1089-1090, 1973.

129 TSIPER, E. V., SOOS, Z. G., GAO, W., KAHN, A. Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals: PTCDA. **Chem. Phys. Lett.**, 360, 47-52, 2002.

130 NELSEN, S. F., BLACKSTOCK, S. C., PETILLO, P. A., AGMON, I., KAFTORY, M. One-electron oxidation equilibria for acylated hydrazines. **J. Am. Chem. Soc.**, 109, 5724-5731, 1987.

131 NELSEN, S. F., PETILLO, P. A., FRIGO, T. B., CHANG, H., DOUGHERTY, D. A., KAFTORY, M. J. Effects of CNN bond angle restriction on nitrogen inversion barrier, ionization potential and acidity. **J. Org. Chem.**, 56, 613-618, 1991.

132 GALLATTI, T. F., BOGADO A. L., VON POELHSITZ, G., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., BATISTA, A. A., DE ARAUJO, M. P. Heterobimetallic [Ru(II)/Fe(II)] complexes: On the formation of trans- and cis-[RuCl₂(dppf)(diimines)]. **J. Organomet. Chem.**, 692, 5447–5452, 2007.

133 FAUVET, G., MASSAUX, M., CHEVALIE, R. Etude de la forme cristalline du benzonitrile à 198 K. *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst.Chem.*, 34, 1376-1378, 1978.

134 VALLE, E. M. A., LIMA, B. A. V., FERREIRA, A. G., DO NASCIMENTO, F. B., DEFLON, V. M., DIÓGENES, I. C. N., ABRAM, U., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., BATISTA, A. A. Driving forces in substitution reactions of octahedral complexes: The influence of the competitive effect. **Polyhedron**, 28, 3473–3478, 2009.

135 DO NASCIMENTO, F. B. VON POELHSITZ, G. PAVAN, F. R.

SATO, D. N. LEITE, C. Q. F. SELISTRE-DE-ARAÚJO, H. S. ELLENA, J. CASTELLANO, E. E. DEFLON, V. M. BATISTA, A. A. Synthesis, characterization, X-ray structure and in vitro antimycobacterial and antitumoral activities of Ru(II) phosphinediimine complexes containing the "SpymMe2" ligand, SpyMe2 = 4,6-dimethyl-2-mercaptopyridine. **J. Inorg. Biochem.**, 102, 1783, 2008.

136 COOK, D. Vibrational spectra of pyridinium salts. **Can. J. Chem. Revue Canadienne de Chimie.**, 39, 2009-2024, 1961.

137 PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy. 2a. Ed. New York, Hartcourt Brace College Publishers, 1996.

138 KATRITZKY, A. The infrared spectra of heteroaromatic compounds. R. 4a. Ed. New York, Academic Press, 1959.

139 GREEN, J. H. S., KYNASTON, W., PAISLEY, H. M. Vibrational spectra of monosubstituted pyridines. **Spectrochimica Acta**, 19, 549-564, 1963.

140 PENFOLD, B. R. The crystal structure of alpha-thiopyridone. **Acta Crystallogr.**, 6, 707-713, 1953.

141 OHMS, U., GUTH, H., KUTOGLU, A., SCHERINGER, C. 2-Thiopyridone - X-ray and neutron-diffraction study. **Acta Crystallogr.**, 38, 831-834, 1953.

142 RAO, C. N. R., VENKATARAGHAVAN, R. The C=S stretching frequency and the –N–C=S bands in the infrared. **Spectrochim. Acta.**, 18, 541-547, 1962.

143 SPINNER, E. The infrared spectra of some N-heteroaromatic mercaptocompounds and of their N-methyl and S-methyl derivatives. **J. Chem. Soc.**, 1237-1242, 1960.

144 – CLARKE, R. E., FORD, P. C. Benzonitrile and acetonitrile complexes of ruthenium ammines. **Inorg. Chem.**, 9, 1933, 1970.

145 – NAKAMOTO, K. Infrared and Raman of inorganic and coordination compounds, 5^a ed., New York, Wiley-Interscience,. p771, 1997.

Apêndice A - Estruturas calculadas dos complexos e estruturas calculadas (azul) e experimentais (vermelho) sobrepostas.

***Cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)]**

***Cis*-[RuCl₂(bipy)(dppb)]**

***Cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)]**

***Cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)]**

***Cis*-[RuCl₂(Mebipy)(dppb)]**

***Cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)]**

[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]⁺

$$[\text{Ru}(\text{dmpm})(\text{bipy})(\text{dppp})]^+$$

[Ru(dmpm)(bipy)(dppf)]⁺

[Ru(prm)(bipy)(dppp)]⁺

Apêndice B - Tabela de atribuições das transições e espectros eletrônicos dos complexos.

Cis-[RuCl₂(bipy)(dppb)]

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição
461	0,0457	HOMO-2→LUMO (85%)	d_{Ru} (54%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (34%) → bipy (93%)
382	0,0123	HOMO-2→ LUMO+3 (14%) HOMO→ LUMO+1 (55%)	d_{Ru} (54%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (34%)→ dppb (72%) d_{Ru} (57%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (23%) → bipy (93%)
352	0,0179	HOMO→ LUMO+2 (41%)	d_{Ru} (57%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (23%)→ bipy (82%)
296	0,0740	HOMO-9→ LUMO (11%) HOMO-8→ LUMO (60%) HOMO-7→ LUMO (13%)	dppb (89%)→ bipy (93%) $\pi\text{Cl(N)}$ (44%)+dppb (26%)+ d_{Ru} (22%) → bipy (93%) dppb (46%)+ $\pi\text{Cl(P)}$ (35%)+ d_{Ru} (10%)→ bipy (93%)
278	0,0773	HOMO-3→ LUMO+1 (36%)	$\pi\text{Cl(N)}$ (34%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (57%) → bipy (93%)
277	0,0282	HOMO-1→ LUMO+7 (28%) HOMO-1→ LUMO+8 (20%)	d_{Ru} (59%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (33%) → dppb (80%) d_{Ru} (59%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (33%) → dppb (94%)
276	0,0824	HOMO-3→ LUMO+1 (53%)	$\pi\text{Cl(N)}$ (34%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (57%) → bipy (93%)

Cis-[RuCl₂(Mebipy)(dppb)]

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição
457	0,0404	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (70%)	d_{Ru} (54%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (33%) $\rightarrow$ bipy (93%)
375	0,0207	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (53%)	d_{Ru} (58%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (10%) $\rightarrow$ bipy (92%)
345	0,0244	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (54%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 (11%)	d_{Ru} (58%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (10%) $\rightarrow$ dppb (24%) + bipy (72%) d_{Ru} (58%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (10%) $\rightarrow$ dppb (96%)
322	0,0215	HOMO -5 $\rightarrow$ LUMO (40%) HOMO -4 $\rightarrow$ LUMO (31%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 (10%)	$\pi\text{Cl(P)}$ (43%) + d_{Ru} (25%) + dppb (19%) + bipy (13%) $\rightarrow$ bipy (93%) dppb (78%) + d_{Ru} (11%) $\rightarrow$ bipy (93%) d_{Ru} (58%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (10%) $\rightarrow$ dppb (96%)
311	0,0264	HOMO -5 $\rightarrow$ LUMO (13%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (14%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (22%)	$\pi\text{Cl(P)}$ (43%) + d_{Ru} (25%) + dppb (19%) + bipy (13%) $\rightarrow$ bipy (93%) d_{Ru} (54%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (33%) $\rightarrow$ dppb (24%) + bipy (72%) d_{Ru} (58%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (10%) $\rightarrow$ dppb (84%) + bipy (10%)
294	0,0908	HOMO -8 $\rightarrow$ LUMO (48%) HOMO -7 $\rightarrow$ LUMO (15%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (12%)	$\pi\text{Cl(N)}$ (44%) + dppb (26%) + d_{Ru} (22%) $\rightarrow$ bipy (93%) dppb (49%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (33%) $\rightarrow$ bipy (93%) d_{Ru} (54%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (33%) $\rightarrow$ dppb (96%)
286	0,0229	HOMO -9 $\rightarrow$ LUMO (20%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+5 (16%)	dppb (85%) + bipy (13%) $\rightarrow$ bipy (93%) d_{Ru} (54%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (33%) $\rightarrow$ dppb (84%) + bipy (10%)
262	0,0220	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+2 (70%)	$\pi\text{Cl(P)}$ (57%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (34%) $\rightarrow$ dppb (24%) + bipy (72%)

Cis-[RuCl₂(phen)(dppb)]

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição
532	0,0200	HOMO → LUMO (82%) HOMO → LUMO+1 (9%)	d_{Ru} (57%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (11%) → phen(93%) d_{Ru} (57%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (11%) → phen(97%)
452	0,0623	HOMO-2 → LUMO (60%) HOMO → LUMO+1 (10%)	d_{Ru} (53%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (35%) → phen(93%) d_{Ru} (57%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (22%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (11%) → phen(97%)
420	0,0297	HOMO-2 → LUMO+1 (97%)	d_{Ru} (53%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (35%) → phen(97%)
299	0,0213	HOMO-2 → LUMO+4 (9%) HOMO-1 → LUMO+3 (21%)	d_{Ru} (53%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (35%) → dppb (98%) d_{Ru} (59%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (33%) → dppb (59%)
289	0,0293	HOMO-9 → LUMO (41%) HOMO-7 → LUMO (9%)	dppb (66%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (11%) + phen(13%) → phen(93%) dppb (48%) + $\pi\text{Cl(P)}$ (33%) → phen(93%)
264	0,0334	HOMO-3 → LUMO+2 (37%) HOMO-1 → LUMO+9 (27%)	$\pi\text{Cl(P)}$ (56%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (34%) → phen(56%) + dppb (35%) d_{Ru} (59%) + $\pi\text{Cl(N)}$ (33%) → phen(80%) + dppb (11%)

Cis-[RuCl₂(bipy)(dppm)]

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição
465	0,0624	HOMO-2 → LUMO (38%) HOMO-1 → LUMO (48%)	d_{Ru} (53%)+ $\pi\text{Cl}(\text{N})$ (39%)→ bipy (93%) d_{Ru} (47%)+ $\pi\text{Cl}(\text{P})$ (39%)→ bipy (93%)
359	0,0221	HOMO-1 → LUMO+1 (19%) HOMO → LUMO+2 (30%)	d_{Ru} (47%)+ $\pi\text{Cl}(\text{P})$ (39%)→ bipy (90%) d_{Ru} (57%)+ $\pi\text{Cl}(\text{N})$ (18%)+ $\pi\text{Cl}(\text{P})$ (16%)→ bipy (79%)+ dppm(18%)
331	0,0424	HOMO-1 → LUMO+2 (65%)	d_{Ru} (47%)+ $\pi\text{Cl}(\text{P})$ (39%)→ bipy (79%)+ dppm(18%)
317	0,0290	HOMO-4 → LUMO (69%)	$\pi\text{Cl}(\text{P})$ (43%)+ d_{Ru} (26%)+dppm(19%)+ bipy (11%)→ bipy (93%)
285	0,1736	HOMO-8 → LUMO (76%)	dppm(52%) + d_{Ru} (14%)→ bipy (93%)
280	0,0489	HOMO-9 → LUMO (13%)	dppm(78%) → bipy (93%)
274	0,0245	HOMO-3 → LUMO+1 (59%)	$\pi\text{Cl}(\text{P})$ (60%)+ $\pi\text{Cl}(\text{N})$ (32%)→ bipy (90%)
260	0,0287	HOMO-3 → LUMO+3 (18%) HOMO-3 → LUMO+4 (14%) HOMO-3 → LUMO+5 (30%)	$\pi\text{Cl}(\text{P})$ (60%)+ $\pi\text{Cl}(\text{N})$ (32%)→ dppm(82%)+ bipy (16%) $\pi\text{Cl}(\text{P})$ (60%)+ $\pi\text{Cl}(\text{N})$ (32%)→ dppm(94%) $\pi\text{Cl}(\text{P})$ (60%)+ $\pi\text{Cl}(\text{N})$ (32%)→ dppm(87%)

Cis-[RuCl₂(bipy)(dppp)]

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição
461	0,0495	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (85%)	Cl _P (12%) + d _{Ru} (66%) $\rightarrow$ bipy (94%)
376	0,0112	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (68%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (18%)	Cl _N (12%) + Cl _P (21%) + d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ bipy (90%) Cl _P (12%) + d _{Ru} (66%) $\rightarrow$ dppp (85%)
349	0,0180	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (31%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (22%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (14%)	Cl _N (12%) + Cl _P (21%) + d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ bipy (93%) Cl _N (10%) + Cl _P (28%) + d _{Ru} (53%) $\rightarrow$ bipy (90%) Cl _N (10%) + Cl _P (28%) + d _{Ru} (53%) $\rightarrow$ dppp (85%)
323	0,0346	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (64%) HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (10%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+5 (10%)	Cl _P (12%) + d _{Ru} (66%) $\rightarrow$ bipy (93%) Cl _N (14%) + Cl _P (32%) + dppp (30%) + d _{Ru} (24%) $\rightarrow$ bipy (94%) Cl _P (12%) + d _{Ru} (66%) $\rightarrow$ dppp (85%)
285	0,106	HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO (37%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+11 (10%)	Cl _N (34%) + dppp (44%) + d _{Ru} (10%) $\rightarrow$ bipy (94%) Cl _N (12%) + Cl _P (21%) + d _{Ru} (59%) $\rightarrow$ dppp (41%) + bipy (32%) + d _{Ru} (23%)

Cis-[RuCl₂(bipy)(dppf)]

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
533	0,0111	HOMO $\rightarrow$ LUMO (90%)	d_{Ru} (59%) + Cl_{N} (10%) + Cl_{P} (21%) $\rightarrow$ bipy (94%)	530 (sh)
470	0,0459	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (77%)	d_{Ru} (65%) + Cl_{N} (27%) $\rightarrow$ bipy (94%)	453 (2500)
376	0,0156	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (67%)	d_{Ru} (59%) + Cl_{N} (10%) + Cl_{P} (21%) $\rightarrow$ bipy (92%)	
352	0,0128	HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (34%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (37%)	d_{Ru} (59%) + Cl_{N} (10%) + Cl_{P} (21%) $\rightarrow$ bipy (89%) d_{Ru} (59%) + Cl_{N} (10%) + Cl_{P} (21%) $\rightarrow$ dppf (98%)	351 (3600)
326	0,0327	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (40%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (40%)	d_{Ru} (65%) + Cl_{N} (27%) $\rightarrow$ bipy (89%) d_{Ru} (65%) + d_{Ru} (59%) + Cl_{N} (27%) $\rightarrow$ dppf (98%)	300 (15 500)

[Ru(prm)(bipy)(dppp)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
415	0,0528	HOMO-2→LUMO (67%)	d _{Ru} (75%) → bipy (94%)	420 (4120)
315	0,0371	HOMO-5→LUMO (25%) HOMO→LUMO+5 (22%) HOMO-1→LUMO+3 (15%)	dppp (86%) → bipy (94%) d _{Ru} (41%)+ prm (54%) → d _{Ru} (22%)+ dppp (61%) d _{Ru} (75%) → prm (89%)	326 (sh)
308	0,1025	HOMO-2→LUMO+2 (33%) HOMO→LUMO+5 (25%) HOMO-2→LUMO+1 (12%)	d _{Ru} (75%) → bipy (94%) d _{Ru} (41%)+prm (54%) → d _{Ru} (22%)+ dppp (61%) d _{Ru} (75%) → bipy (93%)	
302	0,0352	HOMO-2→LUMO+3 (38%) HOMO-7→LUMO (29%)	d _{Ru} (75%) → prm (89%) dppp (96%) → bipy (94%)	
285	0,0303	HOMO-10→LUMO (66%)	dppp (94%) → bipy (94%)	288 (32613)
279	0,1826	HOMO-12→LUMO (46%)	prm (82%) → bipy (94%)

[Ru(prm)(bipy)(dppf)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
413	0,0476	HOMO-4→LUMO (70%) HOMO-2→LUMO (19%)	d_{Ru} (74%)→ bipy (94%) d_{Fe} (83%)→ bipy (94%)	418 (3841)
309	0,0447	HOMO→LUMO+5 (24%) HOMO→LUMO+7 (36%)	$\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(18\%)+\text{dppf}(67\%)$ $\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow \text{prm}(58\%)+\text{dppf}(31\%)$	321 (sh)
305	0,0428	HOMO→LUMO+3 (12%) HOMO→LUMO+5 (12%) HOMO→LUMO+8 (35%)	$\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow \text{prm}(87\%)$ $\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(18\%)+\text{dppf}(67\%)$ $\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow \text{prm}(26\%)+\text{dppf}(54\%)$	292 (29479)
300	0,0382	HOMO-4→LUMO+3 (33%) HOMO-10→LUMO (25%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{prm}(87\%)$ $\text{dppf}(97\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$	
283	0,0418	HOMO-3→LUMO+8 (17%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{prm}(26\%)+\text{dppf}(54\%)$	
279	0,0781	HOMO→LUMO+9 (18%) HOMO→LUMO+10 (24%)	$\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow \text{dppf}(77\%)$ $\text{prm}(54\%)+d_{\text{Ru}}(38\%) \rightarrow \text{dppf}(92\%)$

[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
419	0,0503	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (59%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (10%)	dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ bipy (95%) dmpm (62%) + d _{Ru} (33%) $\rightarrow$ d _{Ru} (17%) + dppe (73%)	415(4 657)
311	0,0202	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (10%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (57%)	dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ dmpm (91%) d _{Ru} (78%) $\rightarrow$ dmpm (91%)	293(3 3129)
305	0,0264	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (22%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (39%)	dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ bipy (96%) dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ dmpm (91%)	
300	0,1167	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (22%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (16%)	dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ bipy (96%) dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ dmpm (91%)	
296	0,0740	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (10%)	dppe (10%) + d _{Ru} (73%) $\rightarrow$ bipy (96%)

[Ru(dmpm)(bipy)(dppp)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
422	0,0578	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (70%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (10%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$ $d_{\text{Ru}}(33\%) + \text{dmpm}(61\%) \rightarrow \text{dmpm}(10\%) + \text{dppp}(61\%)$	422 (4649)
317	0,0396	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (10%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (70%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $d_{\text{Ru}}(78\%) \rightarrow \text{dmpm} (89\%)$	292 (34852)
306	0,0309	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (10%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (45%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{bipy} (96\%)$ $d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{dmpm} (89\%)$	
297	0,1185	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (13%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (13%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (19%)	$\text{dmpm} (34\%) + \text{dppp} (59\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$ $d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{bipy} (96\%)$ $d_{\text{Ru}}(74\%) \rightarrow \text{dmpm} (89\%)$	
277	0,0370	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+2 (15%) HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+3 (12%)	$d_{\text{Ru}}(45\%) + \text{dmpm}(24\%) + \text{dppp}(29\%) \rightarrow \text{bipy}(96\%)$ $d_{\text{Ru}}(45\%) + \text{dmpm}(24\%) + \text{dppp}(29\%) \rightarrow \text{dmpm}(89\%)$	
241	0,0373	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+4 (14%) HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+6 (26%)	$\text{dppp} (95\%) \rightarrow \text{dppp} (70\%)$ $d_{\text{Ru}}(45\%) + \text{dmpm}(24\%) + \text{dppp}(29\%) \rightarrow \text{dppp} (92\%)$

[Ru(dmpm)(bipy)(dppf)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
424	0,0412	HOMO-4 → LUMO (45%) HOMO-2 → LUMO (26%) HOMO-1 → LUMO (12%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Fe}}(84\%) + d_{\text{ppf}}(14\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Fe}}(86\%) + d_{\text{ppf}}(13\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$	423 (3248)
303	0,0242	HOMO-4 → LUMO+2 (10%) HOMO-4 → LUMO+3 (33%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Ru}}(75\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{dmpm}(86\%)$	295 (17609)
300	0,0554	HOMO-4 → LUMO+2 (23%) HOMO → LUMO+7 (12%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Ru}}(38\%) + \text{dmpm}(57\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(20\%) + d_{\text{ppf}}(65\%)$	
297	0,0668	HOMO-4 → LUMO+2 (12%) HOMO-1 → LUMO+4 (12%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Fe}}(86\%) + d_{\text{ppf}}(13\%) \rightarrow \text{dmpm}(10\%)$	
296	0,0263	HOMO-2 → LUMO+4 (45%)	$d_{\text{Fe}}(84\%) + d_{\text{ppf}}(14\%) \rightarrow \text{dmpm}(10\%)$	
271	0,0345	HOMO-5 → LUMO+2 (21%) HOMO-5 → LUMO+4 (10%)	$d_{\text{Fe}}(71\%) + d_{\text{ppf}}(15\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Fe}}(71\%) + d_{\text{ppf}}(15\%) \rightarrow \text{dmpm}(10\%)$

[Ru(pyS)(bipy)(dppe)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
424	0,0238	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (31%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 (12%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (10%)	$d_{\text{Ru}}(73\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Ru}}(27\%) + \text{pys}(67\%) \rightarrow \text{dppe}(62\%) + \text{pys}(23\%)$ $d_{\text{Ru}}(27\%) + \text{pys}(67\%) \rightarrow \text{dppe}(65\%) + d_{\text{Ru}}(21\%)$	292 (35994) 416 (4773)
418	0,0514	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (57%)	$d_{\text{Ru}}(73\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$	
314	0,0230	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (73%)	$d_{\text{Ru}}(76\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{bipy}(97\%)$	
306	0,0290	HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO (34%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (41%)	$\text{dppe}(92\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Ru}}(73\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{bipy}(97\%)$	
293	0,0376	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (35%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (10%)	$d_{\text{Ru}}(73\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{dppe}(20\%) + \text{pys}(68\%)$ $d_{\text{Ru}}(73\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{dppe}(62\%) + \text{pys}(23\%)$	
288	0,0624	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 (11%) HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+4 (12%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (12%)	$d_{\text{Ru}}(56\%) + \text{pys}(25\%) \rightarrow \text{bipy}(95\%)$ $d_{\text{Ru}}(56\%) + \text{pys}(25\%) \rightarrow \text{dppe}(62\%) + \text{pys}(23\%)$ $d_{\text{Ru}}(73\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{dppe}(20\%) + \text{pys}(68\%)$	
278	0,0314	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+5 (14%)	$d_{\text{Ru}}(76\%) + \text{pys}(10\%) \rightarrow \text{dppe}(65\%) + d_{\text{Ru}}(21\%)$

[Ru(pyS)(bipy)(dppp)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
425	0,0319	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (40%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (19%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $\text{pys} (63\%) + d_{\text{Ru}}(33\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(21\%) + \text{dppp}(61\%)$	296 (44009) 428 (4053)
420	0,0386	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (49%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (16%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $\text{pys} (63\%) + d_{\text{Ru}}(33\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(21\%) + \text{dppp}(61\%)$	
339	0,0200	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 (89%)	$d_{\text{Ru}}(76\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$	
305	0,0382	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (64%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$	
291	0,0864	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (29%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{pys} (77\%) + \text{dppp} (15\%)$	
282	0,0339	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 (10%)	$\text{pys} (37\%) + d_{\text{Ru}}(52\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$	
278	0,0575	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+3 (15%)	$\text{pys} (37\%) + d_{\text{Ru}}(52\%) \rightarrow \text{pys} (77\%) + \text{dppp} (15\%)$	
274	0,0329	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+5 (18%)	$\text{pys} (37\%) + d_{\text{Ru}}(52\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(21\%) + \text{dppp}(61\%)$

[Ru(pyS)(bipy)(dppf)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
423	0,0548	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	$d_{\text{Ru}}(73\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $d_{\text{Ru}}(76\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $d_{\text{Fe}}(82\%) + \text{dppf}(15\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $d_{\text{Fe}}(85\%) + \text{dppf}(14\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$	296 (34070) 426 (4310)
342	0,0216	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1	$d_{\text{Ru}}(76\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$ $d_{\text{Fe}}(82\%) + \text{dppf}(15\%) \rightarrow \text{bipy} (95\%)$	
307	0,0266	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+2 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2	$d_{\text{Ru}}(73\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$ $d_{\text{Fe}}(82\%) + \text{dppf}(15\%) \rightarrow \text{bipy} (94\%)$	
292	0,0299	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+5	$d_{\text{Fe}}(85\%) + \text{dppf}(14\%) \rightarrow \text{dppf}(15\%) + \text{pys}(72\%)$ $d_{\text{Fe}}(85\%) + \text{dppf}(14\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(25\%) + \text{pys}(12\%)$	
289	0,0623	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+3 HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+4 HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3	$d_{\text{Ru}}(73\%) \rightarrow \text{dppf}(15\%) + \text{pys}(72\%)$ $d_{\text{Ru}}(73\%) \rightarrow d_{\text{Ru}}(22\%) + \text{pys}(17\%) + \text{dppf}(54\%)$ $d_{\text{Fe}}(82\%) + \text{dppf}(15\%) \rightarrow \text{dppf}(15\%) + \text{pys}(72\%)$

[Ru(pic)(bipy)(dppm)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
421	0,0938	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (90%)	$d_{\text{Ru}}(70\%) + \text{bipy}(10\%) + \text{dppm}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$	416(5307)
352	0,0434	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (35%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (55%)	$d_{\text{Ru}}(70\%) + \text{bipy}(10\%) + \text{dppm}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(90\%)$ $d_{\text{Ru}}(72\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{pic}(93\%)$	333(sh)
349	0,0500	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (23%) HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+6 (12%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 (33%)	$d_{\text{Ru}}(70\%) + \text{bipy}(10\%) + \text{dppm}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(90\%)$ $d_{\text{Ru}}(70\%) + \text{bipy}(10\%) + \text{dppm}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Ru}}(72\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{pic}(93\%)$	297(sh)
317	0,0363	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (59%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+6 (12%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+4 (13%)	$d_{\text{Ru}}(71\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Ru}}(71\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{dppm}(81\%) + d_{\text{Ru}}(13\%)$ $d_{\text{Ru}}(72\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{pic}(90\%)$	288(12541)
310	0,0341	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (72%)	$d_{\text{Ru}}(70\%) + \text{bipy}(10\%) + \text{dppm}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$	
305	0,0209	HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (76%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+6 (11%)	$d_{\text{Ru}}(72\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{dppm}(85\%)$ $d_{\text{Ru}}(72\%) + \text{pic}(21\%) \rightarrow \text{dppm}(81\%) + d_{\text{Ru}}(13\%)$	
296	0,0445	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (72%)	$d_{\text{Ru}}(70\%) + \text{bipy}(10\%) + \text{dppm}(11\%) \rightarrow \text{pic}(90\%)$	
275	0,0948	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 (14%)	$\text{pic}(40\%) \rightarrow \text{bipy}(90\%)$

[Ru(pic)(bipy)(dppp)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
420	0,0710	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO (90%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (93\%)$	479(sh)
349	0,0457	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (44%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (50%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (88\%)$ $d_{\text{Ru}}(75\%) + \text{pic} (13\%) \rightarrow \text{pic} (84\%)$	421(3806)
344	0,0427	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (40%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (37%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (88\%)$ $d_{\text{Ru}}(75\%) + \text{pic} (13\%) \rightarrow \text{pic} (84\%)$	328(sh)
326	0,0268	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (73%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) + \text{pic} (13\%) \rightarrow \text{bipy} (90\%)$	298(sh)
306	0,0316	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (82%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (90\%)$	288 (23803)
290	0,0365	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (82%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{pic} (94\%)$	
279	0,3434	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+3 (10%)	$d_{\text{Ru}}(75\%) \rightarrow \text{bipy} (90\%)$

[Ru(pic)(bipy)(dppf)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
420	0,0566	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (83%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$	420 (4368)
350	0,0392	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1 (37%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (46%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(34\%) + \text{pic}(60\%)$ $d_{\text{Fe}}(84\%) \rightarrow \text{bipy}(61\%) + \text{pic}(34\%)$	350(sh)
345	0,0400	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+1 (35%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (27%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (9%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{bipy}(34\%) + \text{pic}(60\%)$ $d_{\text{Fe}}(84\%) \rightarrow \text{bipy}(61\%) + \text{pic}(34\%)$ $d_{\text{Ru}}(42\%) + \text{pic}(11\%) + d_{\text{Fe}}(36\%) \rightarrow \text{bipy}(92\%)$	303(sh)
330	0,0208	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO (10%) HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (10%) HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO (29%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (28%)	$d_{\text{ppf}}(91\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{ppf}}(99\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Fe}}(22\%) + d_{\text{ppf}}(73\%) \rightarrow \text{bipy}(94\%)$ $d_{\text{Fe}}(84\%) \rightarrow \text{bipy}(92\%)$	292(12541)
291	0,0270	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO+4 (41%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+6 (12%)	$d_{\text{Ru}}(74\%) + d_{\text{ppf}}(11\%) \rightarrow \text{pic}(91\%)$ $d_{\text{Ru}}(42\%) + \text{pic}(11\%) + d_{\text{Fe}}(36\%) \rightarrow d_{\text{ppf}}(80\%)$

[RuCl(bCN)(bipy)(dppb)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
418	0,0454	HOMO-2 → LUMO (28%) HOMO-1 → LUMO (68%)	d_{Ru} (75%) + bCN (18%) → bipy (95%) d_{Ru} (50%) + p_{Cl} (38%) → bipy (95%)	296 (25544) 412 (4181)
317	0,2336	HOMO-2 → LUMO+1 (55%) HOMO-1 → LUMO+2 (21%)	d_{Ru} (75%) + bCN (18%) → bCN (92%) d_{Ru} (50%) + p_{Cl} (38%) → bipy (90%)	
313	0,0447	HOMO-5 → LUMO (8%) HOMO-2 → LUMO+1 (17%) HOMO-1 → LUMO+2 (23%) HOMO-1 → LUMO+3 (28%)	dppb (78%) + p_{Cl} (13%) → bipy (95%) d_{Ru} (75%) + bCN (18%) → bCN (92%) d_{Ru} (50%) + p_{Cl} (38%) → bipy (90%) d_{Ru} (50%) + p_{Cl} (38%) → bipy (88%)	
302	0,0273	HOMO-6 → LUMO (30%) HOMO-1 → LUMO+6 (8%)	dppb (84%) → bipy (95%) d_{Ru} (50%) + p_{Cl} (38%) → dppb (72%) + d_{Ru} (15%) + bipy (10%)	
295	0,0264	HOMO-6 → LUMO (39%) HOMO-2 → LUMO+3 (15%)	dppb (84%) → bipy (95%) d_{Ru} (75%) + bCN (18%) → bipy (88%)	
289	0,0252	HOMO-7 → LUMO (34%)	dppb (66%) + p_{Cl} (21%) → bipy (95%)	
279	0,1853	HOMO-1 → LUMO+5 (10%)	d_{Ru} (50%) + p_{Cl} (38%) → dppb (92%)

[RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
410	0,0777	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (87%)	d_{Ru} (51%) + p_{Cl} (37%) $\rightarrow$ bipy (95%)	296 (40680) 402 (5343)
318	0,2758	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 (64%)	d_{Ru} (76%) + bCN (17%) $\rightarrow$ bCN (94%)	
297	0,0435	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (43%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+6 (10%)	dppb (86%) $\rightarrow$ bipy (95%) d_{Ru} (51%) + p_{Cl} (37%) $\rightarrow$ dppb (73%) + bipy (12%)	
290	0,0575	HOMO-6 $\rightarrow$ LUMO (38%)	dppb (86%) $\rightarrow$ bipy (95%)	
284	0,0439	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO (13%)	dppb (80%) + p_{Cl} (13%) $\rightarrow$ bipy (95%)	
277	0,1132	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO+1 (48%)	dppb (87%) $\rightarrow$ bCN (94%)

[RuCl(bCN)(phen)(dppb)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
417	0,0565	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (77%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (16%)	d_{Ru} (49%) + p_{Cl} (38%) $\rightarrow$ phen (94%) d_{Ru} (54%) + p_{Cl} (36%) $\rightarrow$ phen (98%)	292 (23713) 398 (5547)
397	0,0614	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (13%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (80%)	d_{Ru} (49%) + p_{Cl} (38%) $\rightarrow$ phen (94%) d_{Ru} (54%) + p_{Cl} (36%) $\rightarrow$ phen (98%)	
325	0,0362	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (13%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 (15%) HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+3 (9%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+3 (9%) HOMO $\rightarrow$ LUMO+5 (11%)	d_{Ru} (75%) + bCN (18%) $\rightarrow$ bCN (95%) d_{Ru} (49%) + p_{Cl} (38%) $\rightarrow$ bCN (95%) d_{Ru} (49%) + p_{Cl} (38%) $\rightarrow$ phen (45%) + dppb (36%) + d_{Ru} (14%) d_{Ru} (54%) + p_{Cl} (36%) $\rightarrow$ phen (45%) + dppb (36%) + d_{Ru} (14%) d_{Ru} (54%) + p_{C} (36%) $\rightarrow$ dppb (51%) + phen (36%) + d_{Ru} (11%)	
313	0,2304	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 (70%)	d_{Ru} (75%) + bCN (18%) $\rightarrow$ bCN (95%)	
297	0,0298	HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO (26%) HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO+1 (11%)	dppb (40%) + p_{Cl} (28%) + phen (20%) $\rightarrow$ phen (94%) dppb (86%) $\rightarrow$ phen (98%)	
281	0,0295	HOMO-8 $\rightarrow$ LUMO+1 (27%)	dppb (40%) + p_{Cl} (28%) + phen (20%) $\rightarrow$ phen (98%)	
271	0,0298	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+4 (12%)	d_{Ru} (75%) + bCN (18%) $\rightarrow$ dppb (81%) + phen (11%)

[RuCl(bCN)(bipy)(dppf)]⁺

λ_{calc}	f	Contribuições importantes	Tipos de transição	λ_{exp}
420	0,0375	HOMO-4 → LUMO (14%) HOMO-3 → LUMO (45%) HOMO-2 → LUMO+3 (9%) HOMO → LUMO (11%)	d_{Ru} (73%) + bCN (18%) → bipy (95%) d_{Fe} (24%) + d_{Ru} (37%) + p_{Cl} (26%) → bipy (95%) d_{Fe} (83%) → bipy (92%) d_{Ru} (44%) + p_{Cl} (42%) → bipy (95%)	414 (4847)
411	0,0334	HOMO-4 → LUMO (63%) HOMO-3 → LUMO (30%)	d_{Ru} (73%) + bCN (18%) → bipy (95%) d_{Fe} (24%) + d_{Ru} (37%) + p_{Cl} (26%) → bipy (95%)	298 (37140)
319	0,2802	HOMO-4 → LUMO+1 (64%) HOMO-3 → LUMO+2 (16%)	d_{Ru} (73%) + bCN (18%) → bCN (95%) d_{Fe} (24%) + d_{Ru} (37%) + p_{Cl} (26%) → bipy (93%)	
316	0,0378	HOMO-7 → LUMO (11%) HOMO-4 → LUMO+1 (16%) HOMO-3 → LUMO+2 (33%) HOMO → LUMO+2 (12%)	dppf (72%) + d_{Fe} (11%) → bipy (95%) d_{Ru} (73%) + bCN (18%) → bCN (95%) d_{Fe} (24%) + d_{Ru} (37%) + p_{Cl} (26%) → bipy (93%) d_{Ru} (44%) + p_{Cl} (42%) → bipy (93%)	
283	0,0273	HOMO-2 → LUMO+6 (14%) HOMO-1 → LUMO+6 (18%) HOMO → LUMO+6 (45%)	d_{Fe} (83%) → d_{Ru} (13%) + dppf (80%) d_{Ru} (17%) + d_{Fe} (59%) → d_{Ru} (13%) + dppf (80%) d_{Ru} (44%) + p_{Cl} (42%) → d_{Ru} (13%) + dppf (80%)

Apêndice C - Tabela de atribuições das vibrações e espectros vibracionais dos complexos.

[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)] ⁺		[Ru(dmpm)(bipy)(dppp)] ⁺		[Ru(dmpm)(bipy)(dppf)] ⁺		
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Estiramientos
3055f, 2922f 2854f	3041f 3105m-2956f	3045f, 2916f 2874f	3041f 3102- 2948f	3055f, 2920f, 2850f	3056- 2957f 3174-3094f	νC-H(CH ₃) νC-H(Ph, bipy, CH ₂)
1579m, 1529f	1568F, 528F	1581F, 527m	1568F, 529F	1581m,1525f	1572F,1530F	νC-N,C-C(dmpm), σC-H(CH ₃)
1485f	1472f	1485f	1482f	1481f	1482f	rC-H(Ph)
1467f	1456F	1468f	1453m	1469f	1455F	σC-H(CH ₃)
1435F	1428f	1435F	1434f	1435F	1434f	rC-H(Ph-pe), rC-H(bipy)
1340m	1334m	1340m	1333m	1340m	1335m	νC-C,C-N(dmpm), ωC-H(CH ₃)
1269F	1271m	1269F	1270m	1269F	1272m	νC-S,C-C,C-N(dmpm)
1077m	1084m	1159f	1155f			σC-C(CH ₂)-pe,ωC-H(CH ₂)-pp
				1159m	1145	νP-C(Cp), νC-C(Cp)breathing
				1039f	1029f	rC-H(Cp)
999f	981f	999f	979f	999f	978f	σC-C(Ph), νC-C(CH ₂ -pe), σC-C,C-N(dmpm-pf)
750m	753f	754m	752f	748m	752f	ωC-H(bipy)
702F, 528F	689m, 513F	698F, 514F	689m, 505m	696F, 518m	687f, 526m	γC-H(Ph)
653f	647f	653f	628f	636f	623f	νP-C(CH ₂), νP-C(Cp-pf)
501m, 482f	492f, 474f	507F, 480f	495m, 471f	503f, 480f	502m, 482f	γC-C(Ph), γC-C(Cp-pf)
424f	428f	458f	446f	445f	448f	γC-C,C-N(bipy), νFe-C(Cp-pf)

[Ru(pyS)(bipy)(dppe)] ⁺		[Ru(pyS)(bipy)(dppp)] ⁺		[Ru(pyS)(bipy)(dppf)] ⁺		Estiramientos
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	
3051f 2926f	3156f, 3104F 3019f-2953f	3059f 2946f, 2856f	3105F, 3015f -2946f	3055f	3155f-3096m 3176f	vC-H(bipy, Ph) vC-H(CH ₂) vC-H(Cp)
1579F, 1547m	1584F, 1545f	1581m , 1552f	1586F, 1549f	1581m,1552f	1586F, 1548f	vC-N,C-C(pyS)
1483f	1481f	1483f	1483f	1481m	1481f	vC-C(Ph), rC-H(Ph)
1467f, 1435F	1463f,1436m	1468f, 1435F	1463m,1435F	1469f,1433m	1463F,1434F	vC-C,C-N(bipy), rC-H(bipy)
1444F	1443f	1444m	1443F	1444m	1445m	vC-C,C-N(pyS), rC-H(pyS)
1309f	1306f	1311f	1324f	1309f	1319f	vC-C,C-N(bipy, Ph), rC-H(bipy,Ph)
1259f	1253f		1271f	1263m	1271f	vC-C,C-N(pyS)
				1155m,1138m	1146, 1139f	vP-C(Cp), vC-C(Cp)breathing
				1036f	1029f	rC-H(Cp)
999f	980f	999f	1000f	999f	982f	σC-C,C-N(bipy,pyS)
		800m	792f			rC-H(CH ₂), γC-C,C-N(bipy)
766F	753m	759F	752F	761F	751F	ωC-H(bipy)
748F	744m	749F	743F	750F	740F	ωC-H(pyS), ωC-H(Ph)-pf
680m	687F	696F	686F	694F	687F	ωC-H(Ph), γC-C(Ph)
655m	647f	654sh	630f			vP-C(CH ₂)
				634m	618f	γC-C(Cp)
499m	505f, 473f	505F, 490m	503F, 495F	513m, 501m	527F, 503F	γC-C(Ph)
				486sh	476f	vFe-C(Cp), γC-C(Ph, bipy)
445f	431f	426f	418f	445f	447m	γC-C(bipy), γC-C(Ph)
428f	409f		408f			γC-C(Ph)
				428f	427f	vRu-P, γC-C(Ph)

<i>cis</i> - [RuCl ₂ (bipy)(dppb)]	<i>cis</i> - [RuCl ₂ (Mebipy)(dppb)]	<i>cis</i> - [RuCl ₂ (phen)(dppb)]	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppm)]	
Calculado	Calculado	Calculado	Calculado	Estiramientos
3132f 3111F-3079F 3000f-2925f	3113F-3079F 2999m-2924f 3025f	3116F-3079F 2998f-2924f	3130f, 3121f 3099F, 3063m 3033f, 2972f	vC-H(bipy) vC-H(Ph) vC-H(CH ₂) vC-H(CH ₃)
1600f	1611m	1565f	1596f	vC-N,C-C(bipy)
1481f	1483m	1488f, 1428m	1572f, 1483m, 1430F	vC-C(Ph), rC-H(Ph)
1458f, 1436m	1466F, 1427m	1404f, 1295f	1462m, 1421f, 1280f, 1265f	vC-C(bipy), rC-H(bipy)
1363f				vC-C(CH ₂), τC-H(CH ₂)
1284f	1287f			τC-H(CH ₂)
1192f	1192f	1195f	1181f	σC-H(Ph)
1115f	1112f	1110f	1101m	τC-H(CH ₂), rC-H(bipy)
1070m	1070m	1071m	1077F	vP-C(Ph), rC-H(Ph)
	1037f			ωC-H(CH ₃)
984f	984f	984f	984f	γC-H(Ph), σC-C(Ph)
888m, 807m	890m, 836f	888m, 804m		rC-H(CH ₂)
837f				rC-H(Ph), γC-H(Ph)
745F	809F		745F	ωC-H(bipy)
717f		828m, 711f		ωC-H(bipy), γC-C,C-N(bipy)
686F	729m, 686F	732f, 686F	723F, 687F	ωC-H(Ph), γC-C(Ph)
645f	648f	648f	642f	vC-H(CH ₂), σC-C-N(bipy)
627f	625f	624f		vC-H(CH ₂)
507F, 493F, 479f	508F, 495F, 484m	507F, 496F, 474f	519F, 501f, 478m	γC-C(Ph)
460f				γC-C,C-N(bipy),
421f	420f	424f		γC-C(Ph), γC-C, C-N(bipy)
411f	410f	408f	454f, 427f, 415f, 405f	vRu-P, γC-C(Ph), γC-C,C-N(bipy)

[RuCl(bCN)(phen)(dppb)] ⁺		[RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)] ⁺		
Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Estiramientos
3055f 2933f, 2858f	3105F 3000f, 2985f, 2948f	3055f 2927f, 2860f	3107F 3033f-2947F	vC-H(Ph) vC-H(CH ₂)
2235f	2254f	2233f	2253f	vC-N(bCN)
1618f	1621f, 1583f	1620m, 1585f	1611F, 1558f	vC-C(phen)+ σC-H(phen)
1585f	1596f			vC-C(bCN)
1485m	1484m	1485f	1483m	rC-H(Ph)
1475sh	1474f			σC-H(CH ₂)
		1460sh	1464m	σC-H(CH ₃)
1434F	1431m	1434m	1430m	vC-C(Ph)+ rC-H(Ph)
		1413f	1405m	vC-C(bipy)+ σC-H(bipy)
		1311f	1323f	vC-C(bCN)+rC-H(bCN)
	1115f	1240f	1231f	τC-H(CH ₂)
1095m	1070F	1093m	1070m	vP-C(Ph)+ rC-H(Ph)
999f	996f	999f	995f	rC-H(CH ₂)
903f	892m	902f	892m	rC-H(CH ₂)+ vC-C(phen)
752m	747m	752m	748F	ωC-H(bCN)
742m	732F	742m	733F	ωC-H(Ph)
698F	711m			ωC-H(phen) + γC-C,C-N(phen)
661f	687F	698F	687F	ωC-H(Ph) + γC-C,C-N(Ph)
	541f	661f	645f	ωC-H(bCN) + γC-C,C-N(bCN)
517F	514F	516F	513F	γC-C(Ph)
507m	506F	507m	505F	γC-C(Ph)
486f	492F	488sh, 432m	494F, 442f	γC-C(Ph)
430f	430f			γC-C(Ph) + rC-H(CH ₂)

[Ru(pic)(bipy)(dppm)]		
Experimental	Calculado	Estiramientos
3058f, 2900f	3109-3091m	ν C-H(Ph)
1651F	1716F	ν C=O(pic)
1641F, 1600m, 1568f	1598f	ν C-C, C-N(pic, bipy)
1485f	1481f	ν C-C(Ph) + rC-H(Ph)
1465f	1459f	ν C-N(Ph) + rC-H(bipy)
1436F	1431m	rC-H(Ph)
1336m	1301F	rC-H(bipy)+ ν C-C, C-N(pic)
1165f	1144f	ν C-O(pic)+ σ C-H(pic)
1101m	1080m	ν P-C(Ph)
999f	979f	σ C-C(Ph)
764F	754F	ω C-H(bipy)
729F	723F	ω C-H(Ph)+ rC-H(CH ₂)
692F	706m	ν P-C(CH ₂)+ ω C-H(Ph)
669f	691F	ω C-H(Ph)
534m	516m	σ P-C-C(Ph)
511m	497m	σ P-C-C(Ph)+ γ C-C(Ph)
486m	477f	γ C-C(Ph)
449f	435f	γ C-C(bipy, Ph)
424f	415f	rC-H(CH ₂)+ γ C-C(Ph)

[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]⁺

Cis*-[RuCl₂(Mebipy)(dppb)]** Cis*-[RuCl₂(phen)(dppb)]** ***Cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)]**

Anexo I – Dados experimentais dos complexos estudados

Dados de Síntese dos Complexos do Tipo $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PP})]$

Cis- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$

O precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$ foi sintetizado como descrito na literatura. Adicionou-se 500 mg (0,566 mmol) do ligante 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno a uma solução de 314 mg (0,566 mmol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ dissolvido em 50 mL de CH_2Cl_2 . A solução permaneceu sob agitação por 30 minutos, adicionou-se 88,48 mg (0,566 mmol) do ligante bipyridina e deixou-se a solução reagir por mais 30 minutos, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL e então precipitou-se e lavou-se a solução com éter etílico. O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento de 90%.

Referência – MA, G.; MACDONALD, R.; FERGUSON, M.; CAVELL, R. G.; PATRICK, B. O.; JAMES, B. R.; HU, T. Q. "Ruhtenium(II) diphosphine/diamine/diimine complexes and catalyzed hydrogen-transfer to ketones". *Organomet.*, 26: 846, 2007.

Cis- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppp})]$

Deixou-se refluxar por 10 minutos uma suspensão de 428 mg (0,502 mmol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]$ em CH_2Cl_2 , adicionou-se 255 mg (0,618 mmol) de dppp e pôs-se a mistura em refluxo por 24 h. Após 30 minutos observou-se que a mistura, inicialmente uma suspensão de coloração dourada, se torna uma solução límpida de coloração vermelha intensa e que havia um fino pó presente na solução. Então, filtrou-se a solução para a retirada do pó, pôs-se novamente no refluxo por 30 minutos, ao final desse período reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 5 mL, adicionou-se éter etílico para a precipitação e lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e com benzeno (2 x 5 mL). Obteve-se rendimento de 85%.

Cis-[RuCl₂(bipy)(dppe)]

Este complexo foi sintetizado do mesmo modo do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)], apesar de sua síntese já ter sido descrita na literatura. Obteve-se rendimento de 83%.

Referência – EGOROVA, M. B.; DOBRACHENKC, A. V.; POPOV, A. M. “Synthesis of mixed-ligand chelates of ruthenium(II) with 2, 2' – bipyridyl and bidentate phosphines”. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 13: 541, 1987.

Cis-[RuCl₂(bipy)(dppm)]

Este complexo foi sintetizado de modo semelhante aos anteriores, com a diferença que durante a síntese deste utilizou-se luz vermelha, pois na presença de luz de menor comprimento de onda ocorre a isomerização da forma *cis* para a *trans*, conforme observado em nosso laboratório. Obteve-se rendimento de 88%.

Cis-[RuCl₂(NN)(dppb)], NN = bipy, phen, Mebipy

Dissolveu-se 0,22 mmol do ligante NN e 0,22 mmol de [RuCl₂(dppb)PPh₃] em 200 mL de CH₂Cl₂. A solução foi refluxada por 48 h, o volume reduzido para aproximadamente 2 mL e adicionou-se éter etílico para precipitar o complexo, que foi lavado também com éter etílico e hexano quente. Obteve-se rendimento de ~90%.

Referência – QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; OLIVA, G.; GAMBARDILLA, M. T. P.; SANTOS, R. H. A.; MACFARLANE, K. S.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. “The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine”. *Inorg. Chim. Acta*, 267: 209, 1998.

Dados de Síntese dos Complexos do Tipo [Ru(NS)(bipy)(PP)]PF₆

[Ru(NS)(bipy)(dppf)]PF₆ (NS = pyS, prm e dmpm)

Adicionou-se 0,10 mmol do ligante NS e 0,15 mmol de NEt₃ a uma solução de 0,10 mmol do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)] dissolvido em 30 mL de CH₂Cl₂. Deixou a mistura reagir por 24 horas e adicionou-se 0,15 mmol de NH₄PF₆ e deixou-se reagir por mais 1 hora. Então, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL, precipitou-se o complexo com éter (~15 mL) e o lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento entre 85 - 95%.

Massas utilizadas: pySH: 11,12 mg; prmH: 11,22 mg; dmpmH: 14,02 mg; NEt₃: 21 µL; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)]: 88,25 mg; NH₄PF₆: 24,45 mg.

[Ru(pyS)(bipy)(dppf)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,25 ppm (1H, d, *J* = 6,0 Hz; bipy); 8,73 ppm (1 H, m, bipy); 8,64 ppm (1 H, d, *J* = 8,0 Hz; bipy); 8,34 ppm (1 H, d, *J* = 8,0 Hz; bipy); 8,29 ppm (1 H, dt, *J* = 8,0 e 1,2 Hz; bipy); 7,88 – 7,80 ppm (1 H, bipy; 2 H, Ph, m); 7,63 ppm (1 H, dt, *J* = 7,2 e 1,2 Hz; bipy); 7,56 – 7,50 ppm (1 H, m, pyS); 7,47 – 7,35 ppm (5 H, m, Ph); 7,31 ppm (1 H, dt, *J* = 7,20 e 1,6 Hz, bipy); 7,22 – 7,08 ppm (1 H, pyS; 6 H, Ph, m); 7,02 – 6,94 ppm (4 H, m, Ph); 6,83 – 6,76 ppm (2 H, m, Ph); 6,40 – 6,35 ppm (1 H, pyS; 1 H, Ph, m); 6,23 – 6,18 ppm (1 H, m, pyS); 5,94 – 5,90 ppm (1 H, m, Cp); 4,85 ppm (1 H, m, Cp); 4,70 ppm (1 H, m, Cp); 4,49 ppm (1 H, m, Cp); 4,30 ppm (3 H, m, Cp); 3,60 ppm (1 H, m, Cp).

[Ru(prm)(bipy)(dppf)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,26 ppm (1H, d, *J* = 5,6 Hz; bipy); 8,66 ppm (1 H, d, *J* = 7,6 Hz, bipy); 8,53 ppm (1 H, m; bipy); 8,37 ppm (1 H, d, *J* = 8,0 Hz; bipy); 8,31 ppm (1 H, t, *J* = 7,6 Hz; bipy); 7,95 – 7,87 ppm (1 H, prm; 2 H, Ph, m); 7,83 ppm (1 H, t, *J* = 6,8 Hz; bipy); 7,65 ppm (1 H, *J* = 7,2 Hz; bipy); 7,55 ppm (1 H, t, *J* = 6,0 Hz; prm); 7,50 – 7,36 ppm (4H, m, Ph); 7,30 ppm (1 H, m, bipy); 7,24 – 7,10 ppm (7 H, m, Ph); 7,00 – 6,90 ppm (4 H, m, Ph); 6,82 ppm (2 H, t, *J* = 8,8 Hz, Ph); 6,79 – 6,72

ppm (1 H, m, Ph); 6,25 ppm (1 H, t, $J = 4,8$ Hz, prm); 6,02 ppm (1 H, m, Cp); 4,97 ppm (1 H, s, Cp); 4,74 ppm (1 H, m, Cp); 4,53 ppm (1 H, m, Cp); 4,33 – 4,25 ppm (3 H, m, Cp); 3,50 ppm (1 H, m, Cp).

[Ru(dmpm)(bipy)(dppf)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,50 ppm (1H, d, $J = 5,6$ Hz; bipy); 8,68 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,63 ppm (1 H, m; bipy); 8,38 ppm (1 H, d, $J = 8,4$ Hz; bipy); 8,33 ppm (1 H, t, $J = 7,4$ Hz; bipy); 8,04 ppm (2 H, t, $J = 8,8$ Hz; Ph); 7,83 ppm (1 H, dt, $J = 8,0$ e $1,6$ Hz; bipy); 7,70 ppm (1 H, m; bipy); 7,64 ppm (2 H, m, Ph); 7,49 ppm (1 H, t, $J = 5,6$ Hz, bipy); 7,45 ppm (3 H, t, $J = 6,4$ Hz, Ph); 7,20 – 7,10 ppm (1 H, dmpm; 6 H, Ph, m); 7,07 ppm (2 H, dt, $J = 7,6$ e $2,0$ Hz, Ph); 6,95 ppm (1 H, t, $J = 7,2$ Hz, Ph); 6,89 ppm (2 H, t, $J = 7,2$ Hz, Ph); 6,69 ppm (2 H, t, $J = 7,2$ Hz, Ph); 6,30 ppm (1 H, m, Cp); 5,92 ppm (1 H, s, Cp); 5,16 ppm (1 H, m, Cp); 4,72 ppm (1 H, m, Cp); 4,55 ppm (1 H, s, Cp); 4,28 ppm (1 H, s, Cp); 4,20 ppm (1 H, m, Cp); 4,17 ppm (1 H, s, Cp); 2,00 ppm (3 H, s, CH₃); 0,96 ppm (3 H, s, CH₃).

[Ru(NS)(bipy)(dppp)]PF₆ (NS = pyS e prm)

Adicionou-se 0,10 mmol do ligante NS e 0,15 mmol de NH₄PF₆ a uma solução de 0,10 mmol do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)] dissolvido em CH₂Cl₂, deixou-se a mistura reagir em refluxo por 24 horas. Então, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL, precipitou-se o complexo com éter etílico (~15 mL) e lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento entre 85 e 90%.

Massas utilizadas: pySH: 11,12 mg; prmH: 11,22 mg; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)]: 74,60 mg; NH₄PF₆: 24,45 mg.

[Ru(pyS)(bipy)(dppp)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8,28 ppm (1H, d, $J = 5,6$ Hz; bipy); 9,10 ppm (1 H, m, bipy); 8,65 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,37 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,28 ppm (1 H, dt, $J = 8,0$ e $1,2$ Hz; bipy); 7,86 ppm (1 H, dt, $J = 8,0$ e $1,6$ Hz; bipy); 7,58

ppm (1 H, t, $J = 7,6$ Hz; bipy); 7,42 ppm (1H, t, $J = 7,2$ Hz; pyS); 7,41 – 7,32 ppm (1 H, m, pyS); 7,28 ppm (2 H, dt, $J = 8,0$ e 1,6 Hz, Ph); 7,25 – 7,02 ppm (1 H, pyS, 14H, Ph, m); 6,99 ppm (1 H, dt, $J = 8,4$ e 1,6 Hz; bipy); 6,87 ppm (2 H, t, $J = 8,4$ Hz; Ph); 6,38 ppm (2 H, dd, $J = 8,8$ e 1,2 Hz; Ph); 6,22 ppm (1 H, t, $J = 7,2$ Hz; pyS); 3,30 – 3,19 ppm (1 H, m, CH₂); 3,03 – 2,90 ppm (2 H, m, CH₂); 2,68 – 2,55 ppm (2 H, m, CH₂); 1,95 – 1,81 ppm (1 H, m, CH₂).

Ru(prm)(bipy)(dppp)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 8,99 ppm (1H, d, $J = 6,4$ Hz; bipy); 8,63 ppm (1 H, m, bipy); 8,53 ppm (1 H, d, $J = 8,4$ Hz; bipy); 8,26 ppm (1 H, d, $J = 6,0$ Hz; bipy); 8,19 ppm (1 H, t, $J = 7,6$ Hz; bipy); 7,84 ppm (1 H, dd, $J = 6,4$ e 2,4 Hz; prm); 7,70 ppm (1 H, t, $J = 6,8$ Hz; bipy); 7,45 ppm (1H, t, $J = 8,4$ Hz; bipy); 7,35 – 7,18 ppm (1 H, prm; 5H, Ph, m); 7,17 – 7,06 ppm (1 H, bipy; 6 H, Ph, m); 6,96 ppm (2H, t, $J = 7,2$ Hz; Ph); 6,93 – 6,81 ppm (5 H, m, Ph); 6,74 – 6,67 ppm (2 H, m, Ph); 6,20 ppm (1 H, t, $J = 4,8$ Hz; prm); 3,47 ppm (1 H, m, CH₂); 2,96 ppm (1 H, m, CH₂); 2,47 ppm (2 H, m, CH₂); 2,32 ppm (2 H, m, CH₂).

[Ru(NS)(bipy)(PP)]PF₆ (NS = dmpm e PP = dppp, NS = pyS e PP = dppe)

Adicionou-se 0,10 mmol do complexo precursor *cis*-[RuCl₂(bipy)(PP)] a uma solução de 0,10 mmol do ligante NS e 0,15 mmol de NEt₃ em 50 mL de metanol e adicionou-se 0,15 mmol de NH₄PF₆, deixou-se a mistura reagir em refluxo por 24 horas. Então, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL, precipitou-se o complexo com éter (~15 mL) e lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento entre 85 - 95%.

Massas utilizadas: pySH: 11,12 mg; dmpmH: 14,02 mg; NEt₃: 21 µL; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)]: 74,60 mg; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)]: 72,66 mg; NH₄PF₆: 24,45 mg.

[Ru(dmpm)(bipy)(dppp)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 9,22 ppm (1H, d, *J* = 5,2 Hz; bipy); 8,87 ppm (1 H, m, bipy); 8,53 ppm (1 H, d, *J* = 8,8 Hz; bipy); 8,22 ppm (2 H, m, bipy); 7,73 ppm (1 H, t, *J* = 6,8 Hz; bipy); 7,45 – 7,30 ppm (1 H, bipy; 5H, Ph, m); 7,24 – 7,08 ppm (9 H, Ph, m); 7,08 – 6,95 ppm (4 H, m, Ph); 6,87 ppm (1 H, t, *J* = 9,2 Hz; bipy); 6,64 ppm (2 H, t, *J* = 9,6 Hz; Ph); 5,84 ppm (1 H, s, dmpm); 3,40 – 2,30 ppm (6 H, m, CH₂); 2,17 ppm (3 H, s, CH₃); 0,80 ppm (3 H, s, CH₃).

[Ru(pyS)(bipy)(dppe)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,50 ppm (1H, m; bipy); 8,48 ppm (1 H, d, *J* = 8,0 Hz; bipy); 8,38 ppm (1 H, d, *J* = 8,0 Hz; bipy); 8,25 ppm (1 H, d, *J* = 7,6 Hz; bipy); 8,12 ppm (1 H, dt, *J* = 7,6 e 1,2 Hz; bipy); 7,96 ppm (1 H, dt, *J* = 8,0 e 1,2 Hz; bipy); 7,60 ppm (3 H, m; Ph); 7,55 – 7,37 ppm (8H, m, Ph); 7,30 – 7,22 ppm (1 H, bipy; 1 H, pyS, m); 7,20 – 7,03 ppm (1 H, bipy; 1 H, pyS; 5 H, Ph); 6,96 ppm (2H, dt, *J* = 7,2 e 1,6 Hz; Ph); 6,65 – 6,55 ppm (1 H, pyS; 2 H, Ph, m); 6,46 ppm (1 H, d, *J* = 8,4 Hz; pyS); 3,32 – 2,88 ppm (3 H, m, CH₂); 2,96 – 2,53 ppm (1 H, m, CH₂).

[Ru(prm)(bipy)(dppe)]PF₆

Dissolveu-se 0,10 mmol do complexo *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)], 0,10 mmol de prmH e 0,15 mmol de KPF₆ em 30 mL de CH₂Cl₂ e pôs-se a mistura em refluxo por 24 h. Então, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL, precipitou-se o complexo com éter (~15 mL) e lavou-se com éter etílico(2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento de 89%.

Massas utilizadas: prmH: 11,22 mg; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)]: 72,66 mg; KPF₆: 27,70 mg.

[Ru(prm)(bipy)(dppe)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,34 ppm (1 H, m; bipy); 8,49 ppm (1 H, d, *J* = 8,4 Hz; bipy); 8,40 ppm (1 H, d, *J* = 8,4 Hz; bipy); 8,30 ppm (1 H, d, *J* = 5,6 Hz; bipy);

8,18 ppm (1 H, dd, $J = 4,6$ e $2,4$ Hz; prm); 8,14 ppm (1 H, dt, $J = 8,0$ e $1,6$ Hz; bipy); 7,98 ppm (2 H, dt, $J = 8,0$ e $1,6$ Hz; bipy); 7,63 – 7,37 ppm (1 H, prm; 1 H, bipy; 10 H, Ph, m); 7,32 – 7,26 ppm (1 H, m, Ph); 7,19 ppm (3 H, dt, $J = 7,6$ e $1,6$ Hz; Ph); 7,15 – 7,07 ppm (1 H, bipy; 2 H, Ph, m); 6,96 ppm (2 H, dt, $J = 6,0$ e $1,6$ Hz; Ph); 6,71 ppm (1H, dt, $J = 5,0$ e $1,2$ Hz; prm); 6,65 – 6,58 ppm (2 H, m, Ph); 3,37 – 2,60 ppm (4 H, m, CH₂); 3,70 – 3,42 ppm (2 H, m, CH₂); 3,13 – 2,97 ppm (1 H, m; CH₂); 2,95 – 2,79 ppm (1 H, m; CH₂).

[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]PF₆

Dissolveu-se 0,10 mmol de dmpmH, 0,15 mmol de NEt₃ em 30 mL metanol e adicionou-se 0,10 mmol de *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)] e 0,15 mmol de NH₄PF₆ e pôs-se a mistura em refluxo por 24 h. Então, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL, precipitou-se o complexo com éter (~15 mL) e lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento de 92%.

Massas utilizadas: dmpmH: 14,02 mg; NEt₃: 21 µL; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)]: 72,66 mg; NH₄PF₆: 24,45 mg.

[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8,48 ppm (1 H, d, $J = 6,0$ Hz; bipy); 8,38 ppm (1 H, d, $J = 8,4$ Hz; bipy); 8,20 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,15 ppm (1 H, dt, $J = 8,0$ e $1,6$ Hz; bipy); 7,89 ppm (1 H, dt, $J = 8,4$ e $1,2$ Hz; bipy); 7,75 ppm (1 H, t, $J = 6,0$; bipy); 7,68 ppm (2 H, t, $J = 8,80$; Ph); 7,65 – 7,45 ppm (1 H, bipy; 8H, Ph, m); 7,29 ppm (1 H, t, $J = 7,2$ Hz; bipy); 7,20 – 7,07 ppm (6 H, m, Ph); 6,88 ppm (2H, dt, $J = 8,0$ e $1,6$ Hz; Ph); 6,49 ppm (1 H, s; dmpm); 6,39 ppm (2H, t, $J = 8,8$ Hz; Ph); 3,25 – 2,90 ppm (3 H, m, CH₂); 2,70 – 2,55 ppm (1 H, m, CH₂); 2,18 ppm (3 H, s; dmpm); 1,14 ppm (3 H, s; dmpm).

Dados de Síntese dos Complexos do Tipo [Ru(pic)(bipy)(PP)]PF₆

[Ru(pic)(bipy)(PP)]PF₆ (PP = dppf, dppp, dppe, dppm)

Adicionou-se 0,12 mmol ácido picolínico e 0,15 mmol de NEt₃ a uma solução de 0,10 mmol *cis*-[RuCl₂(bipy)(PP)]PF₆ dissolvido em 30 mL de CH₂Cl₂. Deixou-se a mistura reagir por 24 horas e adicionou-se 0,15 mmol NH₄PF₆ e deixou-se reagir por mais 1 hora. Então, reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 2 mL, precipitou-se o complexo com éter etílico (~15 mL) e lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). O complexo formado foi separado por filtração e secado a vácuo. Obteve-se rendimento entre 85 - 95%.

Massas utilizadas: pic: 14,77 mg; NEt₃: 21 µL; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppf)]: 88,25 mg; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppp)]: 74,60 mg; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppe)]: 72,66 mg; *cis*-[RuCl₂(bipy)(dppm)]: 71,26 mg NH₄PF₆: 24,45 mg.

[Ru(pic)(bipy)(dppf)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN): δ 8,89 ppm (1H, d, *J* = 5,6 Hz; bipy); 8,05 – 7,98 ppm (2 H, m, bipy); 7,96 ppm (1 H, d, *J* = 8,0 Hz; bipy); 7,91 ppm (1 H, dt, *J* = 7,6 e 1,2 Hz; pic); 7,70 ppm (1 H, dt, *J* = 8,0 e 1,2 Hz; bipy); 7,67 – 7,61 ppm (2 H, m, Ph); 7,60 – 7,50 ppm (1H, pic; 1 H, bipy; 3 H, Ph, m); 7,39 ppm (2 H, dt, *J* = 7,6 e 1,6 Hz, Ph); 7,35 – 7,31 ppm (1 H, m, bipy); 7,28 – 7,20 ppm (4H, m, Ph); 7,18 – 7,11 ppm (1H, pic; 2 H, Ph, m); 7,05 – 6,93 ppm (1 H, pic; 1 H, bipy; 5 H, Ph, m); 6,56 ppm (2 H, t, *J* = 6,8 Hz; Ph); 5,24 ppm (1 H, m; Cp); 4,79 ppm (1 H, m, Cp); 4,61 ppm (1 H, m, Cp); 4,45 ppm (2 H, m, Cp); 4,42 ppm (1 H, m, Cp); 4,36 ppm (1 H, m, Cp); 4,16 ppm (1 H, m, Cp).

[Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,43 ppm (1H, d, *J* = 5,6 Hz; bipy); 8,66 ppm (1 H, m, bipy); 8,38 ppm (1 H, dd, *J* = 8,4 e 1,2 Hz; bipy); 8,22 ppm (1 H, dt, *J* = 8,4 e 1,2Hz; bipy); 8,06 ppm (1 H, d, *J* = 8,4 Hz; bipy); 8,02 ppm (2 H, m; Ph); 7,88 – 7,78 ppm (1 H, pic; 2 H, Ph, m); 7,75 ppm (1H, dt, *J* = 7,6 e 1,6 Hz; pic); 7,57 – 7,42 ppm (6 H, m, Ph); 7,33 – 7,28 ppm (1 H, m, bipy); 7,27 – 7,17 ppm (1 H, pic; 1H, bipy, m);

7,10 – 7,04 ppm (6 H, m, Ph); 6,98 – 6,90 ppm (1 H, pic; 2 H, Ph, m); 6,77 ppm (1 H, m; bipy); 6,38 ppm (2 H, t, $J = 8,0\text{Hz}$; Ph); 3,20 – 3,02 ppm (2 H, m, CH₂); 2,79 – 2,62 ppm (2 H, m, CH₂); 2,40 – 2,20 ppm (1 H, m, CH₂); 2,03 – 1,87 ppm (1 H, m, CH₂).

[Ru(pic)(bipy)(dppe)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8,95 ppm (1H, m; bipy); 8,34 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,17 ppm (1 H, d, $J = 5,6$ Hz; bipy); 8,16 – 8,08 ppm (4 H, m; Ph); 8,02 ppm (1 H, dt, $J = 7,6$ e $1,2$ Hz; pic); 7,98 – 7,94 ppm (1 H, m, bipy); 7,83 ppm (1H, dt, $J = 7,6$ e $1,2$ Hz; pic); 7,72 ppm (1 H, t, $J = 4,8$ Hz, bipy); 7,60 – 7,50 ppm (1 H, bipy; 4 H, Ph, m); 7,50 – 7,41 ppm (5 H, m, Ph); 7,34 – 7,28 ppm (1 H, m, bipy); 7,26 – 7,17 ppm (1 H, pic; 3 H, Ph, m); 7,13 ppm (1 H, dt, $J = 6,4$ e $1,2$ Hz; pic); 7,08 ppm (1 H, m; bipy); 6,89 ppm (2 H, dt, $J = 7,6$ e $2,4\text{Hz}$; Ph); 6,43 ppm (2 H, t, $J = 7,2$ Hz; Ph); 3,32 – 2,90 ppm (2 H, m, CH₂); 2,50 – 2,34 ppm (1 H, m, CH₂); 2,13 – 1,98 ppm (1 H, m, CH₂).

[Ru(pic)(bipy)(dppm)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,00 ppm (1H, m; bipy); 8,47 ppm (1 H, d, $J = 8,4$ Hz, bipy); 8,38 ppm (1 H, d, $J = 5,6$ Hz; bipy); 8,35 ppm (1 H, d, $J = 8,4$ Hz; bipy); 8,14 ppm (1 H, dt, $J = 5,6$ e $1,6$ Hz; bipy); 8,08 – 8,04 ppm (2 H, m; Ph); 8,02 – 7,91 ppm (1 H, pic; 2 H, Ph; 1H, bipy, m); 7,78 ppm (1H, t, $J = 6,4$ Hz; pic); 7,68 – 7,51 ppm (1H, pic; 6 H, m, Ph); 7,50 – 7,45 ppm (2 H, m, Ph); 7,29 ppm (1 H, t, $J = 7,2$ Hz; bipy); 7,22 ppm (1 H, $J = 7,2$ Hz, bipy); 7,19 – 6,99 ppm (1 H, pic; 6 H, Ph, m); 6,81 – 6,74 ppm (2 H, m; Ph); 5,40 – 5,28 ppm (1 H, m, CH₂); 5,01 – 4,90 ppm (1 H, m, CH₂).

Dados de Síntese dos Complexos do Tipo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{PP})]\text{PF}_6$

$[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]\text{PF}_6$; $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})(\text{dppb})]\text{PF}_6$, onde NN = bipy, phen, Mebipy, e $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]\text{PF}_6$

Dissolveu-se 0,10 mmol do composto *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$ em CH_2Cl_2 40 mL, adicionou-se 0,20 mmol de benzonitrila e 0,15 mmol de KPF_6 . Deixou-se reagir por 24 h, reduziu-se o volume da reação para aproximadamente 2 mL, precipitou-se com éter etílico (~15 mL) e lavou-se com éter etílico (2 x 10 mL) e água (2 x 10 mL). Obteve-se rendimento entre 85 - 95% à exceção do complexo $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]\text{PF}_6$, onde se obteve rendimento de 50% devido às repetidas lavagens com etanol gelado para remoção de impurezas.

Massas utilizadas: bCN: 21 μL ; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppf})]$: 88,25 mg; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]$: 75,46 mg; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{dppe})]$: 72,66 mg; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{Mebipy})(\text{dppb})]$: 76,86 mg; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{phen})(\text{dppb})]$: 76,46 mg; KPF_6 : 27,70 mg.

$[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppf})]\text{PF}_6$

RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 9,63 ppm (1H, d, $J = 5,6$ Hz; bipy); 8,58 ppm (1H, m; bipy); 8,51 ppm (1 H, d, $J = 7,2$ Hz; bipy); 8,41 ppm (2 H, t, $J = 8,4$ Hz; Ph); 8,30 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,25 ppm (1 H, dt, $J = 8,0$ e 1,6 Hz; bipy); 8,12 ppm (1 H, t, $J = 8,8$ Hz, Ph); 8,01 ppm (1H, dt, $J = 8,0$ e 1,6 Hz; bipy); 7,75 ppm (1 H, m; bCN); 7,63 – 7,5 ppm (1 H, bipy, 3 H, Ph,m); 7,52 – 7,44 ppm (2 H, bCN; 2 H, Ph); 7,42 – 7,36 ppm (1 H, bipy; 1 H, Ph); 7,36 – 7,30 ppm (4 H, m; Ph); 7,27 – 7,21 ppm (4 H, m; Ph); 7,02 ppm (2 H, dt, $J = 7,6$ e 2,4 Hz; bCN); 6,95 ppm (2 H, m, Ph); 5,15 ppm (1 H, m, Cp); 4,69 ppm (1 H, m, Cp); 4,65 ppm (1 H, m, Cp); 4,60 ppm (2 H, m, Cp); 4,54 ppm (1 H, m, Cp); 4,11 ppm (1 H, m, Cp); 4,09 ppm (1 H, m, Cp).

$[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppb})]\text{PF}_6$

RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 9,05 ppm (1H, m; bipy); 8,87 ppm (1H, d, $J = 6,0$ Hz; bipy); 8,40 ppm (2 H, t, $J = 8,4$ Hz; Ph); 8,31 ppm (1 H, d, $J = 8,0$ Hz; bipy); 8,12 ppm (2 H, m; Ph); 8,00 – 7,85 ppm (2 H, bipy; 3 H, Ph, m); 7,73 ppm (1 H, t, $J = 6,0$ Hz, bipy); 7,67 – 7,41 ppm (1H, bCN; 6 H, Ph, m); 7,40 – 7,31 ppm (5 H, m, Ph); 7,22

ppm (2 H, t, $J = 7,6$ Hz, bCN); 7,08 ppm (1 H, t, $J = 7,2$ Hz, bipy); 7,00 ppm (1 H, t, $J = 7,2$ Hz, bipy); 6,77 ppm (2 H, t, $J = 7,6$ Hz bCN); 6,32 ppm (2 H, t, $J = 8,8$; Ph); 3,40 ppm (1 H, m; CH₂); 2,96 – 2,64 ppm (3 H, m, CH₂); 2,56 ppm (1 H, m, CH₂); 2,40 – 2,00 ppm (2 H, m, CH₂); 1,43 ppm (1 H, m, CH₂).

[RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8,82 ppm (1H, dd, $J = 5,6$ e 2,4 Hz; Mebipy); 8,65 ppm (1H, d, $J = 8,0$ Hz; Mebipy); 8,42 ppm (2 H, t, $J = 8,8$ Hz; Ph); 8,17 ppm (1 H, m; Mebipy); 7,93 ppm (1 H, Mebipy; 2 H, Ph, m); 7,85 ppm (2 H, t, $J = 9,2$ Hz, Ph); 7,72 ppm (1 H, tt, $J = 7,2$ e 2 Hz, bCN); 7,64 – 7,51 ppm (5 H, m, Ph); 7,48 ppm (1 H, m, bipy); 7,40 – 7,32 ppm (4 H, m, bCN); 7,26 – 7,16 ppm (1 H, bipy; 3 H, Ph, m); 7,10 – 7,00 ppm (2 H, m, bCN); 6,80 ppm (2 H, dt, $J = 8,0$ e 2,4 Hz; bCN); 6,30 ppm (2 H, t, $J = 8,4$; Ph); 3,43 – 3,34 ppm (1 H, m, CH₂); 3,43 – 3,3 ppm (1 H, m, CH₂); 2,96 – 2,10 ppm (6 H, m, CH₂); 2,56 ppm (3 H, m, CH₃); 2,42 ppm (3 H, m, CH₃); 1,40 ppm (1 H, m, CH₂).

[RuCl(bCN)(phen)(dppb)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,39 ppm (1H, m; phen); 9,20 ppm (1H, d, $J = 5,2$ Hz; phen); 8,74 ppm (1 H, d, $J = 8,4$ Hz; phen); 8,52 – 8,49 ppm (1 H, bipy; 2 H, Ph, m); 8,14 ppm (1 H, d, $J = 9,2$ Hz; phen); 8,05 – 7,96 ppm (1 H, phen; 2 H, Ph, m); 7,87 ppm (2 H, t, $J = 8,0$, Ph, m); 7,82 – 7,72 ppm (3 H, m; Ph); 7,66 – 7,48 ppm (1 H, bCN; 5 H, Ph, m); 7,45 – 7,35 ppm (4 H, Ph); 7,26 ppm (2 H, dt, $J = 7,2$ e 1,6 Hz, bCN); 7,12 ppm (1 H, dt, $J = 6,8$ e 1,6 Hz, phen); 6,65 ppm (1 H, t, $J = 6,8$ Hz, phen); 6,38 ppm (2 H, t, $J = 8,4$ Hz; bCN); 5,99 ppm (2 H, t, $J = 8,8$; Ph); 3,52 ppm (1 H, m, CH₂); 2,64 ppm (1 H, m, CH₂); 2,54 – 2,25 ppm (3 H, m, CH₂); 2,20 – 2,00 ppm (2 H, m, CH₂); 1,37 ppm (1 H, m, CH₂).

[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF₆

RMN ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9,40 ppm (1H, m; bipy); 8,63 ppm (1H, d, $J = 8,4$ Hz; bipy); 8,49 ppm (2 H, t, $J = 9,2$ Hz; Ph); 8,36 – 8,28 ppm (2 H, m; bipy); 8,25 –

8,18 ppm (2 H, m; Ph); 7,86 ppm (1 H, t, $J = 6,4$ Hz; bipy); 7,81 – 7,71 ppm (1 H, bipy; 3 H, Ph, m); 7,65 ppm (1H, t, $J = 8,0$ Hz; bCN); 7,50 – 7,37 ppm (8 H, m, Ph); 7,31 ppm (2 H, dt, $J = 8,0$ e $2,4$ Hz, bCN); 7,20 ppm (1 H, m, bipy); 7,12 ppm (1 H, m, bipy); 7,01 – 6,92 ppm (2 H, bCN; 2 H, Ph, m); 6,82 – 6,75 ppm (2 H, t, $J = 8,8$; Ph); 6,68 – 6,62 ppm (1 H, m; Ph); 3,70 – 3,44 ppm (2 H, m, CH₂); 3,14 – 2,98 ppm (1 H, m, CH₂); 2,95 – 2,79 ppm (1 H, m, CH₂).

Tabela dos valores de δ e J (RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) experimentais dos complexos obtidos em CH_2Cl_2 contendo capilares com D_2O como referência externa.

Complexo	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)]	41,8 e 36,2	36,0
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppp)]	37,7 e 29,8	42,1
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)]	68,0 e 61,0	54,0
[Ru(pyS)(bipy)(dppf)]PF ₆	50,1 e 43,5	34,8
[Ru(pyS)(bipy)(dppp)]PF ₆	38,6 e 31,6	46,9
[Ru(pyS)(bipy)(dppe)]PF ₆	71,8 e 69,8	20,2
[Ru(prm)(bipy)(dppf)]PF ₆	50,4 e 45,3	46,9
[Ru(prm)(bipy)(dppp)]PF ₆	39,0 e 31,8	47,7
[Ru(prm)(bipy)(dppe)]PF ₆	72,4 e 70,3	20,2
[Ru(dmpm)(bipy)(dppf)]PF ₆	48,9 e 45,3	31,6
[Ru(dmpm)(bipy)(dppp)]PF ₆	37,7 e 31,4	48,6
[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]PF ₆	73,1 e 68,2	21,0
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppm)]	18,5 e 11,2	64,3
[Ru(pic)(bipy)(dppf)]PF ₆	44,5 e 37,8	32,9
[Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF ₆	35,1 e 30,8	46,9
[Ru(pic)(bipy)(dppe)]PF ₆	67,6 e 65,1	19,0
[Ru(pic)(bipy)(dppm)]PF ₆	14,9 e 11,9	60,3
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)]	43,1 e 31,5	32,6
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (Mebipy)(dppb)]	44,0 e 30,8	32,5
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen)(dppb)]	45,1 e 29,6	33,7
[RuCl(bCN)(bipy)(dppf)]PF ₆	41,1 e 34,0	27,1
[RuCl(bCN)(bipy)(dppb)]PF ₆	39,9 e 31,0	29,9
[RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)]PF ₆	40,9 e 30,7	29,9
[RuCl(bCN)(phen)(dppb)]PF ₆	40,8 e 31,4	29,9
[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF ₆	66,2 e 58,4	17,8

Tabela dos valores de E_{pa} , $E_{1/2}$ e I_{pa}/I_{pc} experimentais dos complexos.

Complexo	E_{pa} (RuII/RuIII) (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	I_{pa}/I_{pc}
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppf)]	685/1032*	621/970*	1,35/0,99*
[Ru(pyS)(bipy)(dppf)]PF ₆	810*/1122	774*/-----	5,00*/-----
[Ru(dmpm)(bipy)(dppf)]PF ₆	857*/1222	813*/-----	1,36*/-----
[Ru(prm)(bipy)(dppf)]PF ₆	857*/1275	768*/-----	1,45*/-----
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppp)]	690	648	0,92
[Ru(pyS)(bipy)(dppp)]PF ₆	921	852	1,02
[Ru(dmpm)(bipy)(dppp)]PF ₆	950	911	1,01
[Ru(prm)(bipy)(dppp)]PF ₆	1113	1008	0,99
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppe)]	726	661	0,98
[Ru(pyS)(bipy)(dppe)]PF ₆	918	828	1,25
[Ru(dmpm)(bipy)(dppe)]PF ₆	981	908	1,31
[Ru(prm)(bipy)(dppe)]PF ₆	1068	993	1,53
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppm)]	680	600	1,06
[Ru(pic)(bipy)(dppp)]PF ₆	1206	1151	0,92
[Ru(pic)(bipy)(dppm)]PF ₆	1277	1235	0,99
[Ru(pic)(bipy)(dppe)]PF ₆	1321	1246	1,01
[Ru(pic)(bipy)(dppf)]PF ₆	822*/1550	720*/ ---	0,89*/ ---
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy)(dppb)]	687	596	1,04
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (Mebipy)(dppb)]	571	517	0,94
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (phen)(dppb)]	-----	0,66	-----
[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF ₆	1383	1306	1,73
[RuCl(bCN)(bipy)(dppf)]PF ₆	938*/1621	866*/-----	1,30*/-----
[RuCl(bCN)(Mebipy)(dppb)]PF ₆	1383	1294	1,31
[RuCl(bCN)(bipy)(dppb)]PF ₆	1436	1351	1,20
[RuCl(bCN)(phen)(dppb)]PF ₆	1448	1355	0,90

* Potenciais referentes ao par FeII/FeIII. As voltametria foram realizadas utilizando Ag/AgCl como eletrodo de referência, em CH₂Cl₂ e perclorato de tetrabutylamônio 0,1 mol/L.