Carlos Roberto Batista Tasso

Desenvolvimento de moléculas bifuncionais a partir de ácidos graxos contendo N-heterocíclicos para formação de complexos de rutênio e de olefinas cíclicas para polimerizações via ROMP

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

Área de concentração: Química inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, 2020

Carlos Roberto Batista Tasso

Desenvolvimento de moléculas bifuncionais a partir de ácidos graxos contendo N-heterocíclicos para formação de complexos de rutênio e de olefinas cíclicas para polimerizações via ROMP

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

Área de concentração: Química inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Exemplar revisado

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

São Carlos

2020

Agradecimentos

No caminho percorrido durante os últimos seis anos em São Carlos, na minha mente ficou bem clara, a importância das pessoas que andam do nosso lado durante a vida. Essa tese não seria possível sem a contribuição delas.

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima-Neto que me recebeu de braços abertos quando cheguei aqui em São Carlos, me dando oportunidade de aprender, participando do seu grupo de pesquisa. Obrigado pela confiança.

A Prof.^a Dra. Rose Maria Carlos, que junto ao pessoal de seu laboratório me ajudaram com vários experimentos.

Ofereço meus agradecimentos aos meus padrinhos Etti e Gina e a todos aqueles amigos que permanecem junto comigo mesmo estando longe de Franca.

Quero agradecer a Érica e sua família pela atenção e compreensão, me apoiando e ficando ao meu lado.

Aos funcionários do IQSC, Veroneide, Claudia, Silmara, Silvana, André, Aldimar, Ivan (fininho), (Boy), e a todos os outros com quem tive contato, pela paciência e apoio.

Aos companheiros da Roseta, Henrique o primeiro companheiro que conheci em São Carlos, Alexandro (professor), Augusto, Vinicius (tche tche), Felipe, Reddy, Rafa, Pedrão, Thiago, Jeniffer, Luciano, Felipe (bixão) por tantas alegrias passadas juntos dentro e fora do trabalho e ao "bar do toco" por assessorar nossas festinhas, obrigado a todos.

Quero agradecer a todos os antigos colegas de trabalho do lab. e aos atuais, Daniele, Eliada, Elisabeth, Rodrigo por colaborar com o meu crescimento. Agradeço aos demais alunos e professores que frequentam o laboratório.

Dedico este trabalho

*Aos meus pais Carlos e Cleusa,
pelos esforços para me educar, á minhas irmãs Camila e Suzana e
á minha namorada Érica e minha filha Maria Luiza.*

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Complexos de metais de transição	1
1.2 Mecanismos da formação das amidas piridinas graxas a partir de óleos vegetais	2
1.3 Aspectos gerais sobre a metátese de olefinas.....	6
1.4 Metátese de olefinas em óleos vegetais e a proposta de trabalho	8
2. Objetivos.....	10
3. Parte experimental	10
3.1 Materiais e métodos	10
3.2 Instrumentação.....	11
3.3 Transesterificação do óleo de girassol ³⁴	12
3.4 Hidrólise do éster metílico (Saponificação) ¹¹	12
3.5 Síntese dos ligantes py-3NH-G, py-3NH-O e do py-4NH-G ^{33,35}	13
3.5 Síntese do ligante phen-5NH-O ³⁶	14
3.6 Síntese do ligante phen-5NH-NBE	14
3.7 Síntese do complexo precursor [RuCl ₂ (bpy) ₂].H ₂ O ³⁷	15
3.8 Síntese do complexo precursor cis-[Ru(phen) ₂ Cl ₂].H ₂ O ³⁷	15
3.9 Síntese dos complexos [RuCl(bpy) ₂ L]PF ₆	16
3.10 Síntese do complexo [Ru(bpy) ₂ (L)py-3NH ₂](PF ₆) ₂	17
3.11 Síntese do complexo [Ru(phen) ₂ phen-5NH-O](PF ₆) ₂	17
3.12 Síntese do complexo [Ru(phen-5NH-O) ₂ phen-5NH-NBE](PF ₆) ₂	18
4 Resultados	19
4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ¹ H e ¹³ C do óleo de girassol, éster metílico e ácido graxo de girassol.....	20

4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C da formação dos ligantes py-3NH-G; py-4NH-G e py-3NH-O	22
4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C do ligante phen-5NH-NBE e phen-5NH-O	31
4.4 Espectroscopia na região do infravermelho da formação dos ligantes py-3NH-G; py-3NH-O; py-4NH-G	40
4.5 Espectroscopia na região do infravermelho do ligante phen-5NH-O	44
4.6 Espectroscopia na região do infravermelho do ligante phen-5NH-NBE	45
4.7 Síntese e caracterização dos complexos	46
Mecanismo de síntese dos ligantes	47
4.8 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN ^1H dos complexos 1, 2, 3 e 4.	47
4.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN ^1H e ^{13}C e dos complexos 5 e 6.	55
4.10 Espectroscopia na região do infravermelho dos complexos 1, 2, 3, 4, 5 e 6	61
4.11 Voltametria cíclica dos complexos 1, 2, 3, 4, 5 e 6	65
4.12 Espectros eletrônicos dos complexos 1, 2, 3, 4, 5 e 6	68
4.13 Correlação entre os dados espectroscópicos e eletroquímicos	71
4.14 Fotólise contínua	72
4.15 Síntese e caracterização do polímero	86
Referencias bibliográficas	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular de alguns ácidos graxos.....	3
Figura 2: –Estrutura de um triglicerídeo genérico composto por três ácidos diferentes esterificados a uma molécula de glicerol, em azul.....	3
Figura 3: Ilustração do íon metalo-monômero de Ru(II) com o monômero-ligante (3amdp _{py}) ₂ oxaNBE.....	9
Figura 4: Espectros de RMN ¹ H do óleo de girassol, éster metílico e ácido graxo de girassol, em CDCl ₃	21
Figura 5: Espectros de RMN ¹³ C do óleo de girassol, éster metílico e ácido graxo de girassol, em CDCl ₃	22
Figura 6: Espectros de RMN ¹ H do ácido graxo de girassol, py-3NH ₂ e py-3NH-G em CDCl ₃	24
Figura 7: Espectros de RMN ¹³ C do ácido graxo de girassol, py-3NH ₂ e py-3NH-G em CDCl ₃	25
Figura 8: Espectros de RMN ¹ H do ácido graxo de girassol, py-4NH ₂ e py-4NH-G em CDCl ₃	26
Figura 9: Espectros de RMN ¹³ C do ácido graxo de girassol, py-4NH ₂ e py-4NH-G em CDCl ₃	27
Figura 10: Espectros de RMN ¹ H do ácido oleico, py-3NH ₂ e py-3NH-O em CDCl ₃	28
Figura 11: Espectros de RMN ¹³ C do ácido oleico, py-3NH ₂ e py-3NH-O em CDCl ₃	29
Figura 12: Espectros de RMN ¹ H do NBE-COOH, phen-5NH ₂ e phen-5NH-NBE em MeOD-d ₄	32
Figura 13.: Espectro de RMN COSY do ligante phen-5NH-NBE em MeOD-d ₄	33
Figura 14: Espectros de RMN ¹³ C do NBE-COOH, phen-5NH ₂ e phen-5NH-NBE em MeOD-d ₄	34
Figura 15: Espectro de RMN HSQC do ligante phen-5NH-NBE em MeOD-d ₄	35
Figura 16: Espectro de RMN ¹ H do ácido oleico, phen-5NH ₂ e do ligante phen-5NH-O em MeOD-d ₄	37
Figura 17: Espectro de RMN ¹³ C do ácido oleico, phen-5NH ₂ e do ligante phen-5NH-O em MeOD-d ₄	38

Figura 18: Espectro de RMN NOEdiff da phen-5NH ₂ e do ligante phen-5NH-O em MeOD-d ₄	39
Figura 19: Espectro de RMN HSQC do ligante phen-5NH-O em MeOD-d ₄	40
Figura 20: Espectros na região do infravermelho das etapas de sínteses do ácido graxo do girassol em janela de silício.	41
Figura 21: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese da py-3NH-G em janela de silício.	42
Figura 22: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese do py-4NH-G em janela de silício	43
Figura 23: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese da phen-5NH-O em KBr e janela de silício para o ácido oleico.	45
Figura 24: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese da phen-5NH-O em KBr.	46
Figura 25: Espectro de RMN ¹ H da bpy e do complexo precursor [RuCl ₂ (bpy) ₂].H ₂ O em CD ₃ CN	48
Figura 26: Espectro de RMN COSY do complexo [RuCl(bpy) ₂ (py-3NH-O)] ⁺ em acetona-d ₆	49
Figura 27: Espectro de RMN ¹ H do complexo [RuCl(bpy) ₂ (py-3NH-O)] ⁺ em acetona-d ₆ .	50
Figura 28: Espectro de RMN ¹ H do complexo [RuCl(bpy) ₂ (py-3NH-G)] ⁺ em acetona-d ₆ .	51
Figura 29: Espectro de RMN ¹ H do complexo [RuCl(bpy) ₂ (py-4NH-G)] ⁺ em acetona-d ₆ .	52
Figura 30: Espectro de RMN ¹ H do complexo [Ru(bpy) ₂ (py-3NH ₂)(py-3NH-O)] ²⁺ em acetona-d ₆	53
Figura 31: Espectro de RMN ¹ H do complexo [Ru(phen) ₂ (phen-5NH-O)] ²⁺ em acetona -d ₆	56
Figura 32: Espectro de RMN COSY do complexo [Ru(phen) ₂ (phen-5NH-O)] ²⁺ em acetona-d ₆	56
Figura 33: Espectro de RMN ¹³ C do complexo [Ru(phen) ₂ (phen-5NH-O)] ²⁺ em acetona -d ₆	57
Figura 34: Espectro de RMN HSQC do complexo [Ru(phen) ₂ (phen-5NH-O)] ²⁺ em acetona-d ₆ , região alifática.	58

Figura 35: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-5NH-O})]^{2+}$ em acetona- d_6 , região aromática.....	58
Figura 36: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2(\text{phen-5NH-NBE})]^{2+}$ em acetona- d_6 , região alifática.....	59
Figura 37: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2(\text{phen-5NH-NBE})]^+$ em acetona- d_6 , região aromática.....	60
Figura 38: Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2(\text{phen-5NH-NBE})]^{2+}$ em acetona- d_6	60
Figura 39: Espectros na região do infravermelho dos complexos 1, 3 e 4 em janela de KBr.	62
Figura 40: Espectros na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do complexo 2 em janela de KBr.	63
Figura 41: Espectros na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do complexo 5 e 6 em janela de KBr.	64
Figura 42: Voltamograma do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dos complexos 1; 2; 3 e 4 em solução de CH_3CN e eletrólito suporte hexafluorofosfato tetrabutilamônio, 0,1 mol. L^{-1}	66
Figura 43: Voltamograma do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dos complexos 5 e 6 em solução de CH_3CN e eletrólito suporte hexafluorofosfato tetrabutilamônio, 0,1 mol. L^{-1}	67
Figura 44: Espectro eletrônico dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ e dos complexos 1, 2, 3, 4 em CH_3CN	69
Figura 45: Espectro eletrônico dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{+2}$ e dos complexos 6 e 7 em CH_3CN	70
Figura 46: Correlação entre a energia redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{+2}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(3\text{Amdpy}_2\text{oxaNBE})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(3\text{Amdpy}_2\text{oxaNBE})_2]^{2+}$, $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH-B})_2]^+$, $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{py-3NH}_2)_2]^{2+}$, em CH_3CN	72
Figura 47: Espectros de UV-Vis do complexo 3 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 350, 420, 450, 518$ e 456 nm ; $[\text{complexo 3}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	76
Figura 48: Espectros de emissão $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ do complexo 3 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 350, 420, 450, 518$ e 456 nm ; $[\text{complexo 3}] = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$	77

Figura 49: Espectro de absorção e emissão $\lambda_{ex} = 500$ nm do complexo 3 em acetonitrila, mantida no escuro durante experimento de fotólise; [complexo 3] = $3,5 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ .	78
Figura 50: Espectros de UV-Vis do complexo 4 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{irr} = 350, 420$ e 518 nm ; [complexo 4] = $2,9 \times 10^{-5}$ mol. L ⁻¹ .	79
Figura 51: Espectros de emissão $\lambda_{ex} = 500$ nm do complexo 4 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{irr} = 350, 420$ e 518 nm ; [complexo 4] = $2,9 \times 10^{-5}$ mol. L ⁻¹ .	80
Figura 52: Espectro de absorção e emissão $\lambda_{ex} = 500$ nm do complexo 4 em acetonitrila, mantida no escuro durante experimento de fotólise; [complexo 4] = $2,9 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ .	80
Figura 53: Espectros de UV-Vis e emissão $\lambda_{ex} = 450$ nm do íon complexo $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)_2]^{2+}$ mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{irr} = 420$ nm ; $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)_2]^{2+} = 3,75 \times 10^{-5}$ mol. L ⁻¹ .	82
Figura 54: Espectro de absorção e emissão $\lambda_{ex} = 450$ nm do complexo $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)_2]^{2+}$ em acetonitrila, mantida no escuro durante experimento de fotólise; $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)_2]^{2+} = 3,75 \times 10^{-5}$ mol. L ⁻¹ .	82
Figura 55: Espectro de RMN ¹ H da py-3NH ₂ e do íon complexo $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)_2]^{2+}$ em CD ₃ CN-d ₃ mediante fotólise continua $\lambda_{irr} = 456$ nm por um período de 20 h.	83
Figura 56: Espectro de RMN ¹ H da py-3NH-O e do complexo em CD ₃ CN-d ₃ mediante fotólise continua $\lambda_{irr} = 456$ nm por um período de 20 h.	85
Figura 57: Mecanismo de polimerização do complexo 6.	86
Figura 58: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do íon complexo $[Ru(phen)_3]^{2+}$ e do complexo 6 em solução de CHCl ₃ e ligado à cadeia de polinorborneno no estado sólido.	87
Figura 59: Espectro de emissão do complexo 6 em solução de CHCl ₃ e ligado à cadeia de polinorborneno no estado sólido.	88
Figura 60: TGA e DTG do poliNBE e do poliNBE/ $[Ru(phen-5NH-NBE)(phen-5NH-O)_2]^{+2}$.	89
Figura 61: MEV (a) poliNBE b) poliNBE/ $[Ru(phen-5NH-NBE)(phen-5NH-O)_2]^{+2}$.	89
Figura 62: Espectros de ¹ H RMN em diclorometano-d ₂ : a) íon complexo $[Ru(phen-5NH-NBE)(phen-5NH-O)_2]^{+2}$ b) íon complexo $[Ru(phen-5NH-NBE)(phen-5NH-O)_2]^{+2}$ após 10 minutos de reação com o catalisador Grubbs 2 °G.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição graxa do óleo de girassol.....	4
Tabela 2: Atribuições dos sinais de RMN ^1H para os ligantes py-3NH-G, py-3NH-O e py-4NH-G.	30
Tabela 3: Atribuições dos sinais de RMN ^{13}C para os ligantes py-3NH-G, py-3NH-O e py-4NH-G.....	30
Tabela 4: Atribuições dos sinais de RMN ^1H dos compostos NBE-COOH, phen-5NH $_2$ e ^1H , ^{13}C da phen-5NH-NBE.....	35
Tabela 5: Atribuições dos sinais de RMN ^1H para o ácido oleico, phen-5NH $_2$ e o ligante phen-5NH-O	40
Tabela 6: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes py-3NH-G, py-4NH-G e py-3NH-O	43
Tabela 7: Atribuições dos sinais de RMN ^1H para os complexos 1, 2, 3 e 4.....	54
Tabela 8: Atribuições dos sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos 5 e 6	61
Tabela 9: Atribuições das bandas de infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e complexos 1, 2, 3 e 4	63
Tabela 10: Atribuições das bandas de infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e dos complexos 5 e 6.....	65
Tabela 11: Atribuições dos processos redox para os complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6, $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^{2+}$, $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ em CH_3CN	68
Tabela 12: Atribuições das bandas de espectro eletrônico dos complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{+2}$	71

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Mecanismos da reação de formação do ácido graxo de girassol.....	5
Esquema 2: Mecanismo de reação entre uma amina e um ácido graxo para a formação da amida.	6
Esquema 3: Formação de 2-butenos a partir de propeno.....	6
Esquema 4: Ilustração do mecanismo para típica reação de metátese de olefinas.	7
Esquema 5: Ilustração do mecanismo para ROMP.	8
Esquema 6: Mecanismo de síntese dos ligantes.	20
Esquema 7: Mecanismo de síntese dos complexos.	47

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ϵ : coeficiente de absorvidade molar

λ : comprimento de onda

py-3NH₂: 3-aminopiridina

py-4NH₂: 4-aminopiridina

phen-5NH₂: 1,10-fenantrolina-5-amina

bpy: 2,2'-bipiridina

DMSO: dimetilsulfóxido

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia

MC: centrado no metal

MLCT: transferência de carga do metal para o ligante

LMCT: transferência de carga do ligante para o metal

MV²⁺: metilviologênio (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina)

oxaNBE: oxanorborneno

RMN: ressonância magnética nuclear

ACN – Acetonitrila.

AcOEt – Acetato de etila.

COSY – Espectroscopia de correlação (Correlation spectroscopy).

DCM – Diclorometano.

DMAP – Dimetilaminopiridina.

DTG – Derivada da análise termogravimétrica.

DMF- N,N-dimetil formamida.

FTIR- Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho.

G2 – Catalisador de Grubbs de 2ª geração

GPC – Cromatografia de permeação em gel.

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência.

HSQC – Heteronuclear Single-bond Correlation Spectroscopy.

MeOH- Metanol.

MEV – Microscopia de varredura eletrônica.

NBE- Norborneno.

NBE-COOH - Ácido-5-norborneno-2- carboxílico

RCM – Metátese por fechamento de anel (Ring-closing methatesis).

ROMP – Polimerização por abertura de anel via metátese (Ring-opening methatesis polymerization).

TBAPF₆– Tetrabutilamônio hexafluorofosfato

TG – Análise termogravimétrica.

THF – Tetrahidrofurano.

RESUMO

Novos ligantes foram sintetizados utilizando 4-aminopiridina (py-4NH₂), 3-aminopiridina (py-3NH₂) e 1,10-fenantrolina-5-amino (phen-5NH₂) como fonte de N-heterocíclicos. Para reagir com o grupo NH₂ dos N-heterocíclicos foi utilizado como fonte de ácido graxo o óleo de girassol (G) e o ácido oleico (O) comercial. Como fonte de olefina cíclica o ácido-5-norborneno-2-carboxílico (NBE-COOH). O cloreto de acila formado através de uma reação de acilação reagiu com o grupo NH₂ para formar os ligantes piridina-3amida ácido graxo girassol (py-3NH-G), piridina-4amida ácido graxo girassol (py-4NH-G), piridina-3amida ácido graxo oleico (py-3NH-O), 1,10-fenantrolina-5amida ácido graxo oleico (phen-5NH-O) e 1,10-fenantrolina-5amida norborneno (phen-5NH-NBE). As purificações foram realizadas através de colunas de sílica gel. Todas as etapas para preparações dos ligantes foram caracterizadas por RMN de ¹H e FTIR. Esses ligantes foram utilizados nas novas sínteses de complexos com rutênio. Os complexos precursores [RuCl₂(bpy)₂].H₂O, [RuCl₂(phen)₂].H₂O e os complexos [RuCl(bpy)₂(py-3NH-G)]PF₆ (complexo 1), [RuCl(bpy)₂(py-4NH-G)]PF₆ (complexo 2), [RuCl(bpy)₂(py-3NH-O)]PF₆ (complexo 3), [Ru(bpy)₂(py-3NH-O)(py-3NH₂)](PF₆)₂ (complexo 4), [Ru(phen)₂(phen-5NH-O)](PF₆)₂ (complexo 5) e [Ru(phen-5NH-O)₂(phen-5NH-NBE)](PF₆)₂ (complexo 6) foram sintetizados e caracterizados por RMN de ¹H, FTIR, voltametria cíclica e espectrofotometria UV-Vis. Nas purificações dos complexos derivados do precursor [RuCl₂(bpy)₂].H₂O foram necessários o uso da coluna de sílica gel. Os complexos 1, 2, 3 e 4 foram irradiados em solução de acetonitrila e os novos ligantes sintetizados nesse trabalho foram substituídos por acetonitrila. Com o complexo 6 e norborneno foi possível formar o polinorborneno com o metalomonômero ligado à cadeia. Esse polímero foi caracterizado por espectrofotometria UV-Vis, fluorimetria, cromatografia de permeação em gel (GPC) e análise termogravimétrica (TGA). Obteve-se M_w = 3,7x10⁵ g/mol e IPD = 2,3 ± 0,2, com estabilidade térmica até 250 °C. O polímero manteve as características físicas e químicas do polinorborneno e do metalomonômero.

ABSTRACT

New ligands have been synthesized using 4-aminopyridine (py-4NH₂), 3-aminopyridine (py-3NH₂) and 1, 10-phenanthroline-5-amino (phen-5NH₂) as a source of N-heterocyclics. To react with the NH₂ group of N-heterocyclics, sunflower (G) and oleic (O) oils were used as fatty acid sources and 5-norbornene-2-carboxylic acid (NBE-COOH) as a source of cyclic olefin. The acyl chloride formed through an acylation reaction reacted with the NH₂ group to form the pyridine-3amide sunflower fatty acid (py-3NH-G), pyridine-4amide sunflower fatty acid (py-4NH-G), pyridine-3amide oleic fatty acid (py-3NH-O), 1, 10-phenanthroline-5amide oleic fatty acid (phen-5NH-O) and 1,10-phenanthroline-5amide norbornene (phen-5NH-NBE). Purifications were performed using silica gel columns. All steps for preparing the ligands were characterized by ¹H NMR and FTIR. These ligands were used in the new synthesis of complexes with ruthenium. The precursor complexes [RuCl₂(bpy)₂].H₂O, [RuCl₂(phen)₂].H₂O and the complexes [RuCl(bpy)₂(py-3NH-G)]PF₆ (complex 1), [RuCl(bpy)₂(py-4NH-G)]PF₆ (complex 2), [RuCl(bpy)₂(py-3NH-O)]PF₆ (complex 3), [Ru(bpy)₂(py-3NH-O)(py-3NH₂)](PF₆)₂ (complex 4), [Ru(phen)₂(phen-5NH-O)](PF₆)₂ (complex 5) and [Ru(phen-5NH-O)₂(phen-5NH-NBE)](PF₆)₂ (complex 6) were synthesized and characterized by ¹H NMR, FTIR, cyclic voltammetry and UV-Vis spectrophotometry. In the purifications of the complexes derived from the precursor [RuCl₂(bpy)₂].H₂O, the use of the silica gel column was necessary. Complexes 1, 2, 3 and 4 were irradiated in acetonitrile solution and the new ligands synthesized in this work were replaced by acetonitrile. With complex 6 and norbornene, it was possible to form the polynorbornene with the metallomonomer attached to the chain. This polymer was characterized by UV-Vis spectrophotometry, fluorimetry, size exclusion chromatography (GPC) and thermogravimetric analysis (TGA). M_w = 3.7x10⁵ g/mol and IPD = 2.3 ± 0.2 were obtained, with thermal stability up to 250 °C. The polymer maintained the physical and chemical characteristics of the polynorbornene and the metallomer.

1. INTRODUÇÃO

A sociedade vive atualmente o desafio de desenvolver ações que garantam simultaneamente a manutenção dos ecossistemas ao redor do mundo e a oferta de energia e de insumos à população. O acúmulo de CO₂ na atmosfera e todas as mudanças climáticas associadas a esse fenômeno são indicativos da necessidade de soluções em um prazo relativamente curto¹.

Uma das metas para promover o desenvolvimento sustentável consiste em diversificar a matriz energética mundial e aumentar a contribuição das fontes renováveis de energia, como energia solar, eólica e biomassa. Dentre as energias renováveis, a energia solar se destaca pela enorme disponibilidade, 3×10^{24} J por ano, o que supera o consumo mundial atual de $4,1 \times 10^{20}$ J^{1,2}.

As células solares sensibilizadas por corante, *Dye-Cells*, são uma das possibilidades mais promissoras de aproveitar a energia solar para geração de eletricidade em bases competitivas com o custo atual da energia convencional^{3,4}. Células solares com eficiências de até 11% vêm sendo preparadas empregando complexos de Ru(II) como sensibilizadores^{1,5,6}.

Os compostos de rutênio doadores de oxido nítrico (NO), um potente vasodilatador⁷, são estudados devido a sua bioatividade. Esses complexos induzem a relaxação vascular e reduzem a pressão sanguínea^{8,9}.

A introdução de metais de transição em polímeros permite modular as propriedades fotoquímicas e fotofísicas do metalopolímero. A interação entre os componentes orgânicos e inorgânicos cria propriedades fotofísicas, eletroquímicas e fotoquímicas únicas, que fazem destes polímeros materiais com potenciais para aplicações em eletroluminescência, e conversão da energia solar⁴.

1.1 Complexos luminescentes de metais de transição

Muitos complexos de metais de transição possuem como particularidade interessante as diferenças nas cores¹⁰. Estes complexos absorvem energia na região do visível no espectro eletrônico. Estas absorções ocorrem pelas transições de elétrons

de um orbital populado de menor energia para um orbital vazio de maior energia. Quando a transição ocorre entre orbitais moleculares de características d é chamada de transição d-d ou transição de campo ligante¹⁰. Quando ocorre entre um orbital de característica do metal e um de característica do ligante é chamado de transição de transferência de carga¹⁰. As transições de transferência de carga podem ser do metal para o ligante (MLCT) ou do ligante para o metal (LMCT)¹⁰.

Complexos de rutênio coordenados a polipiridinas e fenantrolinas são estudados há anos por apresentarem luminescência. O primeiro trabalho reportado sobre a luminescência relatando a transferência de carga para o complexo tris-2,2 bipyridina rutênio (II) foi em 1959 por Paris e Brandt¹¹. O íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é utilizado para estudos devido a sua produção de luz em reações de transferência de elétrons na quimioluminescência, eletroluminescência e fotoluminescência¹². Provavelmente os estados excitados formados do complexo nos três casos são os mesmos^{13,14}.

Diferentes ligantes podem ser utilizados para melhorar a estabilidade modulando a atividade fotoquímica e fotofísica destes complexos.

1.2 Mecanismos da formação das amidas piridinas graxas a partir de óleos vegetais

Óleos vegetais são compostos orgânicos constituídos, principalmente, por ácidos graxos e triglicerídeos. Normalmente líquidos à temperatura ambiente, ao contrário das gorduras, são extraídos de frutos, sementes e folhas de plantas oleaginosas¹⁵. Possuem composição complexa, devido à diversidade de ácidos graxos existentes que compõem os triglicerídeos, além de vários outros compostos naturais.

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias carbônicas longas, que diferenciam entre si pela quantidade de insaturações, pela presença de grupos funcionais como hidroxilas e pelo número de carbonos na cadeia, normalmente possuem de 6 a 18 carbonos nos vegetais^{15,16}. A Figura 1: Estrutura molecular de alguns ácidos graxos. ilustra alguns ácidos comuns em triglicerídeos.

Figura 1: Estrutura molecular de alguns ácidos graxos.

Os triglicerídeos são compostos por três ácidos graxos esterificados a uma molécula de glicerol. A estrutura de um ácido graxo genérico está representada na Figura 2. Sua estrutura triglicéridica com variedade de ácidos graxos e funções orgânicas possibilita diversas modificações químicas, o que possibilita a produção de novos materiais^{15,17}.

Figura 2: –Estrutura de um triglicerídeo genérico composto por três ácidos diferentes esterificados a uma molécula de glicerol, em azul.

Entre os óleos vegetais mais produzidos no mundo tem-se o óleo de girassol. Sua produção é de aproximadamente 32 milhões de toneladas por ano¹⁸. A composição graxa do óleo de girassol¹⁹ é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição graxa do óleo de girassol.

Ácidos graxos	Quantidade (%)
Capróico (6:0)	nd
Caprílico (8:0)	nd
Cáprico (10:0)	nd
Láurico (12:0)	nd
Mirístico (14:0)	nd
Palmítico (16:0)	6,7
Esteárico (18:0)	4,5
Oleico (18:1)	21
Linoleico (18:2)	68
Linolênico (18:3)	nd
Ricinoleico (18:1 + OH) ^a	nd
Composição saturada	11
Composição insaturada	89

Inúmeros tipos de gorduras animais e de óleos vegetais podem ser utilizados como fontes de materiais de partida para a fabricação do sabão¹⁴. O processo de saponificação na indústria é realizado diretamente a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais em uma reação com NaOH ou KOH¹⁴.

A reação de transesterificação é uma reação orgânica clássica utilizada em laboratórios e indústrias²⁰. Na reação de transesterificação entre o álcool metílico e um triglicerídeo são obtidos o éster metílico e o glicerol²⁰. A reação de transesterificação catalisada por uma base é conhecida desde 1880²⁰. No caso deste trabalho foi escolhido o processo de transesterificação ao invés da saponificação direta pelo fato de retirar todo o glicerol nesta primeira etapa. No Esquema 1 é mostrado o mecanismo da reação de formação do ácido graxo a partir de um triglicerídeo.

Transesterificação

Saponificação

Acidificação

Esquema 1: Mecanismos da reação de formação do ácido graxo de girassol.

A função amida é vista em moléculas sintéticas ou naturais simples e complexas. Na medicina as amidas estão presentes no sistema biológico, em proteínas, e diversos medicamentos²¹. As proteínas são sintetizadas através de uma ligação entre um grupo carboxílico e um grupo amino de dois α -aminoácidos. A barreira de ativação desta reação é superada por um processo de ativação seletivo catalisado por uma enzima²¹. Neste processo é formado um intermediário amino éster.

Para a formação de um grupo amida em moléculas sintéticas a ativação do grupo carboxílico pode ser obtida com a formação de halogenetos de acilo²¹. A formação de um grupo amida na reação de condensação entre um ácido carboxílico e uma amina, sem a ativação, tende à formação de um sal com a protonação na amida²¹. Para que a reação possa ocorrer com um melhor rendimento o ácido deve ser ativado ligando um grupo de saída ao carbono de acila do ácido²¹. Neste trabalho foi utilizado o cloreto de tionila para a formação do halogeneto de acila. O mecanismo da reação é mostrado no Esquema 2.

Formação do cloreto de acila

Formação da amida

Esquema 2: Mecanismo de reação entre uma amina e um ácido graxo para a formação da amida.

1.3 Aspectos gerais sobre a metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). A reação de metátese entre olefinas refere-se à permuta dos átomos dos carbonos olefínicos para produzir duas novas olefinas como ilustrado no Esquema 3¹⁻⁶.

Esquema 3: Formação de 2-butenos a partir de propeno.

Trata-se de uma reação catalisada por complexos de metais de transição conhecida desde a última década de 60²²⁻²⁴. O mecanismo de reação foi esclarecido por Chauvin em 1971 e ficou conhecido como mecanismo carbeno/metallociclobutano Esquema 4^{25,26}. A unidade metal carbeno mimetiza uma olefina, havendo a troca dos carbonos insaturados. Dessa forma ocorre a formação de um novo metalo-carbeno,

pronto para atuar como catalisador, e de uma nova olefina¹¹. Deve ser observado que produtos diferentes podem ser formados em função da seletividade do complexo.

Esquema 4: Ilustração do mecanismo para típica reação de metátese de olefinas.

São conhecidos cinco tipos principais de reações de metátese: RCM (Ring Closing Metathesis), ADMET (Acyclic Diene Metathesis), ROM (Ring Opening Metathesis), CM (Cross-Metathesis) e ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization)¹.

Em particular, a ROMP tem tido muita atenção desde a década de 90 por propiciar a obtenção de macromoléculas com retenção da insaturação e com substituintes, tendo grande interesse nas áreas biológicas, eletrônicas e mecânicas¹².

A etapa de iniciação da reação de ROMP é caracterizada pela coordenação da olefina ao complexo metalocarbeno para ocorrer a formação do intermediário metalociclobutano, com formação da primeira unidade polimérica Esquema 5 ¹⁻⁶. Na etapa de propagação, a nova espécie metalocarbeno formada reage com mais unidades monoméricas, formando novamente os metalociclobutanos e crescendo a cadeia por meio da mesma sequência de reações similar a etapa de iniciação. A reação continua até que todo o monômero seja consumido, uma vez que a unidade metalocarbeno continua presente em uma das extremidades do polímero (living polymerization). A reação pode ser finalizada por adição de um agente de terminação de cadeia.

Iniciação: **Propagação:** **Terminação:**

Esquema 5: Ilustração do mecanismo para ROMP.

1.4 Metátese de olefinas em óleos vegetais e a proposta de trabalho

Apesar do grande interesse em sistemas macromoleculares contendo esses complexos, existem poucos métodos para sintetizar polímeros ligados a complexos polipiridínicos de Ru^{II} por polimerização viva²⁷.

A estratégia utilizada na construção controlada de polímeros é a polimerização de olefinas cíclicas via metátese por abertura de anel (ROMP). Trata-se de uma reação de polimerização catalisada por metais de transição, onde uma das principais vantagens é a manutenção da dupla ligação ao longo da cadeia e sua tolerância a grupos funcionais ligados a polipiridina, mostrando-se apropriada para a síntese de polímeros contendo um arranjo bem definido de unidades fotoativas e redox-ativas¹.

Metalo-proteínas e metalo-enzimas são exemplos de como complexos metálicos em ambientes poliméricos bem definidos podem atuar como materiais reativos ou promotores químicos, sejam individualmente ou em conjunto²⁸. Dentro da reatividade de macromoléculas sintéticas, podem-se exemplificar catalisadores suportados, sensores, filmes luminescentes ou dispositivos eletrônicos^{29,30}.

Muitos esforços têm sido dirigidos para o desenvolvimento de metalo-iniciadores contendo o metal com o macroligante. Entretanto, ainda se fazem necessárias que novas metodologias sejam estabelecidas para o preparo de ligantes

funcionalizados e para a ligação destes a metais^{31,32}, bem como testar suas viabilidades como iniciadores para polimerização. Assim, uma vez sintetizados, os metalomonômeros devem ser compatíveis para polimerização. Ainda, a presença do complexo metálico não deve afetar a química de polimerização, e o complexo não deve se decompor durante o processo.

O interesse é criar complexos que quando absorverem luz em determinados comprimentos de onda na região do visível, possam ser usados para o transporte de elétrons em reações fotoquímicas, dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas (semicondutores) e sensores (dispositivo que responde a um estímulo físico/químico), etc³³.

Com isso, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo ligantes que possam ser coordenados a centros de Ru^{II} ³⁴. Primeiro foi sintetizado um monômero-ligante por incorporação de 3-aminopiridina no monômero 7-oxanorborneno-5,6-dicarboxílico. Por um lado, a molécula apresenta grupos de piridina que podem ser coordenados a metais de transição. Por outro, a olefina cíclica pode ser polimerizada por metátese via ROMP. Foi então sintetizado o metalomonômero *cis*-[Ru(bpy)₂(3amdpy₂oxaNBE)](PF₆)₂, Figura 3, o qual apresentou propriedades similares às do complexo [Ru(bpy)₃](PF₆)₂, tais como, absorção e emissão na região do visível, mas não apresentar fotoquímica nessa região, longo tempo de vida (650 ns) e estado excitado eficientemente suprimido pelos íons metilviologênio ou [RuCl(NH₃)₅]²⁺. Considerando suas características químicas e físicas o complexo isolado abriu tendências para desenvolvimento de outros ligantes que possibilitem novas aplicações para os complexos polipiridínicos^{34–36}.

Figura 3: Ilustração do íon metalomonômero de Ru(II) com o monômero-ligante (3amdpy)₂oxaNBE.

2. OBJETIVOS

Transformar grupos carboxílicos oriundos de ácidos graxos de óleo de girassol e do norborneno em amidas funcionalizadas do tipo N-piridínicas, para coordenação em complexos de rutênio(II).

Sintetizar monômero-complexos com anéis de norborneno ligados a cadeias de ácido graxo.

Realizar reações de ROMP dos compostos funcionalizados com NBE e monômeros obtidos pelo grupo.

Estudo das propriedades voltamétricas, térmicas, fotofísicas e fotoquímicas dos metalomonômeros de Ru^{II} obtidos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e métodos

Todas as sínteses dos complexos foram realizadas mediante atmosfera de argônio. O óleo de girassol obtido é da marca Lisa vendido comercialmente. Os reagentes e compostos como ácido graxo oleico 90% (COOH-O), cloreto de tionila (SOCl₂), 3-aminopiridina (py-3NH₂), 4-aminopiridina (py-4NH₂), 1,10-fenantrolina (phen), 1,10-fenantrolina-5-amino (phen-5NH₂), 2,2'-bipiridina (bpy), tricloreto de rutênio (RuCl₃.xH₂O), cloreto de lítio (LiCl), hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆), norborneno (NBE), ácido-5-norborneno-2-carboxílico, mistura endo/exo, predominantemente endo (NBE-COOH), tiocianato de amônio (NH₄SCN), brometo de potássio (KBr), iodeto de cério (ICs), sílica gel 200 - 400 mesh 60 Å, e os solventes deuterados clorofórmio (CDCl₃), acetona-d₆ [(CD₃)₂CO], acetonitrila-d₃ (CD₃CN) e metanol (CD₃OD) foram obtidos da Sigma-Aldrich. Os reagentes hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), sulfato de sódio (NaSO₂), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) foram obtidos da Fluka. Os solventes metanol (MeOH), diclorometano (DCM), acetato de etila (EtOAc), clorofórmio (CHCl₃), acetona (CH₃)₂CO, éter etílico (Et₂O),

dimetilformamida (DMF) foram obtidos da marca J.T.Baker. O SOCl_2 e o DMF foram destilados antes do uso.

3.2 Instrumentação

As medidas de espectroscopia na região do Infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Irtan da Shimadzu, na região de 4500 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas na razão complexo:KBr, ou ICs, de 1:100, e em pastilhas de silício para compostos líquidos.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Agilent Technologies 500/54/ASP em CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CD_3OD , $\text{SO}(\text{CD}_3)_2$ e CD_3CN à 25,0 °C, utilizando como referência para sinais de hidrogênio o grupo metílico do tetrametilsilano (TMS) ou o sinal do solvente residual. Os deslocamentos químicos (δ) são dados em ppm e as constantes de acoplamento (J) em Hz.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato da EG&G Princeton Applied Research, Modelo 264A. As medidas foram realizadas usando uma célula eletroquímica com três eletrodos; o eletrodo de trabalho consiste em um eletrodo de carbono vítreo ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) ou platina ($\varnothing = 3 \text{ mm}$); o contra-eletrodo é fio de platina (1 x 3 mm) e o eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl em solução 3 mol.L^{-1} de KCl. Foi usado como eletrólito suporte uma solução 0.10 mol.L^{-1} de tetrabutilamoniohexafluorofosfato (NBu_4PF_6), com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

Os experimentos acompanhados pela espectroscopia de absorção na região do ultravioleta foram realizados em um espectrofotômetro Uv-Vis 2600 Shimadzu acoplado a um controlador de temperatura CPS-240A Shimadzu. Foram usados cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, em temperaturas de 25,0 °C.

As medidas de fluorescência foram feitas em um fluorímetro Shimadzu RF6000 cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, em temperaturas de 25,0 °C. As análises elementares foram realizadas em um instrumento para microanálises EA 1110 CHNSO Carlo Erba.

Os dados de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) foram obtidos em um cromatógrafo Shimadzu CLASS-VPTM, equipado com uma bomba LC-10 AD, um injetor Rheodyne modelo 7725i com um loop de 100 μL , detector índice de refração RID-10 A e duas colunas PLgel 5 μm MIXED-C (30 cm, $\varnothing$ = 7,5 mm). Como eluente foi utilizado clorofórmio 0,5 mL.L^{-1} . O padrão utilizado para calibragem do equipamento foi o poliestireno monodisperso da Polymer Laboratories com massas moleculares na faixa de 570 a 1.036.000.

3.3 Transesterificação do óleo de girassol ³⁷

Foi preparada uma solução contendo 1 g (17,8 mmol) de KOH em 25 mL de metanol. Esta solução foi agitada por 1 hora e adicionou-se 100 g de óleo de girassol. Após a adição do óleo, a reação permaneceu mediante agitação intensa por 2 horas. Duas fases foram obtidas e separadas em um funil de separação. A fase superior contém o óleo transesterificado e a fase inferior aquosa contém glicerol. O produto foi lavado 4 vezes com água destilada no próprio funil de separação para a retirada do KOH e glicerol restantes. Rendimento de 95%.

^1H NMR (500 MHz, cdcl_3) δ 5.53 – 5.11 (m, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.77 (t, J = 6.6 Hz), 2.30 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.13 – 1.93 (m), 1.71 – 1.48 (m, 2H), 1.41 – 1.15 (m), 0.88 (td, J = 7.0, 4.9 Hz, 3H).

3.4 Hidrolise do éster metílico (Saponificação) ¹⁴

Uma solução 6 mol.L^{-1} de NaOH foi preparada solubilizando 12 g de NaOH (300 mmol) em 50 mL de água destilada. A esta solução foi adicionada 15 g do óleo de girassol transesterificado e agitado por 4 horas em temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$. Um sólido amarelo viscoso foi obtido e lavado 5 vezes com água destilada. Este sólido foi colocado em 50 mL de água destilada e mediante agitação foram adicionados HCl concentrado gota a gota até todo o sólido se converterem em óleo amarelo. Este óleo foi lavado com água destilada 5 vezes e rotaveaporado. Rendimento de 55%.

^1H NMR (500 MHz, cdCl_3) δ 5.42 – 5.29 (m, 3H), 2.77 (t, J = 6.9 Hz), 2.35 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.08 – 1.98 (m), 1.67 – 1.59 (m, 2H), 1.40 – 1.20 (m), 0.88 (td, J = 7.0, 4.8 Hz, 3H).

3.5 Síntese dos ligantes *py-3NH-G*, *py-3NH-O* e do *py-4NH-G* ^{36,38}

Em 7 mL de diclorometano seco foram solubilizados 4 g ($\cong$ 14,1 mmol) do ácido graxo de girassol ou oleico e adicionados 2 mL (28,2 mmol) de cloreto de tionila. A reação foi agitada por 12 horas a 25 °C. Em seguida, 1,13 g (12,0 mmol) de 3-aminopiridina foram adicionados e o sistema foi mantido mediante refluxo por mais 5 horas. O produto final foi lavado 4 vezes com água destilada em um funil de separação e rotaevaporado para a remoção do diclorometano. No processo de purificação, o produto foi eluído em uma coluna de sílica gel 200-400 mesh, 60 Å, utilizando como fase móvel o acetato de etila. A eluição foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (TLC). A segunda fração obtida na coluna é o produto esperado. Rendimento de 43%.

O mesmo procedimento foi utilizado para a síntese do *py-4NH-G*. Neste caso para melhorar a solubilidade do reagente *py-4NH₂* foi necessário misturar 3 mL de acetona no diclorometano no momento de adicionar o *py-4NH₂*.

py-3NH-G - ^1H NMR (500 MHz, cdCl_3) δ 8.53 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.34 (dd, J = 4.7, 1.1 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.30 – 7.25 (m, 1H), 5.42 – 5.28 (m, 3H), 2.77 (t, J = 6.9 Hz), 2.39 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.09 – 1.96 (m), 1.74 (dt, J = 15.0, 7.5 Hz, 2H), 1.41 – 1.20 (m), 0.88 (td, J = 7.0, 4.6 Hz, 3H).

py-3NH-O - ^1H NMR (400 MHz, cdCl_3) δ 8.58 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.27 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.30 (dd, J = 8.3, 4.8 Hz, 1H), 5.49 – 5.20 (m, 2H), 2.40 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.10 – 1.92 (m), 1.82 – 1.62 (m, 2H), 1.46 – 1.17 (m), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

py-4NH-G - ^1H NMR (500 MHz, cdCl_3) δ 8.49 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.40 (s, 1H), 5.43 – 5.26 (m, 3H), 2.77 (t, J = 6.5 Hz), 2.42 – 2.37 (m, 2H), 2.11 – 1.95 (m), 1.73 (dt, J = 14.9, 7.5 Hz, 3H), 1.40 – 1.22 (m), 0.91 – 0.86 (m, 3H).

3.5 Síntese do ligante *phen-5NH-O* ³⁹

Em 5 mL de diclorometano seco foram solubilizados 0.86 g (3,06 mmol) do ácido oleico e 0,45 mL (6,12 mmol) de cloreto de tionila. A reação foi agitada por 12 horas a 25 °C. Em outro balão, 10 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio em água foram adicionados 200 mg (1,02 mmol) de 1,10 fenantrolina-5-amino. O cloreto de ácido oleico foi adicionado gota a gota a este balão em banho de gelo, previamente reagido com cloreto de tionila, e utilizado sem purificação. A solução foi agitada por 2 horas. Para solubilizar a graxa laranja formada, utilizou-se 20 mL de clorofórmio. A mistura clorofórmio/água foi separada em um funil de separação e lavado com água destilada por 6 vezes. Para retirar a água residual do clorofórmio foi adicionado sulfato de sódio e a solução foi filtrada em papel de filtro. Todo o solvente foi rotaevaporado. Na etapa de purificação, o produto foi eluído em uma coluna de sílica gel 200-400 mesh, 60 Å, utilizando como fase móvel o acetato de etila. Na primeira fração recolhida foi obtido o excesso de cloreto de ácido oleico. Com a mistura acetato de etila:metanol 4:1, o produto desejado foi coletado. Para melhor purificação esse produto foi eluído em uma coluna de sílica gel C18 utilizando metanol:clorofórmio 1:1 obtendo-se a *phen-5NH-O* na primeira fração. Rendimento de 30 %.

¹H NMR (400 MHz, metanol-d₄) δ 9.11 (dd, *J* = 4.3, 1.6 Hz, 1H), 9.03 (dd, *J* = 4.4, 1.6 Hz, 1H), 8.53 (dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 8.38 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.79 (dd, *J* = 8.4, 4.3 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J* = 8.1, 4.4 Hz, 1H), 5.43 – 5.26 (m, 2H), 2.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.11 – 1.95 (m, 4H), 1.90 – 1.73 (m, 2H), 1.59 – 1.17 (m), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

3.6 Síntese do ligante *phen-5NH-NBE*

Em 10 mL de diclorometano seco foram solubilizados 1,05 g (7,68 mmol) do ácido-5-norborneno-2-carboxílico e 1,11 mL (15 mmol) de cloreto de tionila. A reação foi agitada por 12 horas a 25 °C. Em outro balão, 50 mL uma solução saturada de bicarbonato de sódio em água foi adicionada 500 mg (2,56 mmol) de 1,10 fenantrolina-5-amino. O cloreto de norborneno foi adicionado gota a gota a este balão em banho de gelo, previamente formado na reação entre o SOCl₂ e o NBE-COOH, e utilizado sem

purificação. A solução foi agitada por 2 horas e adicionados 20 mL de diclorometano. Em um funil de separação o produto foi lavado com água. O DCM foi rotaevaporado e o sólido obtido foi solubilizado em acetonitrila. A solução foi filtrada para a retirada do excesso de bicarbonato de sódio não solúvel em acetonitrila. Na etapa de purificação, o produto foi eluído em uma coluna de sílica gel 200-400 mesh, 60 Å, utilizando como fase móvel o acetato de etila:cloroformio 1:1. Na primeira fração foi obtido um composto amarelo. A segunda fração correspondente ao produto foi obtida usando acetato de etila:metanol 5:1. O produto incolor em solução foi rotaevaporado. Rendimento de 59%. ^1H NMR (500 MHz, cd_3od) δ 9.11 (dd, $J = 4.4, 1.6$ Hz, 1H), 9.04 (dd, $J = 4.4, 1.7$ Hz, 1H), 8.49 (dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, 1H), 8.38 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.80 (dd, $J = 8.4, 4.4$ Hz, 1H), 7.74 (dd, $J = 8.1, 4.4$ Hz, 1H), 6.29 (dd, $J = 5.7, 3.1$ Hz, 1H), 6.10 (dd, $J = 5.7, 2.8$ Hz, 1H), 3.46 (s, 1H), 3.35 (dt, $J = 8.0, 4.0$ Hz, 1H), 3.00 (s, 1H), 2.14 – 2.01 (m, 1H), 1.67 – 1.37 (m, 3H).

3.7 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰

Em 25 mL de DMF desaerado foram solubilizados 500 mg (1,91 mmol) de $[\text{RuCl}_3]\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 600 mg (3,84 mmol) de 2,2'-bipiridina e 538 mg (12,7 mmol) de LiCl. A reação foi agitada por 8 horas em refluxo mediante atmosfera de argônio. Em seguida foram adicionados 50 mL de acetona e colocado o frasco reacional no freezer durante 24 horas. O precipitado formado foi lavado com água e éter etílico. Um sólido roxo foi obtido. Rendimento de 60 %.

^1H NMR (500 MHz, cd_3cn) δ 10.12 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 8.41 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.02 (td, $J = 7.9, 1.5$ Hz, 1H), 7.72 (ddd, $J = 7.3, 5.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 7.66 – 7.61 (m, 1H), 7.02 (ddd, $J = 7.3, 5.8, 1.4$ Hz, 1H).

3.8 Síntese do complexo precursor *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰

Em 15 mL de DMF desaerado foram solubilizados 300 mg (1,14 mmol) de $[\text{RuCl}_3]\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 410 mg (2,28 mmol) de 1,10-fenantrolina e 289 mg (6,84 mmol) de LiCl. A reação foi agitada por 8 horas em refluxo mediante atmosfera de argônio. Em seguida foram

adicionados 100 mL de acetona e colocado o frasco reacional no freezer durante 12 horas. O precipitado formado foi lavado com água e acetona. Um sólido roxo foi obtido e seco a vácuo. Rendimento de 46 %.

3.9 Síntese dos complexos $[RuCl(bpy)_2L]PF_6$

Em 20 mL de uma solução etanol:água 1:1 desaerada foram adicionados 300 mg de *cis*- $[RuCl_2(bpy)_2]2H_2O$ (0,576 mmol). Esta mistura foi agitada por 4 horas em refluxo mediante atmosfera de argônio. Em outro balão, foi solubilizado em 5 mL de etanol os ligantes “L” (cerca de 9 vezes de excesso em relação ao complexo precursor), L= py-3NH-G, 1,64 g (5,21 mmol); py-3NH-O, 1,85 g (5,18 mmol) e py-4NH-G, 1,64 g (5,21 mmol). A solução foi desaerada e transferida via cânula para o balão com o complexo precursor. A reação foi agitada por 12 horas a 40 °C. Após esse período foram adicionados mediante agitação 10 vezes de excesso do hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6) e observou-se a formação de um precipitado marrom grudado no balão. O precipitado foi lavado com água destilada para retirar o excesso de NH_4PF_6 . No caso do complexo com py-4NH-G, o produto ficou solúvel e foi rotaevaporado, o pó formado foi lavado com água destilada para retirar o excesso de NH_4PF_6 branco. Na etapa de purificação o produto foi eluído em uma coluna de sílica gel 200-400 mesh, 60 Å, utilizando como fase móvel o acetato de etila. Na primeira fração recolhida foi obtido o excesso do ligante (L) de cor amarela. Para retirada do complexo da coluna foi utilizado acetato:etanol1:1. O produto foi rotaevaporado e seco a vácuo. Rendimento de 58 %.

$[RuCl(bpy)_2py-3NH-G]PF_6$ - 1H NMR (400 MHz, acetona- d_6) δ 10.04 (d, $J = 5.3$ Hz), 9.67 – 9.52 (m), 9.41 – 9.22 (m), 9.10 (s), 8.78 – 8.67 (m), 8.66 – 8.48 (m), 8.30 – 8.11 (m), 8.09 – 7.96 (m), 7.96 – 7.65 (m), 7.45 – 7.15 (m), 5.43 – 5.25 (m), 2.36 – 2.21 (m), 1.65 – 1.52 (m), 1.46 – 1.12 (m), 0.98 – 0.70 (m).

$[RuCl(bpy)_2py-4NH-G]PF_6$ - 1H NMR (400 MHz, acetona- d_6) δ 10.07 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 9.72 (s, 1H), 8.71 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.64 – 8.50 (m, 5H), 8.17 (m, 2H), 8.08 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 7.96 – 7.82 (m, 3H), 7.79 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.75 – 7.68 (m, 1H), 7.55 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 7.28 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 5.39 – 5.30 (m, 1H), 2.39 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.67 – 1.57 (m, 2H), 1.36 – 1.22 (m), 0.92 – 0.80 (m, 3H).

[RuCl(bpy)₂py-3NH-O]PF₆⁻ ¹H NMR (500 MHz, acetona-d₆) δ 10.04 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 9.48 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.75 – 8.70 (m, 2H), 8.64 – 8.50 (m, 3H), 8.39 – 8.10 (m, 4H), 8.06 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 7.95 – 7.88 (m, 2H), 7.89 – 7.81 (m, 1H), 7.77 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.71 (ddd, J = 7.3, 5.6, 1.3 Hz, 1H), 7.36 (ddd, J = 7.3, 5.8, 1.3 Hz, 1H), 7.28 (ddd, J = 7.2, 5.7, 1.3 Hz, 1H), 7.24 (dd, J = 8.2, 5.7 Hz, 1H), 5.40 – 5.26 (m, 2H), 2.32 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.65 – 1.55 (m, 2H), 1.40 – 1.22 (m), 0.91 – 0.79 (m, 3H).

3.10 Síntese do complexo [Ru(bpy)₂(L)py-3NH₂](PF₆)₂

Em 20 mL de uma solução etanol:água 2: 1 desaerada foram adicionados 300 mg de *cis*-[RuCl(bpy)₂(py-3NH-O)] (0,32 mmol) e 6 g (0,60 mmol) de 3-aminopiridina. Esta mistura foi agitada por 8 horas em refluxo mediante atmosfera de argônio. Após esse período foram adicionados mediante agitação 10 vezes de excesso do hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) e observou-se a formação de um precipitado laranja. Esse precipitado foi lavado com água para retirar o excesso de NH₄PF₆. Na etapa de purificação o produto foi recristalizado em água/etanol. Rendimento de 75%.

¹H NMR (500 MHz, acetona-d₆) δ 9.40 (s, 1H), 9.30 (t, J = 5.7 Hz, 1H), 9.20 (s, 1H), 8.69 (dd, J = 15.4, 8.1 Hz, 1H), 8.60 (dd, J = 14.8, 8.2 Hz, 1H), 8.37 – 8.25 (m, 1H), 8.18 (t, J = 5.3 Hz, 1H), 8.11 – 8.02 (m, 1H), 8.01 – 7.89 (m, 1H), 7.80 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.57 – 7.48 (m, 1H), 7.35 (dd, J = 8.3, 5.7 Hz, 1H), 7.20 – 7.13 (m, 1H), 7.06 (dd, J = 8.2, 5.4 Hz, 1H), 5.40 – 5.25 (m, 1H), 2.30 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 1.63 – 1.52 (m, 1H), 1.40 – 1.17 (m, 7H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 1H).

3.11 Síntese do complexo [Ru(phen)₂phen-5NH-O](PF₆)₂

A 20 ml de uma solução etanol:água (1:1) desaerada foram adicionados 200 mg (0,352 mmol) de [Ru(phen)₂Cl₂].H₂O. Esta mistura foi agitada por 4 horas mediante refluxo. Em outro balão foi solubilizado em 5 ml de etanol o ligante phen-5NH-O com 2 vezes de excesso em relação ao complexo precursor; 323 mg (0,704 mmol). A solução foi desaerada e transferida via cânula para o balão com o complexo precursor. A reação

foi agitada por 8 horas mediante refluxo. Após esse período foram adicionados 10 vezes de excesso de hexafluorofosfato de amônia (NH_4PF_6) (1g; 7 mmol) e foi observada a formação de um precipitado laranja. Para purificação, o complexo foi eluído por uma coluna de sílica gel C18 utilizando como eluente o clorofórmio. Na primeira fração foi obtido o excesso de phen-5NH-O e na segunda fração foi obtido o produto desejado. Rendimento de 62%

^1H NMR (500 MHz, acetona- d_6) δ 9.72 (s, 1H), 8.97 (dd, $J = 8.6, 1.2$ Hz, 1H), 8.81 – 8.77 (m, 5H), 8.71 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1H), 8.45 – 8.36 (m, 9H), 8.29 (dd, $J = 5.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.85 – 7.78 (m, 5H), 7.75 (dd, $J = 8.3, 5.2$ Hz, 1H), 5.38 – 5.30 (m, 2H), 2.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.79 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 2H), 1.49 – 1.22 (m), 0.89 – 0.83 (m, 3H).

3.12 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2\text{phen-5NH-NBE}](\text{PF}_6)_2$

Em 5 mL de DMF desaerado foram solubilizados 38 mg (0,156 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 144 mg (0,310 mmol) de (phen-5NH-O) e 4 mg (0,943 mmol) de LiCl. A reação foi agitada por 18 horas em refluxo. Em seguida foram adicionados 100 mL de acetona e colocado no freezer durante 16 horas. O precipitado formado foi lavado em um filtro de placa porosa com água, diversas vezes para retirada do subproduto amarelo, e depois com acetona. Foram obtidos 50 mg de um sólido roxo referente ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{phen-5NH-O})_2]$ e usado sem purificação na próxima etapa. 50 mg (0,045 mmol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{phen-5NH-O})_2]$ foi solubilizado em 7 mL de DMF e 15 mg (0,047 mmol) de phen-5NH-NBE foram adicionados; a reação permaneceu mediante agitação e refluxo por 18 h mediante atmosfera de argônio. O DMF foi rotaevaporado, o produto foi solubilizado em 5 mL de etanol e filtrado. Em seguida foram adicionados 5 mL de água e 10 vezes de excesso de NH_4PF_6 . Formou-se um precipitado laranja avermelhado no qual foi lavado com água e seco a vácuo. Rendimento 55%.

^1H NMR (500 MHz, acetona- d_6) δ 9.72 (s, 1H), 9.61 (s, 1H), 9.01 – 8.86 (m, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.76 – 8.57 (m, 2H), 8.47 – 8.37 (m, 1H), 8.35 – 8.22 (m, 1H), 7.88 – 7.65 (m, 2H), 6.29 – 6.15 (m, 1H), 6.06 – 5.97 (m, 1H), 5.45 – 5.21 (m, 1H), 3.47 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 3.41 (dd, $J = 16.3, 10.3$ Hz, 1H), 2.97 (s, 1H), 2.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.85 – 1.73 (m, 2H), 1.50 – 1.17 (m, 20H), 0.95 – 0.77 (m, 3H).

4 RESULTADOS

Novas sínteses foram realizadas para obtenção de ligantes piridínicos funcionalizados com ácidos graxos provenientes do óleo de girassol comercial, ácido oleico e com o ácido de norborneno. Para se obter os ligantes, foram adotadas estratégias de sínteses por meio de uma reação de acilação, muito discutida na literatura⁴¹⁻⁴⁴ e mostrada no Esquema 2. Na etapa de acilação o ácido carboxílico reagiu com o cloreto de tionila para formar o respectivo cloreto de ácido. O grupo amina presente nas piridinas reagiu com o cloreto de ácido para se obter a formação da amida presente nos ligantes. A estratégia de síntese dos ligantes a partir dos ácidos graxos é mostrada no esquema 6.

O ácido graxo de girassol foi obtido em duas etapas de sínteses em meio de metanol e água. Na primeira etapa o triglicerídeo derivado do óleo de girassol foi transesterificado e como subproduto obteve-se o glicerol. Na segunda etapa o éster metílico foi hidrolisado para formar o ácido graxo. Esta reação pode ser realizada em apenas uma etapa, na qual se hidrolisa o éster do triglicerídeo resultando em ácido graxo e glicerol. Quando realizada a hidrólise em uma etapa, ocorre a formação de emulsão entre o ácido graxo na "fase orgânica" e o glicerol na "fase aquosa", dificultando o processo de purificação. No caso da síntese em duas etapas o éster metílico na "fase orgânica" e glicerol na "fase aquosa" separam-se totalmente. Com essa melhorada purificação todo glicerol pode ser removido na etapa de transesterificação e na etapa posterior de hidrólise, o éster metílico é facilmente removido do ácido graxo. Na formação do ácido graxo de girassol passando por duas etapas, notou-se que o rendimento aumentou quando comparada à hidrólise direta do éster do triglicerídeo.

Esquema 6: Mecanismo de síntese dos ligantes.

4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C do óleo de girassol, éster metílico e ácido graxo de girassol.

Os espectros apresentados na Figura 4 mostram as etapas para a formação do ácido graxo a partir do óleo de girassol e suas atribuições⁴⁵. O óleo de girassol é composto em sua maior parte (56%) de ácido linoleico (18:2) e 27% de ácido oleico (18:1).

Analisando o espectro observa-se que após a transesterificação os sinais em 4,15 e 4,28 ppm, referentes aos prótons α e o sinal em 5,26 ppm referente aos prótons β do

glicerol, desaparecem. Desta forma estima-se que todo o óleo de girassol foi transesterificado. O grupo metila do éster formado é observado como um singlete em 3,66 ppm. Na etapa de hidrólise, o grupo CH₃ do éster foi substituído por um hidrogênio e o singlete em 3,66 ppm desapareceu, indicando que a reação ocorreu. No ácido linoleico puro é esperado um sinal em 2,77 ppm referente ao hidrogênio γ com integral relativa correspondente a 2 hidrogênios. No ácido graxo de girassol, a integral observada foi referente a 1 hidrogênio para o sinal γ indicando aproximadamente 50% de ácido linoleico. O valor das integrais relativas foram fixados utilizando como referência os hidrogênios 1. Os demais sinais nos espectros correspondem aos demais átomos de hidrogênio da cadeia, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Espectros de RMN ¹H do óleo de girassol, éster metílico e ácido graxo de girassol, em CDCl₃.

Figura 5 são mostrados os espectros das etapas de formação do ácido graxo de girassol acompanhados por RMN ¹³C. No óleo de girassol é observado os sinais dos carbonos α em 62,22 ppm e β em 69,02 ppm referentes ao triglicerídeo. O sinal do carbono da carbonila é observado desdobrado em dois sinais (173,33 e 172,92 ppm). O

desdobramento em dois sinais é devido ao carbono da carbonila encontrar-se ligado aos carbonos do triglicerídeo α e β de ambientes químicos diferentes. Nota-se que após a transesterificação, os sinais α e β desapareceram e um novo sinal em 51,57 ppm referente ao carbono do éster metílico é observado. Na etapa da hidrólise, o grupo CH_3 foi eliminado para a formação do grupo OH do ácido carboxílico, e com isso o sinal em 51,57 ppm desapareceu como visto no espectro da Figura 5. O sinal da carbonila após a transesterificação foi deslocado de 173,33 para 174,45 ppm e após a hidrólise é observado em 180,19 ppm. O sinais dos carbonos 3 e γ são observados em 128 e 130 ppm, respectivamente. Os sinais dos carbonos 4, 5 e dos grupos CH_2 aparecem entre 20 e 35 ppm, mas as prováveis atribuições não foram realizadas devido a mistura dos sinais.

Figura 5: Espectros de RMN ^{13}C do óleo de girassol, éster metílico e ácido graxo de girassol, em CDCl_3 .

4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C da formação dos ligantes py-3NH-G; py-4NH-G e py-3NH-O

Na formação da py-3NH-G mostrado na Figura 6 foram observados os deslocamentos dos sinais de hidrogênios aromáticos da py-3NH₂ para regiões mais desblindadas no espectro, após ligar-se no ácido graxo. Os sinais 7, 8, 9 e 10 observados em 6,95; 7,05; 8,00 e 8,08 ppm na py-3NH₂ e se deslocaram para 7,27; 8,20; 8,33 e 8,53 ppm no produto py-3NH-G. Os deslocamentos destes sinais eram esperados, pois o par de elétrons livre do grupo NH₂ participa da ressonância com a piridina, deslocando densidade eletrônica para o anel. Na amida formada o par de elétrons livre do NH entra em ressonância com a carbonila C=O, diminuindo a densidade eletrônica no anel em relação ao NH₂. O sinal alargado dos hidrogênios do NH₂ em 3,53 ppm se desloca para 7,40 ppm e foi atribuído ao hidrogênio ligado ao nitrogênio da amida NH. Após a reação de formação da py-3NH-G, a proporção de insaturações presentes no ácido graxo de girassol livre foram preservadas e confirmadas observando-se a integral relativa no valor de 2,85 para o sinal em 5,34 ppm. Na Figura 6 pode-se observar os sinais dos hidrogênios 4 e 5 em 1,63 e 2,35 ppm, respectivamente. Estes sinais foram deslocados após a reação com a py-3NH₂, para a região mais desblindada do espectro e são observados em 1,73 ppm para o hidrogênio 4 e 2,39 ppm para o hidrogênio 5. Possivelmente a amida formada ligada a um anel piridínico retira maior densidade eletrônica da carbonila do que o grupo OH do ácido carboxílico, e consequentemente desblinda os hidrogênios 4 e 5. Em 2,76 ppm é observado o sinal dos hidrogênios γ ligados ao carbono entre as duplas ligações, como é o caso do ácido linoleico. O sinal em 2,00 ppm é referente aos hidrogênios 2 ligados aos carbonos vizinhos à dupla ligação no ácido graxo. O sinal do hidrogênio 1 é observado em 0,88 ppm e os hidrogênios dos grupos CH₂ aparecem entre 1,25 e 1,40 ppm. Não ocorreram deslocamento dos sinais da cadeia durante as sínteses, exceto para os prótons 4 e 5. Resíduo de acetato de etila utilizado na coluna para a purificação do produto apresentou sinais em 2,05; 4,12 e 1,26 ppm.

Figura 6: Espectros de RMN ^1H do ácido graxo de girassol, py-3NH₂ e py-3NH-G em CDCl_3 .

Na Figura 7 são mostrados os espectros de ^{13}C para py-3NH-G e seus reagentes de partidas. Assim como no espectro de ^1H , os carbonos aromáticos da piridina se deslocam para a região mais desblindada no espectro após a reação, onde o grupo NH_2 é substituído pelo grupo amida. Os sinais dos carbonos 7, 8, 9 e 10 do anel piridínico são observados em 121,55, 123,82, 137,60 e 140,12 ppm, sendo deslocados para 127,51, 123,95, 140,83 e 144,85 ppm após formação da amida. O resultado da desblindagem dos carbonos aromáticos corrobora com os mesmos efeitos observados nos deslocamentos dos sinais no RMN ^1H . O grupo NH_2 através da ressonância como anel piridínico desloca maior densidade eletrônica para o anel do que o grupo amida. O sinal do carbono ligado ao nitrogênio C-NH_2 desloca-se de 142,61 ppm para 135,22 ppm, tornando-se mais blindado, ao contrario do observado para os carbonos do anel. Isto ocorre, pois o grupo NH_2 se encontra com uma carga positiva devido a ressonância do

par de elétrons do NH_2 com o anel piridinico. No carbono da carbonila o sinal foi deslocado de 180,19 ppm para 172,21 ppm.

Figura 7: Espectros de RMN ^{13}C do ácido graxo de girassol, py-3NH₂ e py-3NH-G em CDCl_3 .

Os ácidos graxos provenientes do óleo de girassol reagiram com a py-4NH₂ e os espectros da formação do produto py-4NH-G são mostrados na Figura 8. Pode-se observar que os sinais dos hidrogênios aromáticos na py-4NH₂ foram deslocados para regiões mais desblindadas. Inicialmente o conjunto de sinais 7 / 10 e 8 / 9 da py-4NH₂ em 6,51 e 8,20 ppm foram deslocados para 7,50 e 8,48 ppm, respectivamente. O sinal dos hidrogênios 6 do grupo NH_2 apresentados em 4,15 ppm na py-4NH₂, foram observados em 7,50 ppm na amida. Estes deslocamentos dos sinais para regiões mais desblindadas eram esperados quando comparados ao espectro da py-3NH-G, como visto na Figura 6. Devido à ressonância, o grupo amida desloca menos densidade eletrônica para o anel piridinico e deixa os núcleos dos hidrogênios na piridina mais desblindados em comparação com o grupo NH_2 .

Os sinais dos hidrogênios do ácido graxo permaneceram em 0,88, 1,30, 2,01, 2,77 e 5,35 ppm após a reação com a piridina. Observou-se deslocamento apenas no hidrogênio 4 de 1,63 para 1,73 ppm e hidrogênio 5 de 2,35 para 2,39 ppm. A troca do grupo OH no ácido carboxílico por uma amida ligada a uma piridina aromática, ambas com um comportamento de retirar densidade eletrônica maior que o grupo OH, proporcionou mudança nos deslocamentos químicos dos hidrogênios 4 e 5 para uma região mais desblindada. As integrais relativas demonstraram que o produto não foi totalmente purificado. Para o sinal 1, era esperado a integral relativa de 3 hidrogênios e foram observados 6; o dobro. Observando a duplicidade dos sinais em 1,63 / 1,73 ppm e 2,34 / 2,39 ppm para os hidrogênios 4 e 5 respectivamente e suas integrais, conclui-se que parte do ácido graxo que não reagiu ficou retido no meio durante a purificação.

Figura 8: Espectros de RMN ^1H do ácido graxo de girassol, py-4NH₂ e py-4NH-G em CDCl₃

No espectro de RMN de ^{13}C da Figura 9 observa-se o deslocamento dos sinais referentes aos carbonos da py-4NH₂ para a região desblindada do espectro quando formado a py-4NH-G. Estes sinais se deslocaram de 109,06 e 149,79 ppm para 113,71 e 150,00 ppm, respectivamente. Assim como ocorre na py-3NH-G onde o grupo funcional esta ligado na posição *meta*, a troca da posição do grupo funcional para a posição *para* no py-4NH-G manteve as características de deslocamento dos sinais para a região mais desblindada ao trocar o NH₂ por uma amida. O sinal do carbono ligado ao NH₂ se deslocar de 154,24 ppm para 145,88 ppm.

Os sinais dos carbonos 3 e γ do ácido graxo foram observados em 128,02 e 130,12 ppm muito próximos do deslocamento químico encontrado no py-3NH-G. Confirmando-se que a posição do grupo amida na piridina não altera a densidade eletrônica nas insaturações. O sinal do carbono 1 manteve-se em 14,26 ppm. Os sinais dos demais carbonos estão entre 22,72 e 37,95 ppm e suas atribuições foram dificultadas pela mistura de sinais.

Figura 9: Espectros de RMN ^{13}C do ácido graxo de girassol, py-4NH₂ e py-4NH-G em CDCl₃.

Com a finalidade de se obter uma referência, foi sintetizado a py-3NH-O utilizando o ácido oleico comercial. Com este experimento pode-se diminuir a quantidade de ácidos graxos e comparar com os ácidos graxos provenientes do óleo de girassol. Os sinais dos hidrogênios aromáticos na py-3NH-O foram observados em 7,30, 8,27, 8,33 e 8,58 ppm. Os deslocamentos químicos na região aromática da piridina py-3NH-O foram semelhantes aos da py-3NH-G. Isto permite afirmar que a mudança do ácido graxo ligado à piridina não influenciou na densidade eletrônica do anel piridínico. O sinal do NH na amida foi observado em 7,59 ppm com o ácido oleico. Na região alifática observou-se os sinais em 5,34 ppm, referente a dupla ligação do ácido oleico, com integral relativa no valor de 2,01, como esperado. Os hidrogênios 4 e 5 do ácido oleico observados em 1,73 e 2,40 ppm, mantiveram o mesmo deslocamento químico quando comparados com os ácidos graxos provenientes do óleo de girassol. Pode-se garantir que a quantidade de insaturações nos ácidos graxos não influenciaram significativamente na densidade eletrônica dos hidrogênios 4.

Figura 10: Espectros de RMN ^1H do ácido oleico, py-3NH₂ e py-3NH-O em CDCl_3 .

Na Figura 11 observa-se os sinais dos carbonos piridínicos da py-3NH-O exatamente no mesmo deslocamento químico observado na py-3NH-G. A mudança na mistura de ácidos graxos proveniente do óleo de girassol pelo ácido oleico não influenciou a densidade eletrônica sobre o anel piridínico. Os sinais dos carbonos 7, 8, 9 e 10 na py-3NH-O foram observados em 127,54, 123,86, 140,40 e 144,42 ppm, respectivamente. O sinal do carbono C-NH da piridina é visto em 135,13 ppm. Na região dos alifáticos os sinais referentes ao ácido graxo oleico da py-3NH-O não foram atribuídos isoladamente, mas são observados entre 22,65 e 37,58 pmm. O sinal do carbono 1 em 14,08 ppm não se deslocou após a reação. Assim, isto é mais uma evidência da formação do produto pelo deslocamento do sinal do carbono da carbonila que no ácido graxo é observado em 178,20 ppm e na py-3NH-O foi observado em 171,97 ppm.

Figura 11: Espectros de RMN ^{13}C do ácido oleico, py-3NH $_2$ e py-3NH-O em CDCl_3

Todas as atribuições do RMN ^1H e ^{13}C para os produtos py-3NH-G, py-4NH-G e py-3NH-O são mostrados na Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2: Atribuições dos sinais de RMN ^1H para os ligantes py-3NH-G, py-3NH-O e py-4NH-G.

	py-3NH-G		py-3NH-O		py-4NH-G	
	δ_{H} (ppm)	mult; J_{Hz} ;Integral	δ_{H} (ppm)	mult; J_{Hz} ;Integral	δ_{H} (ppm)	mult; J_{Hz} ;Integral
1	0,88	t; 7,0; 3H	0,87	t; 6,9; 3H	0,91 - 0,86	- m; 3H
2	2,09-1,96	m	2,10-1,92	m	2,11-1,95	M
3	5,42-5,28	m	5,49-5,20	m	5,43-5,26	M
4	1,73	dt; 15,0- 7,5; 2H	1,82-1,62	m; 2H	1,73	dt;14,9-7,5; 3H
5	2,39	t; 7,6; 2H	2,40	t;7,6; 2H	2,42-2,37	m; 2H
6	7,40	s; 1H	7,59	s; 1H	7,40	s; 1H
7	8,20	d;8,1; 1H	8,26	d;8,3; 1H	7,50	d; 6,4; 1H
8	7,27	dd;8,1-4,6; 1H	7,29	dd;8,3-4,8; 1H	8,48	d; 6,4;1H
9	8,33	dd;4,6- 1,3; 1H	8,32	d;4,8; 1H	8,48	d; 6,4; 1H
10	8,53	d; 2,6- 0,5; 1H	8,57	d; 2,4;1H	7,50	d; 6,4; 1H
γ	2,76	t; 6,9	---	---	2,77	t; 6,5
CH₂	1,41-1,20	m	1,46-1,17	m	1,40-1,22	M

Tabela 3: Atribuições dos sinais de RMN ^{13}C para os ligantes py-3NH-G, py-3NH-O e py-4NH-G.

	py-3NH-G	py-3NH-O	py-4NH-G
	δ_{C} (ppm)	δ_{C} (ppm)	δ_{C} (ppm)
1	14,26	14,08	14,46
2	2,09 -1,96	2,11 -1,95	2,10 -1,92
3	129,82	129,66	130,12
	130,18	130,02	130,21
4	1,73	1,73	1,82 - 1,62
5	2,39	2,42 - 2,37	2,40
6	7,40	7,40	7,59
7	127,51	127,54	113,71
8	123,95	123,86	150,00
9	140,83	140,40	150,00
10	144,85	144,42	113,71
γ	128,02	---	128,02
	128,23		129,81
CH₂	1,41 - 1,20	1,40 - 1,22	1,46 - 1,17
C=O	172,21	171,97	172,43

4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C do ligante phen-5NH-NBE e phen-5NH-O

Na Tabela 12 pode-se observar os sinais referentes aos hidrogênios nos carbonos aromáticos da fenantrolina entre 7,74 e 9,11 ppm e dos hidrogênios nos carbonos alifáticos do norborneno entre 1,50 e 6,29 ppm na phen-5NH-NBE. Os hidrogênios olefinicos do norborneno apresentaram os sinais em 6,29 ppm para o H_e e 6,10 ppm para o H_f . São observados dois singletos um referente ao H_a em 3,46 ppm e outro em 3,00 ppm referente ao H_d . O hidrogênio H_b forma um duplo triplete observado em 3,35 ppm. Como a molécula possui uma mistura dos isômeros endo e exo, os hidrogênios H_c e H_c' apresentam deslocamento químico distintos, onde o H_c é observado em 2,07 ppm e o H_c' em 1,60 ppm. O H_g apresenta diferença nos deslocamentos químicos e seus sinais aparecem em 1,50 e 1,53 ppm. Na região aromática um duplo dubleto é observado para todos os sinais, exceto para o singlete em 7,96 ppm referente ao H_i . Os hidrogênios mais desblindados do anel são o H_l em 9,11 ppm e H_m em 9,04 ppm devido a efeito retirador do nitrogênio do anel. Os outros sinais em 8,49, 8,38, 7,80 e 7,44 ppm são referentes aos H_o , H_j , H_n e H_k , respectivamente. Para todos os sinais foram apresentados as suas integrais relativas e com elas foi possível confirmar a quantidade de átomos de hidrogênios esperados. Na região alifática, espera-se uma mistura de sinais do norborneno endo e exo predominantemente endo. Estes sinais duplicados foram observados com menos intensidade e suas integrais relativas são próximas de 0,2.

Figura 12: Espectros de RMN ^1H do NBE-COOH, phen-5NH₂ e phen-5NH-NBE em MeOD- d_4 .

Para auxiliar nas atribuições dos hidrogênios da phen-5NH-NBE foram realizados os experimentos RMN-COSY, mostrado na Figura 13. Neste experimento são observados os acoplamentos entre hidrogênios vizinhos. A partir dos sinais H_e e H_f da olefina foram observados os acoplamentos com os sinais H_a e H_d estes dois sinais acoplam com H_g como esperado. Observa-se que H_b apresenta acoplamento com seus vizinhos H_a, H_c e H_{c'}. Os dois H_{c,c'} acoplam entre si e com o H_d. Desta maneira, foi possível atribuir cada sinal para o norborneno. Na região dos aromáticos, os acoplamentos observados no experimento RMN-COSY, amparam as atribuições realizadas utilizando os valores de acoplamentos J_{HZ} no espectro de RMN ^1H .

Figura 13.: Espectro de RMN COSY do ligante phen-5NH-NBE em MeOD-d₄.

Na Figura 14 observa-se os sinais dos carbonos piridínicos da phen-5NH-O. Foi acompanhado o sinal da carbonila C=O e este sinal se deslocou de 178,49 ppm na forma de ácido graxo para 176,84 ppm na forma de amida. Devido ao par de elétrons livre no nitrogênio entrarem em ressonância com a carbonila, observa-se a blindagem do carbono da carbonila. Os sinais dos carbonos i, j, k, l, m, n e o foram observados em 123,18, 137,60, 124,94, 150,92, 150,61, 124,36 e 133,29 ppm, respectivamente. Na região do norborneno os sinais referentes aos carbonos a, b, c, d, e, f e g apresentaram sinais em 48,15, 46,00, 30,06, 42,97, 139,02, 129,82 e 51,12 ppm, respectivamente. Os sinais dos carbonos CH₂ do ácido graxo não foram atribuídos isoladamente, mas são observados entre 22,65 e 37,58 ppm.

Figura 14: Espectros de RMN ¹³C do NBE-COOH, phen-5NH₂ e phen-5NH-NBE em MeOD-d₄.

Para que fossem atribuídos os sinais aos carbono para a phen-5NH-NBE foi feito o experimento de RMN-HSQC, no qual observam-se os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbono interligados. Uma vez que todos os hidrogênios já tinham sido atribuídos, vimos para cada sinal de hidrogênio o acoplamento com seu correspondente carbono. O espectro RMN-COSY é apresentado na figura... e os deslocamentos químicos, valores de acoplamentos J_{Hz} e multiplicidade são apresentados na Tabela 4: Atribuições dos sinais de RMN ¹H dos compostos NBE-COOH, phen-5NH₂ e ¹H, ¹³C da phen-5NH-NBE.

Figura 15: Espectro de RMN HSQC do ligante phen-5NH-NBE em MeOD-d₄.

Tabela 4: Atribuições dos sinais de RMN ¹H dos compostos NBE-COOH, phen-5NH₂ e ¹H, ¹³C da phen-5NH-NBE.

	NBE-COOH	phen-5amino		phen-5NH-NBE	
	δ _H (ppm)	δ _H (ppm)	δ _C (ppm)	δ _H (ppm)	(mult; J _H ; Integral)
a	3,37	---	47,16	3,46	(s; - ;1H)
b	2,97	---	46,00	3,35	(dt; 8,0-4,0 ;1H)
c	1,89	---	30,06	2,07	(m; - ; 1H)
c'	1,33- 1,51	---	30,06	1,60	(m; - ;1H)
d	2,88	---	44,19	3,00	(s;- ;1H)
e	6,16	---	139,02	6,29	(dd; 5,7-3,1; 1H)
f	5,95	---	132,85	6,10	(dd; 5,7-2,8; 1H)
g	1,33- 1,51	---	51,12	1,50- 1,53	(m; - ;2H)
h	---	---	---	---	---
i	---	7,00	123,18	7,96	(s; - ; 1H)
j	---	8,08	137,60	8,38	(dd; 8,1-1,6; 1H)
k	---	7,55	124,94	7,74	(dd; 8,1-4,4; 1H)
l	---	8,73	150,61	9,04	(dd; 4,4-1,7; 1H)
m	---	9,07	150,92	9,11	(dd; 4,4-1,6; 1H)
n	---	7,74	124,36	7,80	(dd; 8,4-4,4; 1H)
o	---	8,63	133,29	8,49	(dd; 8,4-1,6; 1H)

A formação da phen-5NH-O foi acompanhada por RMN ^1H em metanol d_4 e são mostrados na Figura 16. Na phen-5NH-O são esperados sinais dos átomos de hidrogênios no anel aromático da fenantrolina e das cadeias alifáticas da cadeia do ácido graxo. Os sinais dos hidrogênios no anel da fenantrolina foram deslocados para a região mais desblindada do espectro, devido o grupo amida deslocar menor densidade eletrônica para os anéis da phen que o grupo NH_2 , assim como visto para as piridinas. Os sinais referentes aos hidrogênios 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 se deslocaram de 7,00; 8,63, 7,74, 9,07, 8,73, 7,55 e 8,08 ppm para 8,06, 8,53, 7,79, 9,10, 9,03, 7,73 e 8,38 ppm, respectivamente. Analisando o espectro, não foi observado o sinal referente ao hidrogênio da ligação NH da amida.

Os sinais dos hidrogênios 4 e 5 ligados aos carbonos vizinhos a carbonila foram deslocados após a reação do ácido graxo e a fenantrolina. O grupo amida ligado aos anéis da fenantrolina provoca maior desblindagem desses hidrogênios que o grupo OH ligado a carbonila no ácido oleico. Desta forma foram observados os deslocamentos do hidrogênio 4 de 1,60 para 1,83 ppm e do hidrogênio 5 de 2,28 para 2,61 ppm. O sinal dos hidrogênios CH_2 aparecem entre 1,26 e 1,50 ppm e do CH_3 é observado em 0,87 ppm. Não ocorreu deslocamentos dos sinais da do ácido graxo durante as sínteses, exceto para os prótons 4 e 5. O sinal em 5,36 ppm é referente aos hidrogênios 3 da dupla ligação. Metanol residual apresentou sinal em 3,31 ppm. As integrais relativas observadas para cada sinal no espectro da molécula de phen-5NH-O concordaram com o esperado e são mostradas nas Figura 16. Foi fixado como referência para as integrais o sinal do hidrogênio 1 em 0,87 ppm referente a 3 hidrogênios.

Figura 16: Espectro de RMN ^1H do ácido oleico, phen-5NH₂ e do ligante phen-5NH-O em MeOD-d₄.

Figura 17 observa-se os sinais dos carbonos piridínicos da phen-5NH-O. Como observado na phen-5NH-NBE, o sinal referente à carbonila após a reação se torna mais blindado devido à ressonância do par de elétrons do nitrogênio com a carbonila. Os sinais dos carbonos 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 foram observados em 122,84, 137,63, 124,98, 150,94, 150,62, 124,38 e 133,02 ppm, respectivamente. Na região dos alifáticos os sinais referentes aos carbonos 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram sinais em 14,45, 28,14, 130,92, 26,97 e 37,53 ppm, respectivamente. Os sinais dos carbonos CH₂ do ácido graxo, não foram atribuídos isoladamente, mas são observados entre 22,65 e 37,58 ppm.

Figura 17: Espectro de RMN ^{13}C do ácido oleico, phen-5NH₂ e do ligante phen-5NH-O em MeOD-d₄.

As atribuições dos sinais de hidrogênio da phen-5NH-O foram feitas a partir dos acoplamentos J_{Hz} . Na região alifática os deslocamentos foram próximos aos observados na mesma região para o ácido oleico ligado à piridina nas py-3NH-O. Para as atribuições dos sinais da região aromática foi possível observar os valores de acoplamentos J_{Hz} entre os grupos de hidrogênios (8-9-10) e (11-12-13). Não foi possível observar o valor de acoplamento do H₇ com um dos grupos (8-9-10) ou (11-12-13). Para entender qual hidrogênio H₈ ou H₁₃ estaria mais próximo ao H₇ espacialmente, foi realizado o experimento de RMN-NOESY, mostrado na Figura 18. Neste experimento pode ser observado interações entre hidrogênios próximos espacialmente (em geral, menos de 4 Å). O sinal do H₇ em 8,06 ppm foi irradiado durante o experimento e observou-se o surgimento de um sinal negativo em 8,38 ppm referente ao H₈. Nenhum outro sinal foi observado no experimento, o que leva a entender que o H₇ é o mais próximo ao H₈. Com

essas considerações e com os valores de J_{Hz} , atribuiu-se os sinais dos hidrogênios da região aromática na phen-5NH-O e phen-5NH-NBE.

Figura 18: Espectro de RMN NOEdiff da phen-5NH₂ e do ligante phen-5NH-O em MeOD-d₄.

A atribuição de cada carbono para a phen-5NH-NBE foi feito o experimento de RMN-HSQC, no qual observou-se o acoplamento entre um hidrogênio e o carbono a ele ligado. Uma vez que todos os hidrogênios já tinham sido atribuídos, observa-se para cada sinal de hidrogênio o acoplamento com seu correspondente carbono. O espectro RMN-COSY é mostrado na Figura 19 e os deslocamentos químicos, valores de acoplamentos J_{Hz} e multiplicidade são apresentados na

Tabela 5: Atribuições dos sinais de RMN ¹H para o ácido oleico, phen-5NH₂ e o ligante phen-5NH-O

Figura 19: Espectro de RMN HSQC do ligante phen-5NH-O em MeOD-d₄

Tabela 5: Atribuições dos sinais de RMN ¹H para o ácido oleico, phen-5NH₂ e o ligante phen-5NH-O

	Ac. graxo	phen-5amino	phen-5NH-O	
	δ_H (ppm)	δ_H (ppm)	δ_C (ppm)	δ_H (ppm) (mult; J _{HZ} ; Integral)
1	0,90	---	14,45	0,87 (t; 6,9 ; 3H)
2	2,04	---	28,14	2,03 (m; - ; 4H)
3	5,35	---	130,92	5,35 (m; - ; 2H)
4	1,60	---	26,97	1,83 (m; - ; 2H)
5	2,28	---	37,53	2,61 (t; 7,5 ; 2H)
6	---	---	---	---
7	---	7,00	122,84	8,06 (s; - ; 1H)
8	---	8,08	133,02	8,53 (dd; 8,4-1,6; 1H)
9	---	7,55	124,38	7,73 (dd; 8,1-4,4; 1H)
10	---	8,73	150,62	9,03 (dd; 4,4-1,6; 1H)
11	---	9,07	150,94	9,10 (dd; 4,3-1,6; 1H)
12	---	7,74	124,98	7,79 (dd; 8,4-4,3; 1H)
13	---	8,63	137,63	8,38 (dd; 8,1-1,5; 1H)

4.4 Espectroscopia na região do infravermelho da formação dos ligantes py-3NH-G; py-3NH-O; py-4NH-G

Os espectros de infravermelho das etapas de formação dos ácidos graxo provenientes do óleo girassol são apresentados na Figura 20. A absorção em 1748 cm⁻¹ é correspondente a carbonila do éster no triglicerídeo que após o processo de transesterificação foi deslocada para 1744 cm⁻¹, quando formado o éster metílico. Após

formar o ácido graxo a hidroxila fez com que a banda da carbonila se deslocasse de 1744 cm^{-1} para 1709 cm^{-1} . O deslocamento da banda da carbonila para menores frequências em ácidos carboxílicos é devido à fraca ressonância e à ligações de hidrogênio que ocorrem entre os grupos carboxílicos⁴⁶.

Figura 20: Espectros na região do infravermelho das etapas de sínteses do ácido graxo do girassol em janela de silício.

Carbonilas de amidas secundarias absorvem perto de 1680 e 1700 cm^{-1} quando diluídas em solução⁴⁶. A ressonância em amidas secundaria é maior que nos grupos carboxílicos e isso diminui a frequência de estiramento da carbonila⁴⁶. Pode-se observar na Figura 21, que no produto py-3NH-G a banda da carbonila é a 1699 cm^{-1} . As bandas referente ao estiramento axial do NH na amida foram observadas em 3298 cm^{-1} e em 1674 cm^{-1} para as deformações angulares. Na região de 803 cm^{-1} é visto uma banda de absorção -CH angular fora do plano do anel piridínico. As bandas entre $1650 - 1430\text{ cm}^{-1}$ no reagente py-3NH₂ são referente aos estiramentos C=C e C=N da piridina⁴⁶ e elas se

mantém no produto. As bandas em 2926 e 2855 cm^{-1} são vibrações CH da cadeia do ácido graxo e do anel piridinico⁴⁶.

Figura 21: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese da py-3NH-G em janela de silício.

No espectro na Figura 22 observa-se o deslocamento da banda da carbonila para menores frequências após a formação da amida no py-4NH-G, do mesmo modo como discutido para o py-3NH-G. No ácido graxo a banda corresponde ao sinal em 1709 cm^{-1} e foi deslocada para 1713 cm^{-1} , sobrepondo a banda de absorção NH angular em 1686 cm^{-1} . Os estiramentos axiais do NH₂ na amina são observadas em 3437 e 3004 cm^{-1} e em 824 e 683 cm^{-1} para as deformações CH angulares. Estas bandas se mantêm no produto. As bandas entre 1650 - 1430 cm^{-1} no reagente py-4NH₂ e no produto py-4NH-G são referentes aos estiramentos axiais C=C e C=N da piridina. As atribuições para as principais bandas dos ligantes py-3NH-G, py-3NH-O, py-4NH-G são mostradas na Tabela 6: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes py-3NH-G, py-4NH-G e py-3NH-O.

Figura 22: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese do py-4NH-G em janela de silício

Tabela 6: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes py-3NH-G, py-4NH-G e py-3NH-O

py-3NH-G	py-3NH-O	py-4NH-G	Bandas características
3298	3300	3292	v (NH)
2924 - 2855	2922 - 2853	2926 - 2855	v (C-H)
1699	1697	1713	v (C=O)
1674	1668	1686	δ (NH)
1600 - 1420	1600 - 1416	1600 - 1416	v (C=C), (C=N)(anel)
804	802	831	δ (C-H) fora do plano (anel)
706	706	723	δ (CH) cadeia longa

v= Deformação axial ; δ= Deformação angular

4.5 Espectroscopia na região do infravermelho do ligante phen-5NH-O

O espectro de absorção na região do infravermelho é mostrado na Figura 23. O ácido oleico, foi obtido em janela de silício e os espectros da phen-5NH₂ e phen-5NH-O foram obtidos em janela KBr. Estas moléculas possuem o grupo carbonila C=O que exibe forte absorção na região do infravermelho em frequência de estiramento entre 1850 - 1630 cm⁻¹ ⁴⁷. A carbonila em ácidos carboxílicos absorve entre 1700 - 1730 cm⁻¹ e em amidas entre 1630 - 1700 cm⁻¹ ⁴⁶. No ácido oleico o estiramento da carbonila foi observado em 1711 cm⁻¹ e após a ligação com a phen-5NH₂ observou-se uma variação da banda para 1659 cm⁻¹. A banda formada da carbonila C=O na phen-5NH-O apresenta sobreposição de outra banda N-H e forma um ombro. Esta ligação N-H apresenta outra banda em 3250 cm⁻¹, como esperado para amidas secundária⁴⁷. Nota-se que as bandas referentes ao NH₂ na phen-5NH₂ desapareceram no composto formado.

Os grupos C-H apresentaram bandas de estiramento entre 3000 - 2840 cm⁻¹ e os grupos CH₂ e CH₃ apresentaram deformações angulares próximo de 1465 cm⁻¹ e 1373 cm⁻¹, respectivamente ⁴⁷. Para as cadeias longas de CH₂ observa-se uma banda em 720 cm⁻¹ ⁴⁷. No composto phen-5NH-O foram observadas as bandas de estiramento C-H em 2920 e 2851 cm⁻¹, referentes a cadeia de ácido oleico. Nas bandas observadas entre 1500 -1660 cm⁻¹ no composto phen-5NH-O ocorreram a sobreposição de bandas C=C e C=N, dificultando a atribuição exata de cada uma delas⁴⁸. Desta maneira para a caracterização do composto foram acompanhadas as bandas de estiramento NH₂, que não aparecem no espectro do produto phen-5NH-O, e as bandas de estiramento C-H do ácido oleico presentes no espectro do produto. Outra banda acompanhada foi a C=O que se deslocou de 1711 cm⁻¹ para 1659 cm⁻¹, possibilitando dizer que a reação ocorreu. Absorção fora do plano de C-H em heteroaromáticos são observados em torno de 960 e 725 cm⁻¹ ⁴⁶. Na Figura 23 são mostradas as bandas referentes a vibrações fora do plano entre 843 - 739cm⁻¹ para a phen-5NH₂ e 803 - 739cm⁻¹ para a phen-5NH-O, respectivamente.

Figura 23: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese da phen-5NH-O em KBr e janela de silício para o ácido oleico.

4.6 Espectroscopia na região do infravermelho do ligante phen-5NH-NBE

Figura 24 pode-se observar as bandas correspondente à formação da phen-5NH-NBE. No espectro do NBE-COOH foram observados os estiramentos C-H em 2978 cm^{-1} e as deformações angulares em 710 cm^{-1} . A carbonila é vista em 1701 cm^{-1} e se desloca para 1655 cm^{-1} após a reação. Esse deslocamento foi observado em todas as reações anteriores de formação de uma amida a partir de um grupo carboxílico e esse efeito foi explicado no py-3NH-G. O grupo OH é observado em duas regiões, em 2978 e 912 cm^{-1} . Nos dois casos, a banda é sobreposta à banda de C-H. Na phen-5NH-NBE foram mantidos os estiramentos do C-H do NBE-COOH e da phen-5NH₂, observados em 2941 e 739 cm^{-1} . Observa-se que o estiramento do NH foi deslocado para 3235 e 1622 cm^{-1} na phen-5NH-NBE. Entre 1500 - 1660 cm^{-1} são vistas às bandas referentes aos C=C; C=N do anel.

Figura 24: Espectros na região do infravermelho das etapas de síntese da phen-5NH-O em KBr.

4.7 Síntese e caracterização dos complexos

Os complexos de rutênio ligados a N-heterocíclicos funcionalizados foram obtidos a partir de complexos precursores contendo ligantes N-heterocíclicos bidentados. Os ligantes bidentados utilizados nos complexos precursores foram a bpy e a phen. Estes complexos precursores foram sintetizados e caracterizados conforme conhecido na literatura⁴⁰. As etapas de sínteses para os complexos precursores e para os complexos novos são mostradas no esquema 7. Nas etapas das reações os íons cloretos são trocados pelos ligantes N-heterocíclicos funcionalizados neste trabalho. Os novos complexos se apresentam em dois tipos: Os complexos os quais possuem ligantes bipyridinas no precursor e os complexos precursores com fenantrolinas. Os íons cloretos dos complexos contendo bipyridina foram trocados por ligantes funcionalizados derivados da py-3NH₂ e da py-4NH₂. Da mesma forma, os íons cloretos dos complexos contendo fenantrolina foram trocados por ligantes funcionalizados derivados da phen-

5NH₂. Com base nas sínteses dos complexos precursores foi sintetizado o complexo... o qual possui todas as suas fenantrolinas funcionalizadas.

Mecanismo de síntese dos ligantes

Esquema 7: Mecanismo de síntese dos complexos.

4.8 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN ¹H dos complexos 1, 2, 3 e 4.

As caracterizações dos complexos por ¹H RMN foram realizadas em acetona-d₆. Para análise do complexo precursor, Figura 25, foi utilizado acetonitrila-d₃ devido sua pouca solubilidade em acetona. As atribuições dos sinais nos espectros de ¹H RMN para os

complexos que contém $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_1\text{L}_2]^{+2+}$ foram baseados na literatura^{34,49,50}. No complexo precursor observa-se oito conjuntos de sinais referentes aos hidrogênios da bipyridina. Cada um desses sinais apresenta-se sobreposto aos sinais correspondentes da outra bpy devido à simetria do complexo. Foram observados em todos os sinais do complexo as integrais relativas para 1 hidrogênio. Os sinais do ligante bpy foram atribuídos segundo a literatura⁵¹.

Figura 25: Espectro de RMN ^1H da bpy e do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ em CD_3CN

A caracterização do complexo 3 é mostrada na Figura 27. Nesse complexo pode-se observar na região aromática os sinais referentes à bipyridina e anel do ligante py-3NH-O. As integrais relativas dos sinais aromáticos foi para 20 hidrogênios, como esperado para o complexo... As atribuições para os hidrogênios das bipyridinas foram realizadas seguindo a literatura^{34,49}. Para confirmá-los foi realizado o espectro de RMN-COSY, mostrado na Figura 26 e observam-se os acoplamentos entre os hidrogênios vizinhos

nos anéis da bpy. Os sinais aromáticos restantes foram atribuídos ao ligante py-3NH-O. O tripleto em 7,24 ppm foi atribuído ao H₈. São vistos dois sinais alargados entre 9 e 9,8 ppm. Para atribuí-los foram observados os sinais do complexo 3 na Figura 29. Era esperado que na troca dos ligantes py-3NH-O pelo py-4NH-G o singlete referente ao H₁₀ desaparecesse. Notou-se que o sinal em 9,10 ppm desapareceu, desta forma ele foi atribuído ao H₁₀. O sinal em 9,48 ppm foi atribuído ao H₆. Com base na literatura⁴⁹, sabe-se que o H₉ e o H₁₀ se apresentam alargados devido interações com o íon cloreto no complexo. Desta forma o sinal alargado em 8,32 ppm foi atribuído ao H₉. Por exclusão o sinal restante em 8,13 ppm foi atribuído ao H₇. O sinal em 10,04 ppm referente ao H₁₁ apresentava integral relativa para 2 hidrogênios no complexo precursor, no novo complexo a integral observada é para 1 hidrogênio. Nota-se que após a troca do íon Cl⁻ pelo ligante py-3NH-O o sinal do H₂₆ se deslocou de 10,04 ppm para 8,72 ppm. Na região alifática do espectro são vistos os sinais referentes à cadeia do ácido graxo. A instauração do ácido oleico se manteve durante as etapas de reações e o sinal H₃ foi observado em 5,35 ppm com integral relativa para 2 hidrogênios. Os sinais do H₅, H₄ e H₁ foram vistos em 2,32, 1,61 e 0,86 ppm, respectivamente. O grupo de sinais em 1,28 ppm é referente aos CH₂ da cadeia.

Figura 26: Espectro de RMN COSY do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH-O})]^+$ em acetona- d_6 .

Figura 27: Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH-O})]^+$ em acetona- d_6 .

Figura 28 é mostrado o ^1H RMN do complexo 1. As atribuições para este complexo foram feitas seguindo o conhecimento adquirido no complexo 3. Todas os sinais do complexo 1 da região aromática, foram comprados aos sinais do complexo 3. Na análise observa-se que os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos permaneceram os mesmos. O H_6 se deslocou para 9,60 ppm em relação ao complexo 3. Era esperado o total de 20 hidrogênios para a região aromática. Porem foi observado nas integrais o valor para 24 hidrogênios. Os sinais em 1,69 e 2,40 ppm apareceram duplicados na mesma região do ligante livre. Este fato mostra que o complexo 1 não foi totalmente purificado, e ligante livre permanece no meio. O complexo 1 foi o primeiro sintetizado do grupo de complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_1\text{L}_2]^{+/2+}$ e as etapas de purificação estavam sendo testadas. Nova síntese devem ser realizada para melhor purificação.

Figura 28: Espectro de RMN 1H do complexo $[RuCl(bpy)_2(py-3NH-G)]^+$ em acetona- d_6 .

Com o complexo 2 foi possível observar se o impedimento estérico dos ligantes na troca da posição 3 para a posição 4 na piridina, causaria a entrada de dois ligantes py-4NH-G no complexo. Devido as insaturações na cadeia de ácido graxo os ligantes não são lineares. O complexo 2 apresenta o sinal do H₁₁ em 10,06 ppm, da mesma forma que no complexo 3. Este sinal mostra que o íon cloreto permanece no complexo. Outra evidência é o valor das integrais relativas para 20 hidrogênios aromáticos esperado para um complexo com apenas um ligante py-4NH-G coordenado. O sinal do H₆ foi deslocado para 9,72 ppm em relação ao complexo 3. As atribuições foram realizadas como no complexo 3. Para os sinais do ligante, foi observado o novo sinal em 7,55 ppm referente

a 2 hidrogênios e atribuído ao H₇ e H₁₀. Os sinais dos H₈ e H₉ são observados em 8,57 ppm.

Figura 29: Espectro de RMN 1H do complexo $[RuCl(bpy)_2(py-4NH-G)]^+$ em acetona- d_6 .

Para retirar a dúvida se a entrada de dois ligantes era devido ao impedimento estérico da cadeia de ácido graxo, foi sintetizado o complexo 4, mostrado na Figura 30. Esse complexo é derivado do complexo 3 e o íon cloreto foi substituído pelo ligante $py-3NH_2$. No espectro do complexo 4 é observado o valor das integrais relativas para 24 hidrogênios. Esse valor condiz com o valor esperado. A troca de um íon cloreto por uma piridina no complexo 3 deslocou o sinal do H₂₆ para menor ppm no espectro. Na troca do segundo íon cloreto do complexo 4 pela $py-3NH_2$, foi observado que o sinal do H₁₁ foi deslocado de 10,06 ppm para 9,30 ppm. Esta é mais uma evidência que o complexo

4 foi formado. As atribuições foram realizadas seguindo a literatura^{34,49}. Na região alifática é visto o sinal da insaturação em 5,34 ppm com integral relativa para 2 hidrogênios. Os sinais dos H₅, H₄ e H₁ são vistos em 2,30, 1,59 e 0,86 ppm.

Figura 30: Espectro de RMN 1H do complexo $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)(py-3NH-O)]^{2+}$ em acetona- d_6 .

Todas as atribuições realizadas para os complexos 1, 2, 3 e 4 são mostradas na Tabela 7: Atribuições dos sinais de RMN 1H para os complexos 1, 2, 3 e 4.

Tabela 7: Atribuições dos sinais de RMN ¹H para os complexos 1, 2, 3 e 4

	L ₁ = py-3NH-O L ₂ =Cl		L ₁ =py-3NH-G L ₂ =Cl		L ₁ =py-4NH-G L ₂ =Cl		L ₁ =py-3NH-O L ₂ =py-3NH ₂	
	δ _H (ppm)	mult;J _{Hz}	δ _H (ppm)	mult;J _{Hz}	δ _H (ppm)	mult;J _{Hz}	δ _H (ppm)	mult;J _{Hz}
1	0,86	m	0,87	M	0,86	m	0,86	t, 6,6
2	2,00	m	2,00	M	2,00	m	2,00	m
3	5,35	m	5,35	M	5,33	m	5,34	m
4	1,61	m	1,59	M	1,63	m	1,59	m
5	2,32	t; 7,5	2,32	M	2,39	t; 7,2	2,30	t, 7,4
6	9,48	s	9,60	S	9,72	s	9,40	s
7	8,13	m	8,17	M	7,55	d; 6,8	8,08	m
8	7,24	dd;8,2;5,7	7,24	M	8,57	m	7,35	dd;8,3;5,7
9	8,32	m	8,59	M	8,57	m	8,08	m
10	9,10	m	9,10	M	7,55	d; 6,8	9,20	s
11	10,04	d; 4,9	10,05	M	10,06	d; 5,0	9,30	t; 5,7
12	7,86	m	7,86	M	7,89	m	7,95	m
13	8,17	m	8,25	M	8,16	m	8,31	m
14	8,59	m	8,59	M	8,57	m	8,68	dd; 15,4- 8,1
15	8,59	m	8,59	M	8,57	m	8,59	dd; 14,9- 8,2
16	7,91	m	7,92	M	7,89	m	8,18	t; 5,3
17	7,28	ddd; 7,2- 5,7- 1,3	7,28	M	7,28	t, 6,1	7,51	m
18	7,76	d; 5,6	7,76	M	7,78	d; 5,2	8,08	m
19	8,05	d; 5,3	8,05	M	8,08	d; 5,3	8,31	m
20	7,36	ddd;7,3-5,8- 1,3	7,36	m	7,36	t; 6,0	7,51	m
21	7,91	m	7,92	m	7,89	m	8,18	t; 5,3
22	8,59	m	8,59	m	8,57	m	8,59	dd; 14,9- 8,2
23	8,72	m	8,73	m	8,72	d; 7,8	8,68	dd; 15,4- 8,1
24	8,17	m	8,25	m	8,16	m	8,31	m
25	7,71	ddd;7,3-5,6- 1,3	7,71	m	7,72	m	7,95	m
26	8,72	m	8,73	m	8,72	d; 7,8	9,30	m
27	---	---	---	---	---	---	7,79	d; 5,2
28	---	---	---	---	---	---	7,16	m
29	---	---	---	---	---	---	7,06	dd; 8,2- 5,4
30	---	---	---	---	---	---	7,95	m

4.9 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN ^1H e ^{13}C e dos complexos 5 e 6.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do complexo 5 são observados nas Figura 31 e Figura 33. Pelo fato do complexo não ser simétrico observa-se mistura de sinais na região aromática das fenantrolinas. Para serem atribuídos todos os sinais, utilizaram-se as integrais relativas como parâmetro inicial para atribuição. A phen-5NH-O apresenta alguns sinais de hidrogênios em deslocamentos químicos distintos dos sinais das phen no complexo. Estes sinais não estão sobrepostos a outros sinais do espectro e apresentam integrais relativas com valor 1. Baseado nessas integrais e analisando os acoplamentos no espectro de COSY, foi possível atribuir todos os sinais da phen-5NH-O no complexo. O duplo dubleto em 7,75 ppm foi atribuído ao H_9 e este sinal se desloca 0,02 ppm quando o ligante é coordenado ao metal, observado em 7,73 ppm no ligante livre. No espectro de COSY da Figura 32 observa-se o acoplamento do H_9 com H_{10} em 8,71 ppm e H_8 em 8,28 ppm. Para finalizar as atribuições da phen-5NH-O no complexo, observa-se o acoplamento do sinal H_{11} em 8,96 ppm com o H_{12} em 5,14 ppm e do H_{12} com o H_{13} em 8,43 ppm. Os valores das integrais relativas para as phen não funcionalizadas são duplicados como esperado. Um multiplete é observado em 7,81 ppm referente ao H_{12} , H_{15} e H_{20} da phen com valor da integral relativa para 5 hidrogênios. Em 8,43 ppm é visto os sinais sobrepostos dos H_{13} , H_{16} , H_{17} , H_{18} e H_{19} com valor da integral relativa para 9 hidrogênios. Por exclusão os sinais do H_7 , H_{14} e H_{21} foram atribuídos ao sinal em 8,79 ppm com valor de integral para 5 hidrogênios. O hidrogênio da amida formada N-H apresenta um sinal em alargado em 9,72 ppm.

Na região alifática foi possível observar a presença da olefina presente no ácido oleico em 5,34 ppm com valor de integral próximo a 2. Os procedimentos realizados no decorrer da formação do complexo 5 mantiveram a olefina. O sinal do H_5 se desloca de 2,61 ppm para 2,66 ppm e do H_4 de 1,83 ppm para 1,79 ppm após a coordenação do ligante ao metal. O H_1 se mantém em 0,85 ppm com o valor da integral relativa de 3 hidrogênio.

Figura 31: Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-5NH-O})]^{2+}$ em acetona- d_6

Figura 32: Espectro de RMN COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-5NH-O})]^{2+}$ em acetona- d_6

O espectro de ^{13}C e suas atribuições são observados na Figura 33. Para realizar as atribuições dos sinais dos carbonos no complexo foi utilizado o espectro de HSQC. É esperada a sobreposição dos sinais de carbonos das phen na região aromática e dos carbonos CH_2 da região alifática. Para o ácido graxo foi observado o sinal do C_1 em 14, 45 ppm, os sinais do C_4 e C_5 se apresentaram em 26,18 e 37,41 ppm, respectivamente. Os carbonos C_3 e C_2 não foram atribuídos devido à sobreposição com os carbonos do solvente acetona. A carbonila é observada em 173,45 ppm. Na região dos aromáticos foi possível atribuir os sinais de todos os carbonos ligados aos hidrogênios analisando os acoplamentos entre eles no espectro HSQC da Figura 34 e Figura 35. São observados no espectro sinais de pouca intensidade sem atribuição que são referentes aos carbonos quaternários dos ligantes. As atribuições para cada sinal separado pode ser visto na Tabela 8: Atribuições dos sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos 5 e 6.

Figura 33: Espectro de RMN ^{13}C do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-5NH-O})]^{2+}$ em acetona- d_6 .

Figura 34: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-5NH-O})]^{2+}$ em acetona- d_6 , região alifática.

Figura 35: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen-5NH-O})]^{2+}$ em acetona- d_6 , região aromática.

Na Figura 38 pode-se observar o espectro de RMN ^1H e suas atribuições para o complexo 6. Conhecendo-se as atribuições para os sinais aromáticos da phen-5NH-O coordenada, foram realizadas as atribuições para os hidrogênios aromáticos da phen-5NH-NBE coordenada. Estes sinais são observados em deslocamentos químicos muito próximos nos dois ligantes. É observado sinais duplicados no espectro devido ao norborneno utilizado existir na forma endo e exo, predominantemente endo. Os valores das integrais relativas foram essenciais para confirmar as atribuições realizadas.

Na região do ácido graxo o H_1 se apresenta em 0,86 ppm com o valor de integral relativa para 9 hidrogênio. Era esperado um valor para 6 hidrogênios devido o complexo ter

apenas dois grupo CH_3 na cadeia. Este fato pode ser justificado devido a linha de base nesta região do espectro não estar totalmente alinhada, acarretando na diferença da integral para o grupo CH_3 . Os hidrogênios H_4 e H_5 observados em 1,79 e 2,66 ppm apresentam seus valores de integrais para 4 hidrogênios e confirmam a entrada de apenas 2 ligantes phen-5NH-O no complexo. O H_3 é observado em 5,34 ppm com o valor de integral para 4 hidrogênios como esperado em duas cadeias de ácido oleico no complexo. Os sinais H_e e H_f da olefina no norborneno foram observados em 6,24 e 6,02 ppm, mantendo o valor de integral para 2 hidrogênios. Outros sinais do norborneno se apresentaram em 3,47; 3,41 e 2,97 ppm para o H_a ; H_b e o H_d , respectivamente. Os sinais do H_c e H_g foram sobrepostos pelos sinais do solvente acetona e do grupo do grupo CH_2 da cadeia do ácido graxo. O sinal alargado do NH é visto em três deslocamentos químicos distintos, devido a amida estar ligada a grupos diferentes. Esses grupos são o norborneno (endo e exo) e o ácido oleico. Na região dos aromáticos os sinais dos hidrogênios nos dois ligantes se misturam, mas foram atribuídos conforme já observado no complexo 5 pois os deslocamentos químicos quase não se diferenciam. Todas as atribuições são vista na Tabela 8: Atribuições dos sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos 5 e 6

Figura 36: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2(\text{phen-5NH-NBE})]^{2+}$ em acetona- d_6 , região alifática.

Figura 37: Espectro de RMN HSQC do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2(\text{phen-5NH-NBE})]^+$ em acetona- d_6 , região aromática.

Figura 38: Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-O})_2(\text{phen-5NH-NBE})]^{2+}$ em acetona- d_6 .

Tabela 8: Atribuições dos sinais de RMN ^1H e ^{13}C para os complexos 5 e 6

[RuL ₁ L ₂] ⁺²	L ₁ = (phen) ₂			L ₁ =(phen-5NH-O) ₂			
	L ₂ = (phen-5NH-O)			L ₂ =(phen-5NH-NBE)			
	δ _C (ppm)	δ _H (ppm)	mult; J _{Hz}	δ _C (ppm)	δ _H (ppm)	mult; J _{Hz} ; Integ	
1	---	14,35	0,85	m; -	14,00	0,86	m; -
2	---	---	2,00	-; -	---	2,00	-; -
3	---	130,47	5,34	m; -	---	5,34	m; -
4	---	26,18	1,79	dt, 15,1-7,5	25,79	1,79	m; -
5	---	37,41	2,66	t ; 7,4	37,13	2,66	t; 7,4
6	---	---	9,72	s; -	---	9,72	s; -
7	---	119,62	8,79	m; -	119,38	8,78	s; -
8	j	152,75	8,28	dd ; 5,2- 1,2	152,57	8,27	m; -
9	k	127,16	7,75	dd; 8,3- 5,2	126,18	7,80	m; -
10	i;l	137,21	8,71	dd; 8,4- 1,1	137,05	8,70	m; -
11	m	133,07	8,96	dd; 8,6- 1,2	132,83	8,94	m; -
12	n	127,07	7,81	m; -	126,95	7,74	m; -
13	o	154,11	8,43	m; -	153,88	8,42	m; -
14	a	137,86	8,79	m; -	---	3,47	d; 11,0
15	b	127,07	7,81	m; -	---	3,41	dd; 16,3-10,3
16	d	154,11	8,43	m; -	---	2,97	s; -
17	e	129,10	8,43	m; -	---	6,24	m; -
18	f	129,10	8,43	m; -	---	6,02	m; -
19	h	154,11	8,43	m; -	---	9,61	s; -
20		127,07	7,81	m; -	---	---	---
21		137,86	8,79	m; -	---	---	---

4.10 Espectroscopia na região do infravermelho dos complexos 1, 2 3, 4, 5 e 6

Os complexos derivados do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_1\text{L}_2]^{+/2+}$ foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho dos complexos 1, 3 e 4 são vistos na figura 39 e do complexo 2 e do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são vistos na Figura 40. A atribuição das bandas foi realizada com o descrito na literatura^{46,47}. Os estiramentos C-H da cadeia de ácido graxo são observados nos complexos entre 2851 - 2818 cm^{-1} . No espectro do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ o estiramento C-H do anel é visto em 3063 cm^{-1} . A banda da carbonila se desloca após a coordenação do ligante ao metal para

menor energia e é vista em 1690; 1695; 1693 e 1707 cm^{-1} para os complexos 1, 3 e 4. Essa banda está sobreposta à banda de deformação N-H da amida. Todos os complexos apresentaram as bandas entre 1600 - 1420 cm^{-1} referente aos estiramentos C=C e C=N do anel piridínico. Os grupos C-H aromático apresentam deformações angulares entre 900 - 690 cm^{-1} e nos complexos 1, 3, 4 foram observados entre 764 e 766 cm^{-1} . O PF_6 apresenta uma banda de estiramento entre 841 - 843 cm^{-1} e uma de deformação angular em 557 cm^{-1} . Devido a água de hidratação, o precursor apresenta uma banda alargada de estiramento O-H em 3502 cm^{-1} . Essa banda não foi observada nos espectros dos complexos novos consideramos portanto que os complexos 1, 2, 3, 4 não possuem água de hidratação. A presença das bandas do ácido graxo e do anel piridínico no espectro do complexo e o deslocamento da banda C=O confirmam a coordenação dos ligantes ao metal. Na Tabela 9 é mostrado as atribuições para os complexos 1, 2, 3 e 4.

Figura 39: Espectros na região do infravermelho dos complexos 1, 3 e 4 em janela de KBr.

Figura 40: Espectros na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do complexo 2 em janela de KBr.

Tabela 9: Atribuições das bandas de infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e complexos 1, 2, 3 e 4

$\text{L}_1=\text{Cl}$ $\text{L}_2=\text{Cl}$	$\text{L}_1=(\text{py}-3\text{NH}-\text{G})$ $\text{L}_2=\text{Cl}$	$\text{L}_1=(\text{py}-4\text{NH}-\text{G})$ $\text{L}_2=\text{Cl}$	$\text{L}_1=(\text{py}-3\text{NH}-\text{O})$ $\text{L}_2=\text{Cl}$	$\text{L}_1=(\text{py}-3\text{NH}-\text{O})$ $\text{L}_2=(\text{py}-3\text{NH}_2)$	Bandas
3502	---	---	---	---	$\nu (\text{H}_2\text{O})$
---	3393	---	3389	3124	$\nu (\text{NH})$
3063	2926 - 2853	2918 - 2851	2924 - 2851	2924 - 2853	$\nu (\text{C}-\text{H})$
---	1690	1707	1695	1693	$\nu (\text{C}=\text{O})$
---	1690	1707	1695	1693	$\delta (\text{NH})$
1600	1600 - 1420	1600 - 1420	1600 - 1420	1600 - 1420	$\nu (\text{C}=\text{C}),$ $(\text{C}=\text{N})(\text{anel})$
1420	---	---	---	---	
---	841	843	841	841	$\nu (\text{PF}_6)$
764	766	766	764	764	$\delta (\text{C}-\text{H})$ fora do plano (anel)
---	557	557	557	557	$\delta (\text{PF}_6)$

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2 \text{L}_1 \text{L}_2]^{+2+}$; ν = Deformação axial ; δ = Deformação angular

Os espectros de infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e dos complexos 5 e 6, são mostrados na figura 41. Esses espectros possuem muita semelhança com os espectros do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2 \text{L}_1\text{L}_2]^{+2+}$. A atribuição das bandas foi realizada com o descrito na literatura^{46,47}. As bandas dos estiramentos C-H da cadeia de ácido graxo foram observadas nos complexos entre $2924 - 2853 \text{ cm}^{-1}$. No complexo precursor essa banda é observada em 3454 cm^{-1} como descrita na literatura para estiramentos C-H em anéis aromáticos^{46,47}. O estiramento da carbonila foi observado deslocado para maior energia após se coordenar ao metal e se apresentam em 1697 e 1701 cm^{-1} para os complexos 5 e 6, respectivamente. Entre 1420 e 1600 cm^{-1} são vistas as bandas dos estiramentos C=C e C=N do anel piridínico. As bandas de deformações angulares C-H nos anéis se apresentam entre $843 - 721 \text{ cm}^{-1}$. Parte dessa banda foi sobreposta pelo pico referente ao estiramento do PF_6 entre 841 e 845 cm^{-1} . O PF_6 apresenta outra banda referente a deformação angular entre 557 e 559 cm^{-1} nos complexos 5 e 6. As atribuições das bandas dos complexos são mostradas na Tabela 10.

Figura 41: Espectros na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e do complexo 5 e 6 em janela de KBr.

Tabela 10: Atribuições das bandas de infravermelho do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dos complexos 5 e 6.

$\text{L}_1 = (\text{phen})_2$ $\text{L}_2 = \text{Cl}_2$	$\text{L}_1 = (\text{phen})_2$ $\text{L}_2 = (\text{phen-5NH-O})$	$\text{L}_1 = (\text{phen-5NH-O})_2$ $\text{L}_2 = (\text{phen-5NH-NBE})$	Bandas características
3454	3420	3402	$\nu (\text{H}_2\text{O})$
---	3420	3402	$\nu (\text{NH})$
3063 - 3030	2926 - 2853	2924 - 2853	$\nu (\text{C-H})$
---	1697	1701	$\nu (\text{C=O})$
	1697	1701	$\delta (\text{NH})$
1600 - 1420	1600 - 1420	1600 - 1420	$\nu (\text{C=C}), (\text{C=N}) (\text{anel})$
---	841	845	$\nu (\text{PF}_6)$
843 - 717	721	725	$\delta (\text{C-H}) \text{ fora do plano (anel)}$
---	559	557	$\delta (\text{PF}_6)$

$[\text{RuL}_1\text{L}_2]^{0/2+}$; ν = Deformação axial ; δ = Deformação angular

4.11 Voltametria cíclica dos complexos 1, 2 3, 4, 5 e 6

A voltametria cíclica foi realizada utilizando como eletrólito suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do sal hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF₆) em acetonitrila degaseada com argônio. Fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar, Pt como trabalho e Ag/AgCl em solução 3 M de KCl como referência. Para servir de padrão interno foi realizado um voltamograma com o ferroceno e o complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$. O ferroceno apresentou um processo anódico em 0,23 (V) e catódico em 0,16 (V) visto na Figura 43. Os voltamogramas dos complexos 1, 2, 3, 4 e do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$ são mostrados na Figura 42. O complexo precursor apresentou um processo de pico anódico em 0,41 V e catódico em 0,32 V. Os complexos 1, 3 e 2 apresentaram um processo anódico em 0,86; 0,86; e 0,80 V e catódico em 0,78; 0,79 e 0,63 V, respectivamente. Observa-se que a troca de um íon cloreto por um ligante piridínico aumentou os potenciais de oxidação e redução dos complexos. Os íons cloretos são doadores- σ e π de elétrons e os ligantes piridínicos são doadores- σ e receptores- π de elétrons. A troca do íon cloreto pelos ligantes piridínicos diminui a densidade eletrônica no centro metálico e

consequentemente aumenta os potenciais de oxidação e redução dos complexos³⁴. Observa-se que a troca do ácido graxo proveniente do girassol pelo ácido oleico ligado à py-3NH₂ não influenciou nos processos redox apresentados nos complexos. Logo a troca da py-3NH₂ (pK_a= 5,98) pela py-4NH₂ (pK_a= 9,17)⁵², diminuiu os potenciais de oxidação e redução devido a maior basicidade do py-4NH-G deixando a densidade eletrônica maior sobre o metal. No complexo 4 foi observado os potenciais anódicos em 1,35 V e catódico em 1,27 V. A troca do segundo íon cloreto doadores-σ e π pela piridina doadora-σ e receptora-π de elétrons ocasionou um aumento nos potenciais de oxidação e redução do complexo 4. Esses novos potenciais do complexo 4 apresentaram a mesma tendência observada do complexo [Ru(phen)₃]Cl₂ após a troca dos íon cloreto por uma bpy, com processo anódico em 1,34 (V) e catódico 1,23 (V) visto na tabela...

Figura 42: Voltamograma do precursor [RuCl₂(bpy)₂].H₂O e dos complexos 1; 2; 3 e 4 em solução de CH₃CN e eletrólito suporte hexafluorofosfato tetrabutilamônio, 0,1 mol. L⁻¹.

Os voltamogramas realizados para os complexos 5, 6 e o precursor [RuCl₂(phen)₂] são vistos na Figura 43. O complexo precursor apresentou processo anódico em 0,24 (V)

e 0,17 (V). Esses potenciais de oxidação e redução foram aumentaram com a troca do íon cloretos no precursor pelas fenantrolinas funcionalizadas. Assim com no complexo com as bipyridinas, a troca dos íons cloretos doadores- σ e π pelas fenantrolinas doadora- σ e receptora- π diminuiu a densidade eletrônica sobre o metal, aumentando o potencial de oxidação e redução. Os processos anódicos são observados em 1,13; 1,12 e 1,15 (V) e catódicos em 1,06; 1,06 e 1,07 (V) para o complexo precursor e os complexo..., respectivamente. Os valores dos potenciais são mostrados na Tabela 11.

Figura 43: Voltamograma do precursor $[RuCl_2(phen)_2] \cdot H_2O$ e dos complexos 5 e 6 em solução de CH_3CN e eletrólito suporte hexafluorofosfato tetrabutilamônio, 0,1 mol. L^{-1} .

Tabela 11: Atribuições dos processos redox para os complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6, $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)]^{2+}$, $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ em CH_3CN .

Complexo	Ref.	E _{oxidação} (V)	E _{redução} (V)	E _{1/2} (V)
$[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	#	0,41	0,32	0,36
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	31	1,34	1,23	1,29
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)]^{2+}$	31	1,16	1,06	1,11
$[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}-\text{G})]^+$	#	0,86	0,78	0,82
$[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py}-4\text{NH}-\text{G})]^+$	#	0,80	0,63	0,71
$[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}-\text{O})]^+$	#	0,86	0,79	0,82
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)(\text{py}-3\text{NH}-\text{O})]^{2+}$	#	1,35	1,27	1,31
$[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	#	0,24	0,17	0,41
$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$	#	1,13	1,06	1,09
$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phen}-5\text{NH}-\text{O})]^{2+}$	#	1,12	1,06	1,09
$[\text{Ru}(\text{phen}-5\text{NH}-\text{O})_2(\text{phen}-5\text{NH}-\text{NBE})]^{2+}$	#	1,15	1,07	1,11

= Neste trabalho

4.12 Espectros eletrônicos dos complexos 1, 2, 3, 4, 5 e 6

Foram realizados os espectros de absorções na região do UV-Vis em acetonitrila confrontado com a literatura para atribuir as principais bandas dos complexos 1, 2, 3, 4 e dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, como mostrados na Figura 44. Foram observadas três bandas nos complexos. Uma banda no visível entre 450 - 600 nm atribuída como uma banda de transferência de carga metal ligante (MLCT)($d\pi - \pi^*$) e outras duas bandas no ultravioleta, uma entre 325 - 375 nm atribuída como uma transferência de carga ligante metal (LMCT)($\pi - d\pi$) e uma de mais alta energia entre 325 - 250 nm referentes as transições centrada no ligante (LLCT). Essas bandas foram atribuídas de acordo com a literatura^{40,53}.

Com a troca dos íons cloretos por ligantes piridínicos, as bandas se deslocaram para comprimentos de onda menores e maior energia. Isto ocorre devido a troca de um ligante Cl^- doador- π de elétrons pelo ligante piridínico receptor- π de elétrons³⁴. É observado o deslocamento da banda do visível no complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de 564 nm para 500nm nos íon complexos $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}-\text{G})]^+$ e

$[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH-O})]^+$. O íon complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-4NH-G})]^+$ apresentou a banda em 514 nm. O fato da maior basicidade da py-4NH_2 ($\text{pK}_a = 9,17$) em relação à py-3NH_2 ($\text{pK}_a = 5,98$) provocou menor deslocamento da banda MLCT. Ao trocar o segundo íon Cl^- do complexo 3 pela py-3NH_2 formando o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)(\text{py-3NH-O})]^{2+}$ foi observado o deslocamento da banda MLCT para comprimento de onda menor em 461 nm.

Figura 44: Espectro eletrônico dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e dos complexos 1, 2, 3, 4 em CH_3CN .

Na Figura 45 é mostrado os espectros de absorção do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dos complexos 5 e 6. Foram observadas as bandas das transições MLCT com coeficiente molar de $1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ típicas de complexos de rutênio polipiridínicos¹⁸. No complexo 5 foi vista a banda de transição MLCT com máximo em 447 nm e no complexo 6 em 452 nm. De forma semelhante os complexos com bipyridinas, a troca dos íons cloretos por fenantrolinas deslocaram a banda de 543 nm no precursor para próximo de 450 nm. O íon complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ conhecido na literatura apresenta uma banda de transição MLCT em 447 nm, concordando com os

espectros de absorção dos complexos obtidos. Os máximos de absorção e os coeficientes molares podem ser vistos na Tabela 12: Atribuições das bandas de espectro eletrônico dos complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{+2}$.

Figura 45: Espectro eletrônico dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{+2}$ e dos complexos 6 e 7 em CH_3CN .

Tabela 12: Atribuições das bandas de espectro eletrônico dos complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e dos complexos [RuCl₂(bpy)₂].H₂O, [Ru(bpy)₃]²⁺, [RuCl₂(phen)₂].H₂O, [Ru(phen)₃]²⁺.

Complexo	Ref.	LLCT; $\pi \rightarrow \pi^*$	LMCT; $\pi \rightarrow d\pi$	MLCT; $d\pi \rightarrow \pi^*$
[RuCl ₂ (bpy) ₂].2H ₂ O	31	240 (32.900) 292 (63.700)	375 (9.100)	475 (5.100) 551 (9.700)
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	31	242 (21.700) 286 (52.800)	323 (6.900) 345 (4.500)	420 (8.000) 451 (9.800)
[Ru(bpy) ₂ (py-3NH ₂)] ²⁺	31	242 (40.000) 290 (52.800)	328 (14.700)	431 (7.200) 464 (8.100)
[RuCl(bpy) ₂ (py-3NH-G)] ⁺	#	---	355(12.200)	500(9.700)
[RuCl(bpy) ₂ (py-4NH-G)] ⁺	#	---	352	514
[RuCl(bpy) ₂ (py-3NH-O)] ⁺	#	---	353	500
[Ru(bpy) ₂ (py-3NH ₂)(py-3NH-O)] ²⁺	#	---	338	461 429
[RuCl ₂ (phen) ₂].2H ₂ O	35	288 (21.800)	350 (23.000)	478 (7.100) 543 (10.100)
[Ru(phen) ₃] ²⁺	54	262(116.000)	420 (18.600)	447 (19.800)
[Ru(phen) ₂ (phen-5NH-O)] ²⁺	#	263 223	---	420 (16.000) 447 (17.000)
[Ru(phen-5NH-O) ₂ (phen-5NH-NBE)] ²⁺	#	272 (73000) 252 (65000) 220 (66700)	322 (14000)	420 (13.900) 452 (15300)

= Neste trabalho; λ , nm (ϵ , L. cm⁻¹. mol⁻¹)

45.13 Correlação entre os dados espectroscópicos e eletroquímicos

Com os espectros eletrônicos e os voltamogramas em mãos, pode-se correlacionar os dados para obter um gráfico de energia da transição eletrônica (MLCT) E_{abs} (V) vs o potencial de meia onda E_{1/2} (V). No gráfico mostrado na Figura 46 permite-se dizer que o aumento da energia de absorção é linear ao aumento do E_{1/2} devido o orbital π^* envolvido no processo de redução ser o mesmo envolvido nos processos de absorção⁵⁵⁻⁵⁷.

Figura 46: Correlação entre a energia redox ($E_{1/2}$) e a energia da absorção máxima de MLCT dos complexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e dos complexos $[RuCl_2(bpy)_2].H_2O$, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, $[RuCl_2(phen)_2].H_2O$, $[Ru(phen)_3]^{2+}$, $[Ru(bpy)_2(3Amdpy_2oxaNBE)_2]^{2+}$, $[Ru(phen)_2(3Amdpy_2oxaNBE)]^{2+}$, $[RuCl(bpy)_2(py-3NH-B)]^+$, $[RuCl(bpy)_2(py-3NH_2)]^+$, $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)]^{2+}$, $[Ru(phen)_2(py-3NH_2)]^{2+}$, em CH_3CN .

45.14 Fotólise contínua

Os experimentos foram realizados a 25,0 °C em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. As soluções dos complexos foram preparadas nas cubetas (3mL) e em acetonitrila degaseada com nitrogênio e agitadas magneticamente, sendo: $[RuCl(bpy)_2(py-3NH-O)]^+$ ($3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)(py-3NH-O)]^{2+}$ ($2,89 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e $[Ru(bpy)_2(py-3NH_2)]^{2+}$ ($3,75 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). As irradiações em 350 nm e em 420 nm foram geradas usando lâmpadas Rayonet (modelo RMR-4200A). A irradiação em 450 nm foi gerada usando uma lâmpada de xenônio de 200 W em uma fonte de lâmpada de arco universal Oriel modelo 68805, selecionada com um filtro de interferência apropriado (Oriel). A irradiação em 518 nm foi gerada usando 18 LEDs conectados em série (modelo SMD 5050). As amostras foram irradiadas por períodos definidos, totalizando 5 horas de irradiação ou até a estabilização das bandas. Os espectros eletrônicos e os espectros de emissão das amostras foram registrados após cada período irradiado. As intensidades dos feixes de irradiação foram determinadas por actinometria

com ferrioxalato. Reações no escuro foram realizadas simultaneamente para corrigir possíveis reações térmicas. Para investigar as propriedades fotoquímicas dos complexos 3 e 4 foi utilizado o solvente acetonitrila devido a capacidade coordenante ao metal quando ocorre a troca por um ligante labilizado³⁴.

A

Solvente: Acetonitrila

$3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figura 47 mostra as mudanças que ocorrem nos espectros eletrônicos após a fotólise contínua no complexo 3 com excitação em $I_{350\text{ nm}} = 4,05 \cdot 10^{-9} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $I_{420\text{ nm}} = 8,06 \cdot 10^{-9} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$; $I_{450\text{ nm}} = 5,39 \cdot 10^{-10} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ e $I_{518\text{ nm}} = 8,09 \cdot 10^{-10} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$. Em todos os comprimentos de onda irradiados os espectros finais se apresentaram com os mesmos máximos de absorção na banda MLCT. No espectro inicial o complexo 3 apresenta uma banda em 500 nm que durante as irradiações diminui a intensidade e se desloca para 481 nm. A banda em 355 nm se deslocou para 342 nm no final da fotólise. O mesmo experimento foi realizado com um canhão de luz com excitação em 456 nm, mas de intensidade maior $I_{456\text{ nm}} = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$. Foi visto que o tempo para finalizar a reação fotoquímica foi reduzido, mas o espectro final foi o mesmo observado na fotólise realizada com menores intensidades de luz.

Figura 47: Espectros de UV-Vis do complexo 3 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{irr} = 350$,

420, 450, 518 e 456 nm ; [complexo 3] = $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A fotólise continua foi acompanhada em paralelo pela luminescência do complexo 3, mostrada na Figura 48 que apresenta o máximo de emissão em 734 nm quando excitado em 500 nm. Durante a fotólise a intensidade da emissão diminuiu em todos os comprimentos de onda irradiados até não apresentar mais emissão. Observando os espectros de absorção e emissão pode-se deduzir que foi formado o mesmo produto final e esse produto não é luminescente quando excitado em 500 nm.

Figura 48: Espectros de emissão $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ do complexo 3 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 350, 420, 450, 518$ e 456 nm ; [complexo 3] = $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

Durante o experimento foi mantido uma alíquota da solução do complexo no escuro e fora da presença de oxigênio para acompanhar se alguma reação ocorre termicamente, Figura 49 No espectro de absorção não foi observado alterações nas bandas. No espectro de emissão a intensidade da banda diminuiu em aproximadamente 15 %. Comparando o espectro da solução mantida no escuro com os espectros das amostras

irradiadas, observa-se que a irradiação foi o que provocou a reação e mudanças nos espectros de absorção e emissão.

Figura 49: Espectro de absorção e emissão $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ do complexo 3 em acetonitrila, mantida no escuro durante experimento de fotólise; [complexo 3] = $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Nos experimentos com o complexo 4 foram utilizadas para irradiar as lâmpadas de 350; 420 e 518 nm, Figura 50. O complexo 4 foi irradiado por 5 horas ou até a estabilização. Observa-se que o complexo 4 apresenta uma banda MLCT em 444 nm e uma banda LMCT em 330 nm. Durante a fotólise foi observado que a banda em 330 nm diminui a intensidade sem deslocar-se. A banda em 444 nm diminui a intensidade e se desloca para 430 nm. Uma nova banda surge em 481 nm ao final da reação. Nota-se que o produto final foi o mesmo quando irradiado nos diferentes comprimentos de onda. Nesse experimento foi acompanhada a luminescência do complexo durante a fotólise, Figura 51. O complexo apresentou emissão em 700 nm com baixa intensidade. E durante a fotólise a banda de emissão desaparece totalmente. No escuro na Figura 52, foi mantida uma solução com o complexo 4 e acompanhada por 5 horas. Não ocorreram mudanças nas bandas de absorção e emissão.

Solvente: Acetonitrila

$2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figura 50: Espectros de UV-Vis do complexo 4 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 350$, 420 e 518 nm ; [complexo 4] = $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

Solvente: Acetonitrila

$2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figura 51: Espectros de emissão $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ do complexo 4 mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 350, 420$ e 518 nm ; $[\text{complexo 4}] = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Escuro

Solvente: Acetonitrila

$2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

$\lambda_{\text{EX}} = 450 \text{ nm}$

Figura 52: Espectro de absorção e emissão $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$ do complexo 4 em acetonitrila, mantida no escuro durante experimento de fotólise; $[\text{complexo 4}] = 2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para comparar os experimentos realizados com os diferentes complexos 3 e 4, foram feitas as fotólises do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)_2]^{2+}$ nas mesmas condições dos experimentos, mostrado na Figura 53. Esse complexo é conhecido e estudado na literatura [19]. Nesse experimento foi utilizada a luz de 420 nm para irradiar a solução com o complexo. O máximo de absorção para a banda MLCT no complexo é em 466 nm e para a banda LMCT é em 330 nm. Durante a fotólise a banda em 466 nm se deslocou para 428 nm e a intensidade da banda em 330 nm diminuiu até seu desaparecimento. A emissão do complexo com máximo em 635 nm foi acompanhada durante a fotólise e observou-se que sua intensidade diminuiu até desaparecer. Foi mantida uma alíquota da solução no escuro e após 90 min não foi observado mudanças nos espectros de absorção e emissão.

Observando todos os experimentos realizados de fotólise continua, nota-se que em todos os casos as emissões dos complexos tendem a desaparecer. Para o complexo... a banda do produto formado apresenta o máximo em 427 nm. O novo complexo formado já descrito na literatura³⁴ é o íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$. Observando o produto formado a partir da irradiação do complexo 4 nota-se uma banda em 428 nm e uma em 481 nm. Este fato leva a pensar que o complexo 4 deva trocar os seus ligantes py-NH₂ e py-3NH-O pelo solvente acetonitrila. Na fotólise do complexo 3 foi observado o deslocamento da banda em 500 nm para 481 nm. Com esse experimento é possível concluir que durante a fotólise ocorra à troca do ligante py-3NH-O pela CH₃CN. Neste caso, o íon cloreto não é labilizado, pois a sua troca por CH₃CN ocasionaria no deslocamento da banda para 427 nm; como observado no íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$. Para justificar a nova banda no complexo 4 em 481 nm, pode-se propor que o complexo não esteja totalmente purificado; seria uma mistura dos íons complexos $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3-NH-O})]^+$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)(\text{py-3-NH-O})]^{2+}$, uma vez que o complexo $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3-NH-O})]^+$ é o precursor da na síntese do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)(\text{py-3-NH-O})]^{2+}$. Neste caso, na fotólise dessa mistura obtém-se os produtos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ com máximo em 427 nm e $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ com máximo em 481 nm.

Figura 53: Espectros de UV-Vis e emissão $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)_2]^{2+}$ mediante fotólise contínua em acetonitrila com $\lambda_{\text{irr}} = 420 \text{ nm}$; $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)_2]^{2+} = 3,75 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

Figura 54: Espectro de absorção e emissão $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)_2]^{2+}$ em acetonitrila, mantida no escuro durante experimento de fotólise; $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py}-3\text{NH}_2)_2]^{2+} = 3,75 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

Os experimentos de fotólise contínua para os íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^{2+}$ e $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{py-3-NH-O})]^+$ foram acompanhados por ^1H RMN em acetonitrila- d_3 e foram irradiados em $I_{456\text{ nm}} = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$. Para efeito de comparação, os experimentos de fotólise do íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^2$ foram realizados nas mesmas condições do experimento com o complexo 3 e comparados com a literatura³⁴. Na Figura 55, observa-se que após 1 hora de irradiação no íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^{2+}$ os sinais em 6,93; 7,01; 7,64; 7,84 ppm se deslocaram para 7,02; 6,97; 8,00 e 7,84 ppm, referente aos sinais observados no ligante py-3NH₂ livre. Confrontado com a literatura³⁴ observamos os mesmos padrões nos deslocamentos químicos na substituição dos ligantes py-3NH₂ pelo solvente CH_3CN . Nesse experimento as substituições dos dois ligantes ocorreram em apenas 1 hora, quando comparado ao experimento da literatura³⁴, devido à maior intensidade da luz utilizada para irradiar a amostra.

Figura 55: Espectro de RMN ^1H da py-3NH₂ e do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)_2]^{2+}$ em $\text{CD}_3\text{CN-d}_3$ mediante fotólise contínua $\lambda_{\text{irr}} = 456 \text{ nm}$ por um período de 20 h.

O complexo 3 foi irradiado nas mesmas condições do íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^{2+}$ e o espectro de ^1H RMN é mostrado na Figura 56. Observa-se que os sinais aromáticos e alifáticos referentes ao ligante livre py-3NH-O visto em 1,65; 2,33; 7,26; 8,02; 8,25; 8,35 e 8,66 ppm foram observados no espectro após 1 hora de irradiação. Entre 1 e 20 horas de irradiação não foi notado mudanças no espectro. Nota-se que o sinal em 9,94 ppm referente ao H_{11} quando um íon cloreto está coordenado, não foi alterado durante o experimento, confirmando a não substituição do íon Cl^- por CH_3CN . No caso da substituição do ligante py-3NH-O e do íon Cl^- pela CH_3CN é esperado observar o mesmo espectro final dos experimentos de fotólise com o íon complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py-3NH}_2)]^{2+}$. Com essas evidências, pode-se concluir que o ligante py-3NH-O é labilizado como observado para o ligante py-3NH₂ e o complexo final formado foi o $[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.

Figura 56: Espectro de RMN 1H da py-3NH-O e do complexo em CD_3CN-d_3 mediante fotólise contínua $\lambda_{irr} = 456$ nm por um período de 20 h.

4.15 Síntese e caracterização do polímero

O complexo 6 (metalomonômero) possui em sua estrutura os três ligantes derivados da phen-5NH₂. Dois desses ligantes foram funcionalizados com uma cadeia do ácido graxo oleico. O outro ligante foi funcionalizado com o norborneno. O norborneno possui uma olefina que é passível de polimerização. Desta maneira foi possível realizar a síntese de polímeros via ROMP contendo o complexo 6 ligado a cadeia polimérica. Os polímeros foram sintetizados em um balão de 10 ml. Foi adicionados em 3 ml de clorofórmio degaseado com argônio 50 mg (530 μmol) de norborneno, 1,7 mg (1,06 μmol) do complexo 6 e 0,1 mg (0,117 μmol) de catalisador. A reação foi deixada por 1 hora sem agitação a 25 °C. A solução aumentou a viscosidade conforme o tempo passou e após 1 hora foi adicionado 5 ml de metanol para precipitar o polímero. Foi observado que o polímero tem a cor do metalomonômero em solução. Para retirar o complexo que não foi ligado à cadeia durante a reação, o polímero foi solubilizado em clorofórmio e novamente precipitado com metanol. Esse procedimento foi realizado três vezes para que todo metalomonômero preso entre as cadeias do polímero fosse retirado. Para se obter um filme do polímero, foi colocado em um molde de teflon, o polímero solubilizado em clorofórmio que após a evaporação do solvente obteve-se o filme. A coloração do filme mostrado na foto do Figura 57 é devido ao íon complexo ligado a cadeia de polinorborneno.

Síntese do copolímero

Figura 57: Mecanismo de polimerização do complexo 6.

Para analisar o polímero obtido, foram realizados espectros eletrônicos no estado sólido e em solução de clorofórmio. Na Figura 58 observa-se os espectros de absorção do metalomonero, do metalomonero ligado a cadeia de polinorborneno no estado sólido e em solução, do íon complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ e do polinorborneno. As bandas no visível em 420 e 452 nm referentes ao metalomonero foram mantidas no polímero. Essas bandas foram observadas ao realizar o espectro eletrônico no estado sólido e em solução. O polinorborneno não apresenta bandas no visível. Desta forma pode-se confirmar a presença do metalomonero junto à cadeia polimérica.

Figura 58: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do íon complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ e do complexo 6 em solução de CHCl_3 e ligado à cadeia de polinorborneno no estado sólido.

A Figura 59 mostra os espectro de emissão do metalomonero, do metalomonero ligado a cadeia de polinorborneno e do polinorborneno. Observa-se que a emissão característica do metalomonero quando excitado em 450 nm, foi mantida no polímero formado. O espectro de emissão do polímero foi obtido no estado sólido. Não é observado emissão para o polinorborneno.

Figura 59: Espectro de emissão do complexo 6 em solução de CHCl_3 e ligado à cadeia de polinorborneno no estado sólido.

No copolímero obtido é observada estabilidade térmica até 250 °C. Comparado ao poliNBE, com estabilidade próxima a 400 °C, o complexo possa estar servindo como um sensibilizador. Observe-se na Figura 60 no DTG o pico de maior degradação em 453 °C para o poliNBE/Complexo mantendo-se com o mesmo perfil do poliNBE.

Na análise de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) em clorofórmio do poliNBE/ $[\text{Ru}(\text{phen}-5\text{NH}-\text{NBE})(\text{phen}-5\text{NH}-\text{O})_2]^{+2}$ na razão 500/1, obteve-se $M_w = 3,7 \times 10^5$ g/mol e $\text{IPD} = 2,3 \pm 0,2$. Esses valores de M_w e IPD são observados para o polinorborneno sintetizado utilizando o catalizador de Grubbs 2° geração⁵⁸. O polímero obtido manteve as características físicas do polinorborneno acrescentado das características luminescentes do metalomonero.

Figura 60: TGA e DTG do poliNBE e do poliNBE/ $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-NBE})(\text{phen-5NH-O})_2]^{+2}$.

O filme do polímero visto na Figura 61 foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A composição de $[\text{NBE}]_{500}[\text{metalomonero}]_1$ não apresentou poros na estrutura do polímero.

Figura 61: MEV (a) poliNBE b) poliNBE/ $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-NBE})(\text{phen-5NH-O})_2]^{+2}$

Foi realizado um estudo por ^1H RMN com o íon complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-NBE})(\text{phen-5NH-O})_2]^{+2}$ em solução de diclorometano sem a adição de norborneno, mostado na

Figura 62. Nesse estudo foram adicionados ao tubo de ressonância 700 μl de diclorometano- d_2 e 10 mg (6,1 μmol) do complexo 1. Como catalisador para a reação de polimerização foi utilizado o catalisador de Grubbs 2 $^\circ$ geração (1,1 μmol). Três espectros de hidrogênios foram obtidos em tempos de 0, 10 e 30 minutos. No tempo zero o espectro foi realizado sem a adição do catalisador. Observou-se na região de 6,0 a 6,4 ppm os sinais referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos olefinicos do norborneno. Após a adição do catalisador no meio foi observado no tempo de 10 min de reação que todos os sinais dos hidrogênios olefinicos do norborneno desapareceram. Um novo sinal é observado em 5,38 ppm referente aos hidrogênios da olefina aberta. Com 30 minutos de reação não foram observada mudanças adicionais. Um polímero na solução e precipitado com metanol. Esse polímero após secar não foi solúvel em água, clorofórmio e diclorometano.

Figura 62: Espectros de ^1H RMN em diclorometano- d_2 : a) íon complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-NBE})(\text{phen-5NH-O})_2]^{+2}$ b) íon complexo $[\text{Ru}(\text{phen-5NH-NBE})(\text{phen-5NH-O})_2]^{+2}$ após 10 minutos de reação com o catalisador Grubbs 2 $^\circ$ G.

Conclusão

As sínteses dos novos ligantes e complexos foram realizadas com sucesso. A troca do ácido graxo oleico comercial (18:1) pelo ácido graxo proveniente do óleo de girassol (18:2) nos complexos, não alterou as características eletrônicas do metal. Esse fato é observado com valores das bandas do espectro eletrônico e nos processos redox da voltametria que permanecerem os mesmos. Independente da posição da amida nos ligantes py-3NH-O por py-4NH-G o impedimento estérico da cadeia de ácido graxo não permitiu que dois ligantes fossem coordenados ao metal. Na síntese do complexo 3 com o ligante py-3NH₂, no qual não possui o ácido graxo, ocorre a troca do íon Cl⁻ pela piridina mostrando que o impedimento estérico da cadeia é o motivo da coordenação de apenas um ligante py-3NH-O, py-3NH-G ou py-4NH-G. Na fotólise dos complexos 1, 2 e 3 os ligantes foram substituídos pelo solvente, formando-se o íon complexo [RuCl(bpy)₂(CH₃CN)]⁺. Com o complexo 4 após a fotólise dois ligantes foram descoordenados para formar o íon complexo [Ru(bpy)₂(CH₃CN₂)]²⁺. Notou-se que os íons cloretos permanecem na esfera de coordenação mesmo após 20 horas de irradiação em 456 nm.

Os complexos 5 e 6 apresentaram características similares ao íon complexo [Ru(phen)₃]²⁺ com a capacidade de formar polímeros. A emissão dos complexos quando excitados na região da banda em 450 nm foi observada em 579 nm. O polímero reteve as mesmas características do complexo 6 tanto no espectro eletrônico quanto de emissão. Nos testes de polimerização, notou-se que a olefina do complexo 6 é capaz de formar polímeros ligado a uma cadeia de polinorborneno. O polímero formado pelo metalomonômero sem a presença de norborneno não foi solúvel em clorofórmio. Quando a polimerização do metalomonômero foi acompanhada por ¹H RMN observou-se que o polímero é formado.

A presença do ácido graxo nos ligantes piridínicos não alterou as características eletrônicas dos complexos quando comparado com os complexos similares estudados na literatura. A presença dos grupos graxos pode propiciar a inserção em meios orgânicos, além de inserções em direção ao desenvolvimento de complexos alternativos de captação e uso de energia solar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOUSA, S. F.; PATROCINIO, A. O. T. Coordination chemistry and solar fuel production. **Química Nova**, v. 37, p. 886-895, 2014.
2. Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: O brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, p. 757-767, 2009.
3. Ingles, S. D.; Lima, F. C. A.; Camilo, M. R.; Daniel, J. F. S.; Santos, E. D. A.; Lima-Neto, B. S.; Carlos, R. M. Tuning of Photochemical and Photophysical Properties of $[Ru^{II}(2,2'\text{-bipyridine})_2L_x]$ Complexes using Nonchromophoric Ligand Variations. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 157-168, 2010.
4. Ho, C. L.; Wong W. Y. Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 2469-2502, 2011.
5. Argazzi, R.; Iha, N. Y. M.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A. Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 1299-1316, 2004.
6. Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 248, p. 1343-1361, 2004.
7. Rodrigues, G.J.; Pereira, A. C.; Moraes, T.F.; Wang, C. C.; Silva, R. S.; Bendhack, L. M. Pharmacological Characterization of the Vasodilating Effect Induced by the Ruthenium Complex $cis\text{-}[Ru(NO)(NO_2)(bpy)_2](PF_6)_2$. **Journal of Cardiovascular Pharmacology**. v. 65, p. 168-175, 2015.
8. Bonaventura D.; Lima, R. G.; Vercesi, J. A.; Silva, S. R.; Bendhack, L. M. Comparison of the mechanisms underlying the relaxation induced by two nitric oxide donors : Sodium nitroprusside and a new ruthenium complex. **Vascular Pharmacology**. v. 46, p. 215-222, 2007.
9. Pereira, A. C.; Paulo, M.; Araújo, A. V.; Rodrigues, G. J.; Bendhack, L. M. Nitric oxide synthesis and biological functions of nitric oxide released from ruthenium compounds Nitric oxide synthesis and biological functions of nitric oxide released from ruthenium compounds. **The Brazilian Journal of Medical and Biological Research**. v. 44, p. 947-957, 2011.
10. Saito, T. Inorganic Chemistry. **Iwanami Publishing Company**. 1.ed. Kanagawa University, 2004. 189 p.
11. Paris, J.P.; Brandt, W. W. Charge transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate. **Journal of the American Chemical Society**. v. 81, p. 5001-5002, 1959.
12. Bolton, E.; Richter, M. M. Chemiluminescence of Tris-2,2'-(bipyridyl)ruthenium (II) : A glowing experience. **Journal of Chemical Education**. v. 78, p. 47-48, 2001.
13. White, H. S.; Bard, A. J. Electrogenated chemiluminescence. 41. Electrogenated chemiluminescence and chemiluminescence of the $Ru(2,2'\text{-bipy})_3^{2+}$ -S2O8²⁻ system in acetonitrile-water solutions. **Journal American Chemical Society**. v. 104, p. 6891-6895, 1982.
14. Banerjee, P. K. Skin cosmetics. **Indian Journal of Dermatology**. v. 33, p. 9-12, 1988.
15. Stevens, C. V.; Roland, V. Renewable Bioresources: Scope and Modification for

- Non-Food Application. **Wiley**. 1.ed. London, 1988. 310 p.
16. Zaliha, O.; Chong, C. L.; Cheow, C. S.; Norizzah, A. R.; Kellens, M. J. Crystallization properties of palm oil by dry fractionation. **Food Chemistry**. v. 86, p. 245-250, 2004.
 17. Fernandes, H.; Filho, R. S.; Sá, J. L. S. Bio-based plant oil polymers from ROMP of norbornene modified with triglyceride from crude red palm olein. **Royal Society of Chemistry Advances**. v. 6, p. 75104-75110, 2016.
 18. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 84, p. 85-277, 1988.
 19. Dragutan, V.; Demonceau, A.; Dragutan, I.; Finkelshtein, E. Sh. Greem Metathesis Chemistry. **Springer**. 1.ed. Romania, 2008. 423 p.
 20. Otera, J. Transesterification. **Chemical Reviews**. v. 93, p. 1449-1470, 1993.
 21. Montalbetti, C. A. G. N.; Falque, V. Amide bond formation and peptide coupling. **Tetrahedron**. v. 61, p. 10827-10852, 2005.
 22. Ivin, K. J.; Mol, J. C. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. **Academic press**. 1.ed. California, 1997. 461 p.
 23. Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie**. v. 45, p. 3740-3747, 2006.
 24. Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie**. v. 45, p. 3760-3765, 2006.
 25. Grubbs, R. H. Olefin metathesis. **Tetrahedron**. v. 60, p. 7117-7140, 2004.
 26. Chauvin, P. J. H. Y. Catalise de Transformation des Oléfines by les Complexes du Tungstène. II. Télomérisation of Oléfines Cycliques em Presence d'oléfines Acycliques. Die. **Makromolekulare Chemie**. v. 141, p. 161-176, 1971.
 27. Carvalho, V. P.; Ferraz, C. P.; Sá, J. L. S.; Lima-Neto, B. S. ROMP como um Método Versátil para a Obtenção de Materiais Poliméricos Diferenciados. **Química Nova**. v. 35, p. 791-801, 2012.
 28. Osaki, M.; Batalha, M. O. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio. **XLVI Congresso Sociedade Brasileira de Economia Adiministração e Sociologia Rural**. Rio Branco-Acre; 2008.
 29. Pirin, L.; et. al. Boletim Eletrônico 159: Conjuntura Agrícola. **Deser**. Curitiba, 2007.
 30. Espinosa, L. M.; Meier, M. A. R. Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science. **European Polymer Journal**. v. 47, p. 837-852, 2011.
 31. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**. v. 30, p. 667-676, 2007.
 32. Sharma, V.; Kundu, P. P. Condensation Polymers from Natural Oils. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 1199-1215, 2008.
 33. Faiz, J.; Philippopoulos, A. I.; Kontos, A. G.; Falaras, P.; Pikramenou Z. Functional Supramolecular Ruthenium Cyclodextrin Dyes for Nanocrystalline Solar Cells. **Advanced Functional Materials**. v. 17, p. 54-58, 2007.
 34. Inglez, S. D. Propriedades Fotoquímicas e Fotofísicas, e Investigação Teórica de um Novo Monômero-Complexo de Ru(II)-Bipiridina. **Tese, Instituto de química**

- de São Carlos**, 2008.
35. Santos, E. D. A. Desenvolvimento de Monômeros-Ligante de Olefinas Cíclicas para Obtenção de Complexos Piridínicos de Rutênio e suas Polimerizações via Metátese. **Tese, Instituto de química de São Carlos**, 2013.
 36. Castro, M. P. Desenvolvimento de Materiais Híbridos Oriundos de Óleos Vegetais, Olefinas Cíclicas e Centros de Rutênio. **Dissertação, Instituto de química de São Carlos**, 2012.
 37. Geris, R.; Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química. **Química Nova**. v. 30, p. 1369-1373, 2007.
 38. Smith, M. B. Reaction March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. Reaction Schotten-Baumann. **Wiley**. 7.ed. Danvers, 2007. 2357 p.
 39. Patchornik, G.; Namboothiri, I. N. N.; Nair, D. K.; Wachtel, E.; Persky, R. Tethered Non-Ionic Micelles: A Matrix for Enhanced Solubilization of Lipophilic Compounds. **Soft Matter**. v. 8, p. 32, 2012.
 40. Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.; Mixed Phosphine 2, 2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. **Inorganic Chemistry**. v. 17, p. 3334-3341, 1978.
 41. Matsuda, F.; Itoh, S.; Hattori, N.; Yanagiya, M.; Matsumoto, T. A SIMPLE METHOD FOR SYNTHESIS OF AMIDES AND PEPTIDES THROUGH ACYL CHLORIDES. A RAPID SYNTHESIS OF THYROTROPIN RELEASING HORMONE. **Tetrahedron**. v. 41. p. 3625-3631, 1985.
 42. Cvetovich, R. J.; Dimichele L. Communications to the Editor Formation of Acrylanilides , Acrylamides , and Amides Directly from Carboxylic Acids Using Thionyl Chloride in Dimethylacetamide in the Absence of Bases Abstract: **Organic Process Research** Desenvolvement. v. 10, p. 944-946, 2006.
 43. Burwell, D. A.; Thompson, M. E. Synthesis of Layered Zr(O3PCH2CH2COCl)2 from Zr(O3PCH2CH2COOH)2. **Chemistry of Material** . v. 2, p. 14-17, 1991.
 44. Burwell, D. A.; Thompson, M. E. Synthesis of Amide- and Ester-Functionalized Zirconium Phosphonates. **Chemistry of Material**. v. 3, p. 730-737, 1991.
 45. Barison, A.; Silva, C. W. P.; Campos, F. R.; Simonelli, F.; Lenz, C. A.; Ferreira, A. G. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through 1H NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance Chemistry**. v. 48, p. 642-650, 2010.
 46. Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. **Wiley**. 7.ed. New York, 1998. 502 p.
 47. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. Introduction to Spectroscopy. **Thomson learnig**. 3.ed. Washington, 2001. 579 p.
 48. Smith, R. C. Infrared Spectra of Substituted 1,10-phenanthrolines. **Retrospective Theses and Dissertations**. Iowa State University, 1961. 291 p.
 49. Smith, N. A.; Zhang, P.; Salassa, L.; Habtemariam, A.; Sadler, P. J. Inorganica Chimica Acta Synthesis , Characterisation and Dynamic Behavior of Photoactive Bipyridyl Ruthenium(II)-Nicotinamide Complexes. **Inorganica Chimica Acta**. v. 454, p. 240-246, 2017.
 50. Hage, R.; Prins, R.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Vos, J. G. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Bis(2,2'-bipyridyl) Ruthenium Compounds of

- some Pyridyl-1,2,4-triazoles. **Journal chemical Society - Dalton Transactions**. v.8, p.1389-1395, 1987.
51. Iranmanesh, H.; Bhadbhade, M.; Haas, N. D.; Luis, E. T.; Yan, H.; Yang, J.; Beves, J. E. Badly behaving bipyridine: The Surprising Bipyridine Towards Iron (II) and Ruthenium (II) Ions. **Supramolecular Chemistry**. v. 27, p. 854-864, 2015.
 52. ALBERT, A.; GOLDACRE, R.; Phillips, J. The Strength of Heterocyclic Bases. **Journal of the Chemical Society**. v. 0, p. 2240-2249, 1948.
 53. Fergusson, J. E.; Harris, G. M. A Spectral Study of Bis-2,2'-bipyridyl Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. **Journal of Chemical Society A: Inorganic, Physical, and Theoretical Chemistry**. v. 0, p. 1293-1296, 1966.
 54. Turro, N. J. Modern Molecular Photochemistry. **University Science Books**. 1.ed. California, 1991. 640 p.
 55. Juris, A.; Campagna, S.; Balzani, V.; Gremaud, G.; Zelewskyld, A. Von. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Electrochemical Behavior of Tris-Heteroleptic Ruthenium(II) Polypyridine Complexes. **Inorganic Chemistry**. v. 27, p. 3652-3655, 1988.
 56. Rillema, D. P.; Allen, G.; Meyer, T. J.; Conrad, D. Redox Properties of Ruthenium (II) tris Chelate Complexes Containing the Ligands 2,2'-bipyrazine, 2,2'-bipyridine, and 2,2'-bipyrimidine. **Inorganic chemistry**. v. 22, p. 1617-1622, 1983.
 57. Yang, X.; Janiak, C.; Drepper, F.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Klu, P. Heteroleptic 5,5'-Disubstituted-2,2'-bipyridine Complexes of Ruthenium(II): Spectral, Electrochemical, and Structural Investigations. **Inorganica Chimica Acta**. v.318, p. 103-116, 2001.
 58. Benjamin, K. K.; Fedorov, A.; Grubbs, R. H. Cis-selective Ring-Opening Metathesis Polymerization with Ruthenium Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**. v. 134, p.2040-2043, 2012.