# Universidade de São Paulo Instituto de Química de São Carlos

# Coordenação a centros de rutênio e polimerização via

# metátese de um novo monômero-ligante do tipo

# norborneno-piridina

# Daniele Marcondes Ferreira

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto

São Carlos, Janeiro 2012

Dedico este trabalho aos meus pais e às minhas irmãs que não mediram esforços, apoio e incentivo para que esse trabalho se concretizasse e a todos os familiares que apesar da distância nunca deixaram de me apoiar. O homem não morre quando deixa de viver, mas sim, quando deixa amar

Charlie Chaplin.

Ninguém é tão sábio que nada tenha para aprender, nem tão tolo que nada tenha pra ensinar.

**Blaise Pascal** 

"Combati o bom combate, terminei a corrida, guardei a fé " (2 Tm 4:1-7)

### Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e a oportunidade de poder alcançar os objetivos.

Ao professor Benedito dos Santos Lima Neto pela orientação, amizade e pela paciência para transmitir o conhecimento.

A professora Rose Maria Carlos pela orientação e apoio durante este trabalho.

Aos professores Daniel Rodrigues e Douglas Wagner Franco pela amizade e pelas discussões científicas.

Aos amigos do nosso laboratório em especial à Evania pela ajuda e orientação e pela grande paciência que teve comigo no inicio e ao longo desses dois anos, à Camila, Zé, Larissa, Magão (obrigada pelo catalisador!), Tiaguinho por nos fazer rir muitas vezes, Henrique, Marcela, Laís, Ricardo (baianinho) e o IC Guilherme.

Aos amigos do laboratório de Química Inorgânica e Analítica e aos amigos do Laboratório da Química da Aguardente pela amizade e muitas vezes pelas pausas para discussões científicas.

Ao Thiago Abrahão pela amizade e que por muitas vezes nos auxiliou nos experimentos e não mediu esforços para que o andamento de nossos experimentos e do laboratório ocorresse tudo bem.

À Veroneide, Gislei, Claudia pela amizade e por sempre estar à disposição para nos ajudar.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

Em especial ao André Lima meu amigo, companheiro e namorado que teve a paciência e compreensão nos momentos de ausência, de tensão quando as coisas não davam certo e pelo incentivo que me deu durante todo o tempo.

E a todos que ajudaram direta e indiretamente para que esse trabalho se concretizasse.

### Sumário

1 Introdução	13
1.1 Alguns aspectos sobre complexos de metais de transição estruturalmente organizad como metalo-monômeros ou metalo-polímeros	10s 13
1.2 Alguns aspectos sobre a metátese de olefinas	19
2 Proposta de trabalho e Justificativa	21
3 Objetivos	26
4 Parte Experimental	27
4.1 Materiais e Métodos	27
4.1.1 Síntese do (3amdpy) <sub>2</sub> NBE	27
4.1.2 Síntese do cis-[RuCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O <sup>41</sup>	28
4.1.3 Síntese de $cis$ -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2.</sub> 2H <sub>2</sub> O	28
4.1.4 Síntese do polímero de monômero-ligante	29
4.2 Instrumentação	29
5 Resultados e Discussão	33
5.1 Obtenção do monômero-ligante (3amdpy)2NBE	33
5.1.2 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho	34
5.1.3 Caracterização por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C	37
5.2 Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	40
5.2.1 Caracterização do complexo por espectroscopia na região do infravermelho	42
5.2.2 Caracterização do complexo por ressonância magnética nuclear	44
5.2.3 Caracterização do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> por espectromet de massas ESI-MS/MS.	ria 47
5.2.4 Caracterização do complexo por espectrofotometria de absorção na região do UV-V	′is. 48
5.2.5 Caracterização do complexo por voltametria cíclica	54
5.2.6 Comportamento Fotoquímico e Investigação das Propriedades Luminescentes do comple cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	exo 61
5.3 Caracterização do polímero do monômero ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE	67
6 Considerações finais	71
7 Referências	74

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Atribuições dos sinais no espectro de RMN de <sup>1</sup> H em acordo com a estrutura do
monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE
Tabela 2 - Atribuições dos sinais do espectro de RMN de <sup>13</sup> C em acordo com a estrutura do
monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE40
Tabela 3 - Atribuições das bandas do espectro de infravermelho do complexo cis-
$[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_243$
Tabela 4 - Atribuições dos sinais do espectro de RMN de <sup>1</sup> H em acordo com a estrutura do
íon complexo $cis$ -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup>
Tabela 5 - Atribuições dos sinais do espectro de RMN de <sup>13</sup> C em acordo com a estrutura do
íon complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup>
Tabela 6 - Comportamento cinético por 3 horas do íon complexo cis-
[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup> em diferentes solventes e a relação da absorbância pelo tempo
em 450 nm
Tabela 7 – Valores de bandas de absorção e de absortividades molares para os complexos de
Ru(II) em CH <sub>3</sub> CN
<b>Tabela 8 -</b> Potenciais redox para os complexos polipiridinicos de rutênio55
Tabela 9 - Voltamogramas do complexo cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em diferentes
solventes a 100 mV/s; TA
Tabela 10 - Valores de potenciais dos voltamogramas cíclicos do metalo-monômero em
diferentes solventes
Tabela 11 - Correlações entre os valores de potenciais (E <sub>a</sub> , E <sub>c</sub> e E <sub>1/2</sub> ) do complexo cis-
[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> com os parâmetros empíricos característicos dos solventes.
<b>Tabela 12</b> - Espectros eletrônicos obtidos nas fotólises com $\lambda_{irr} = 480$ nm por uma hora a TA.
Tabela 13 - Dependência da concentração na intensidade de emissão do íon complexo
$[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+} de acordo com cada solvente estudado; \lambda_{exc} = 450 nm63$
Tabela 14 - Rendimento em massa do polímero obtido partindo de 1g de monômero com
catalisador de Grubbs 2ª geração, em DMF68

## Lista de Figuras

Figura 1 - Representação de um processo de transferência de elétrons em um fio molecular
entre dois centros metálicos. O processo de transferência de elétrons ocorre ao longo do fio
molecular, ponte- $\pi$ , que está colocado entre o doador D, que tem a função de absorver a luz
visível, e o receptor de elétrons R14
Figura 2 - Modelos de sínteses para formação de metalo-polímeros15
Figura 3 - Metalo-monômero <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 16
Figura 4 - Monômero ligante (3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE17
Figura 5 - Esquema do diagrama de energia do estado excitado do complexo cis-
$[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2oxaNBE)]^{2+}$ e <i>cis</i> - $[Ru(bpy)_2(3amnpy)_2]^{2+}$ . <sup>21</sup>
Figura 6 - Ilustração de metátese entre duas olefinas genéricas19
Figura 7 - Mecanismo de reação de metátese ilustrado para polimerização de uma olefina
cíclica via ROMP
Figura 8 - Bi funcionalidade do monômero22
Figura 9 - Seqüência de reações para obtenção do metalo-monômero a partir do derivado de
(3-amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE
Figura 10 - Seqüência de reações para obtenção do metalo-monômero a partir do derivado de
NBE
Figura 11 - Comparação das conformações dos monômeros ligantes (3amdpy) <sub>2</sub> NBE e
(3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE
Figura 12 - Ilustração de metalo-polímero a partir do derivado de norborneno25
Figura 13 - Esquema de síntese do monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE33
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho dos compostos (a) monômero precursor e
(b) monômero-ligante, em pastilhas de KBr
Figura 15 - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE em DMSO-d <sub>6</sub> ,
TA
Figura 16 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C do monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE em DMSO-d <sub>6</sub> ,
TA
Figura 17 - Esquema de reações para obtenção do complexo cis-
$[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_2 \ realizada \ em \ uma \ única \ etapa \ mediante \ refluxo \ por \ 6h41$
Figura 18 - Espectro de infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ,
em pastilha de KBr

<b>Figura 19 -</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H do íon complexo $cis$ -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup> em
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> , TA
Figura 20 - Espectro de RMN de ${}^{13}$ C do íon complexo $cis$ -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup>
obtido em DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> 46
<b>Figura 21</b> - Espectro de massas do composto <i>cis</i> -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 47
Figura 22 - Espectros eletrônicos do monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE, e do íon complexos
$cis$ -[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup> em CH <sub>3</sub> CN, $e \ do \ complexo \ precursor \ cis$ -[RuCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ] em
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 49
<b>Figura 23 -</b> Espectros eletrônicos das espécies iônicas <i>cis</i> -[Ru (bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE)] <sup>2+</sup> ,
cis-[Ru (bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup> , [Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> em solução de CH <sub>3</sub> CN
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos a 100 mV/s de: a) [RuCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]; b) <i>cis</i> -
$[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2oxaNBE)](PF_6)_2 e c) cis-[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_2 em CH_3CN.$
$([Ru] = 1 \text{ mmol } L^{-1}, 25,0 ^{\circ}\text{C } e 0,1 \text{ mol } L^{-1} \text{ de } TBAPF_655$
Figura 25 - Correlação entre a potencial redox $(E_{1/2})$ e a energia da absorção máxima de
MLCT de menor energia dos complexos $cis$ -[RuCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ], $cis$ -
$[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2 oxaNBE)](PF_6)_2, \qquad cis-[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2 NBE)](PF_6)_2, \qquad cis-(Ru(bpy)_2 ((3amdpy)_2 NBE))](PF_6)_2, \qquad cis-(Ru(bpy)_2 ((3amdpy)_2 $
$[Ru(bpy)_2(3amnpy)_2](PF_6)_2 e [Ru(bpy)_3]^{2+}$
<b>Figura 26 -</b> Espectro de absorção, emissão e excitação (a) do íon complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e (b)
do íon complexo $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$ , $\lambda_{exc} = 436$ nm
<b>Figura 27 -</b> Espectro de emissão do ligante $(3 \text{ amdpy})_2 \text{NBE}$ , $\lambda = 350 \text{ nm}$
Figura 28 - Espectro de emissão do complexo [Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup> no filme
PMMA
Figura 29 - Filme PMMA com [Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup> 66
<b>Figura 30</b> - Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em D <sub>2</sub> O do polímero de (3amdpy) <sub>2</sub> NBE67
Figura 31 - Espectro de infravermelho do monômero-ligante e do polímero obtido via
ROMP
Figura 32 - Polímero Poli-(3amdpy) <sub>2</sub> NBE69
<b>Figura 33 -</b> Espectro do ponto de fusão do polímero e do monômero-ligante (3amdpy) <sub>2</sub> NBE.

# SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Abs: Absorbância
EM: Emissão
Exc: Excitação
I <sub>0</sub> : intensidade da luz incidente
IL: Intra-ligante
IV: Infravermelho
HPLC: Cromatografia liquida de alto desempenho
LUMO: Orbital ocupado de menor energia
MLCT: Transferência de carga do metal para o ligante
<b>MV<sup>2+</sup>:</b> Íon metil viologênio
NBE: Norborneno
oxaNBE:Oxanorborneno
PMMA: Polimetilmetacrilato
<b>py:</b> Piridina
RMN: Ressonância Magnética Nuclear
<b>ROMP:</b> Ring opening metathesis polymerization
<b>t:</b> tempo
TLC: Cromatografia em camada fina
UV-vis: região do ultravioleta-visível
VC: Voltametria cíclica

## Lista de estruturas e abreviaturas

Abreviatura	Ligante	Estrutura
3amnpy	3-amino-piridina	NH2
anidrido oxaNBE	<i>exo</i> -7-oxabiciclo[2.2.1]hept- 5-eno-2,3-dicarboxílico	
NBE(COCl) <sub>2</sub>	<i>trans</i> -5-norborneno-2,3- dicarbonilcloreto	CI
(3amdpy) <sub>2</sub> NBE	<i>bis</i> (3- amidapiridina)norborneno	
(3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE	<i>bis</i> (3- amidapiridinaoxanorborneno)	
bpy	2,2'-bipiridina	
DMSO	Dimetilssulfóxido	О :S'/////СН <sub>3</sub> СН <sub>3</sub>
(NH <sub>4</sub> )PF <sub>6</sub>	hexafluorofosfato de amônia	F F F F F F F
CH <sub>3</sub> CN	acetonitrila	H₃C <b>───C</b> ══ <sup>™</sup>

TBAPF <sub>6</sub>	hexafluorfosfato de tetrabutilamônia	N <sup>#</sup> F I F F I F F I F
DMF	dimetilformamida	H <sub>3</sub> C N CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
EtOH	etanol	ОН
MeOH	metanol	H₃COH
SOCl <sub>2</sub>	Cloreto de tionila	

#### Resumo

O monômero-ligante  $(3 \text{ amdpy})_2 \text{NBE}$  foi sintetizado e caracterizado por análise elementar (CHN), infravermelho e RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C), tratando-se de um novo ligante quelante que apresenta duas piridinas conectadas ao monômero norborneno via grupos amidas. Esse monômero-ligante foi ligado a um centro de Ru(II)-polipiridínico e o complexo resultante foi caracterizado por análise elementar (CHN), infravermelho, RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) e espectrometria de massa como sendo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

O espectro eletrônico do novo complexo apresentou absorção no visível em 460 e 480 nm. Essa bandas são típicas de MLCT com valores de  $\varepsilon$  na ordem de 10<sup>4</sup> L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. O voltamograma cíclico em CH<sub>3</sub>CN apresentou um processo redox com potencial de meia-onda de 0,89 V *vs* Ag/AgCl que é de 60 unidades mais positivo do que o complexo precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>].

O novo metalo-monômero foi submetido à irradiação a  $\lambda = 480$  nm, demonstrando ser fotoquimicamente inerte em DMSO, CH<sub>3</sub>CN, acetona e DMF.

A emissão do complexo obtido variou em função do solvente e apresentou maior intensidade de emissão em acetonitrila ( $\lambda_{em}$ = 720 nm). A variação do solvente não levou ao deslocamento do máximo de emissão do complexo.

O monômero-ligante foi polimerizado via metátese catalisada por catalisador de Grubbs, com 23% de rendimento a 50 °C por 5 min. O polímero foi caracterizado por IV e RMN de <sup>1</sup>H. Foi solúvel em água e apresentou um ponto de fusão de 288°C.

#### Abstract

The monomer-ligand  $(3amdpy)_2NBE$  was synthesized and characterized by elemental analysis (CHN), infrared and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) as a new chelate ligand that features two pyridines connected to the monomer norbornene via amide groups. This monomer-ligand was coordinated to a Ru(II)-polypyridinic center and the resulting complex como sendo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> was characterized by elemental analysis (CHN), IR, NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) and mass spectrometry.

The electronic spectrum of the new complex showed absorptions in the visible with bands at 460 and 480 nm. These bands are typical of MLCT with  $\varepsilon$  values in the order of magnitude of 10<sup>4</sup> L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. The cyclic voltammetry in CH<sub>3</sub>CN showed a redox process with half-wave potential of 0,89 V *vs* Ag/AgCl which is *ca*. 60 units higher than the half-wave potential for the *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] precursor complex.

The new complex was photochemically inert when irradiated at 480 nm either in DMSO, CH<sub>3</sub>CN, acetone or DMF.

The emission of the complex depends on the solvent and presented large emission intensity in acetonitrile ( $\lambda_{em} = 720$  nm). The variation of the solvent does not shift the emission maximum.

Ring opening metathesis polymerization of the monomer-ligand (3amdpy)<sub>2</sub>NBE was carried out at 50 °C for 5 min with 23% of yield using Grubbs type catalyst. The resulting polymer was characterized by IR and NMR-<sup>1</sup>H. It was water-soluble and showed a melting point of 288 C.

#### 1 Introdução

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

A presença de metais de transição em macromoléculas pode ser benéfica em muitas aplicações práticas de reatividade química, eletroquímica e fotoquímica. Isso se deve à versatilidade desses metais por apresentarem orbitais atômicos d na camada de valência, que podem atuar como doadores ou receptores de elétrons quando coordenados a ligantes orgânicos e/ou inorgânicos.

Metalo-proteínas e metalo-enzimas são exemplos de como complexos metálicos podem atuar como materiais reativos ou promotores químicos em ambientes bem definidos<sup>1</sup>

A reatividade de macromoléculas sintéticas pode ser exemplificas pelos catalisadores suportados, sensores químicos, filmes luminescentes, fios moleculares ou dispositivos eletrônicos <sup>2, 3, 4</sup>.

Existe muito interesse em sistemas macromoleculares que contenham complexos metálicos, tal como metalo-polímeros. Entretanto, enquanto que as propriedades químicas e físicas do novo material resultante podem ser modificadas de forma localizada pela presença do metal de transição, as propriedades físicas do polímero em si devem ser mantidas<sup>5</sup>.

Em particular, fios moleculares possuem cadeias moleculares grandes e conjugadas, na qual uma rede de orbitais com simetria  $\pi$  fornece o caminho para o movimento dos elétrons<sup>6</sup>. A preparação de estruturas orgânicas com essa conjugação pode apresentar centenas de unidades monoméricas, tais como as obtidas com tiofenos, pirróis ou acetilenos<sup>7</sup>.

O desenvolvimento de moléculas complexas sensíveis a irradiações em comprimentos de onda definidos podem produzir estados excitados para o transporte de elétrons em reações fotoquímicas, dispositivos fotoelétricos, celas fotovoltaicas, sensores sensíveis a processos de transferência de elétrons e/ou transferência de energia<sup>8,9</sup>.

Combinando-se a fotoquímica inorgânica com polímeros condutores, é possível criar "fios moleculares que façam a conexão de cromóforos e supressores dentro de uma única rede molecular" <sup>10, 11</sup>. Assim, tem sido pesquisados polímeros com sistemas conjugados  $\pi$  contendo metais de transição de forma que forneçam o caminho para o movimento dos elétrons. Ao incidir luz em uma molécula doadora (D), elétrons excitados podem ser transferidos para uma molécula receptora (R) através da insaturação, chamada ponte  $\pi$ , como mostrada na Figura 1.



**Figura 1** - Representação de um processo de transferência de elétrons em um fio molecular entre dois centros metálicos. O processo de transferência de elétrons ocorre ao longo do fio molecular, ponte- $\pi$ , que está colocado entre o doador D, que tem a função de absorver a luz visível, e o receptor de elétrons R.

As propriedades dos polímeros são determinadas pela massa molecular e conformação geométrica <sup>12,13</sup>enquanto as características dos complexos metálicos são influenciadas por seu conjunto de ligantes <sup>13,14</sup>. Considerando esses aspectos, muitos pesquisadores têm explorado a síntese de complexos metálicos com macroligantes, os quais apresentam as características dos complexos metálicos e dos polímeros<sup>1-4</sup>. Um dos desafios na síntese dessas macromoléculas do tipo metalo-polímero é elaborar uma rota conveniente <sup>13,14,15</sup>.

A Figura 2 exemplifica duas formas de obtenção de um metalo-polímero: <sup>14</sup>

(a) O metal de transição, na forma de sal, por exemplo,  $(MX_n)$ , é coordenado a sítios ligantes de polímeros previamente sintetizados, formando um complexo metálico.

b) O complexo metálico contém iniciadores (I) que reagem com partes funcionais de monômeros-ligantes os quais serão posteriormente polimerizados.



Figura 2 - Modelos de sínteses para formação de metalo-polímeros.

A opção do preparo de ligantes funcionalizados, denominados de monômerosligantes, tem tido muito explorada dado às características do complexo metálico precursor<sup>16</sup>. Entretanto, os complexos resultantes do tipo metalo-monômeros devem ser viáveis como iniciadores para polimerização.

Complexos polipiridínicos de Ru (II) são cromóforos interessantes para serem incorporados em polímeros condutores. Os complexos polipiridínicos podem ser aplicados em materiais fotocondutivos, fotocatalisadores, materiais conversores da energia solar, sensores e blocos supramoleculares<sup>17</sup>.

O ligante 2,2'-bipiridina (2,2'-bpy), que é um típico exemplo de ligante coordenado ao íon metálico Ru (II), é uma molécula bidentada muito versátil, e a aplicação dos complexos resultantes tem sido demonstrada numa variedade de materiais poliméricos<sup>17</sup>.

Observando as propriedades do íon complexo  $[Ru(bpy)_3]^{+2} \, {}^{18,19}$ , nosso grupo sintetizou o metalo-monômero *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2oxaNBE)](PF_6)_2$  (Figura 3)  ${}^{20,21}$ . Este complexo mostrou propriedades similares às do complexo  $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ , tais como absorção e emissão na região do visível, longo tempo de vida (650 ns) e estado excitado eficientemente suprimido pelos íons  $MV^{2+}$  ou  $[RuCl(NH_3)_5]^{2+}$ . Considerando suas características químicas e físicas o complexo isolado abriu tendências para o desenvolvimento de ligantes que possibilitem novas aplicações para os complexos polipiridínicos<sup>22-24</sup>.



Figura 3 - Metalo-monômero *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Para tanto, o monômero-ligante foi obtido por incorporação de 3-aminopiridina no monômero 7-oxanorborneno-5,6-dicarboxílico, como ilustrado na Figura 4<sup>20</sup>. 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 (ring opening metathesis polymerization)<sup>25-32</sup>.



Figura 4 - Monômero ligante (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE.

Os estudo com o complexo do tipo metalo-monômero mostraram que os íons complexos homólogos *cis*-[Ru (bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup> e *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(3amnpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, onde 3amnpy é 3-aminopiridina, levam a diferentes fotoprocessos primários sobre irradiação dentro da banda de absorção de baixa energia.

O íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(3amnpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> perde 3amnpy mediante irradiação em 420 nm, enquanto que o íon *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup> mostra forte luminescência igual à do íon [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Isso evidencia a importância da substituição nas posições 3 dos anéis piridínicos pelos grupos amidas conectados ao bicíclico oxaNBE<sup>20</sup>.

A falta de reatividade fotoquímica do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup> foi explicada pelo efeito quelante imposto pela olefina bicíclica oxanorborneno, levando a uma diminuição da velocidade de decaimento não radiativo, com aumento da emissão e diminuição da reatividade fotoquímica. A introdução do grupo oxaNBE no ligante 3amnpy também propiciou o aumento de energia do estado <sup>3</sup>MC em relação ao estado <sup>3</sup>MLCT. A transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) se caracteriza por uma ligação  $\pi$  verificada nos compostos com ligantes insaturados e normalmente localiza-se na região do visível, d<sub>t2g</sub> $\rightarrow$  L $\pi$ \*. Então, quando a banda MLCT é irradiada, o sistema pode rapidamente decair para um estado de menor energia <sup>3</sup>MLCT aumentando a população do seu estado e, conseqüentemente, a sua emissão<sup>21</sup>.

O esquema de energia apresentado na Figura 5 ilustra a diferença entre as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup> e cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(3amnpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. O cruzamento intersistema pode rapidamente decair para um estado <sup>3</sup>MLCT que é fracamente emissivo e pode preferencialmente ir para o estado <sup>3</sup>MC. A transição centrada no metal (MC) é observada entre níveis de orbitais energéticos localizados no metal. As bandas são originadas pelo desdobramento das energias dos orbitais d (transição d $\rightarrow$  d), que num campo hexacoordenado podem ser designadas por t<sub>2g</sub> e e<sub>g</sub>.



**Figura 5** - Esquema do diagrama de energia do estado excitado do complexo *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2oxaNBE)]^{2+}$  e *cis*- $[Ru(bpy)_2(3amnpy)_2]^{2+}$ .<sup>21</sup>

Para ajudar na interpretação dos diferentes foto-processos nos dois complexos, foram considerados o caráter dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas e a natureza do estado excitado de menor energia desses complexos. Essa discussão deu suporte ao fato de que a foto física do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup> é proveniente do estado

MLCT, enquanto a fotoquímica do complexo e cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(3amnpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> é proveniente do estado MC <sup>20,21</sup>.

De posse das características encontradas, pode-se então planejar compostos combinando monômero e complexo para resultar polímeros contendo diiminas de Ru(II) que podem ser obtidos por ROMP<sup>25,32</sup>.

#### 1.2 Alguns aspectos sobre a metátese de olefinas

A palavra metátese é uma combinação das palavras gregas *meta* (troca) e *tithemi* (lugar). Enquanto em gramática trata-se da transposição de fonemas ou sílabas de um lugar para outro (ex: casa, saca), em química, refere-se à troca de átomos ou grupos entre duas moléculas <sup>25, 30, 31, 32, 33.</sup>

A Figura 6 mostra uma típica reação de metátese de olefinas. Duas olefinas reagem entre si dando origem a duas novas olefinas <sup>34, 35, 36</sup>.



Figura 6 - Ilustração de metátese entre duas olefinas genéricas.

A metátese de olefinas é uma reação funcional para fechar ou abrir um anel, ou polimerizar moléculas olefínicas através do rearranjo das duplas ligações.

A reação via ROMP possibilita a obtenção de polímeros com diferentes grupos funcionais a partir de olefinas cíclicas tensionadas com retenção da insaturação olefínica. A atividade catalítica e as condições da reação são determinadas pelo tipo do metal de transição,

sendo o catalisador um metalocarbeno (M=CHR), com os mais variados tipos de ligantes (oxo, haletos, fosfinas, aminas e outros)  $^{38}$ .

Nas sínteses de polímeros a partir de olefinas cíclicas, o processo inicia-se pela reação entre o complexo metalocarbeno e a olefina para a formação de um intermediário metalociclobutano. Esse intermediário tem sua ligação metal-carbono inicial rompida, recuperando o complexo metalcarbeno Figura 7<sup>36</sup>. Então, observa-se que o metal está sempre ligado a uma unidade monomérica. Na presença de mais um monômero, o mesmo processo volta a ocorrer, aumentando a cadeia polimérica. Isso continua a ocorrer até que todo o monômero seja consumido, dada a presença contínua do catalisador metalcarbeno em uma das extremidades do polímero (*living polimerization*).

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



**Figura 7** - Mecanismo de reação de metátese ilustrado para polimerização de uma olefina cíclica via ROMP.

Catalisadores formados por metais do Grupo da Platina, em particular o rutênio <sup>34,36,37</sup> têm apresentado reatividade e seletividade superiores aos catalisadores derivados de titânio, tungstênio e molibdênio. São tolerantes a muitos grupos funcionais caracterizados como bases duras. Isso amplia o número de substratos que podem ser usados, bem como a reatividade em solventes orgânicos <sup>25, 35, 36, 38.</sup> Catalisadores de Ru(II) têm demonstrado melhor estabilidade ao ar e umidade, como por exemplo os catalisadores de Grubbs 2ª e 3ª geração.

#### 2 Proposta de trabalho e Justificativa

Como comentado, a química de macromoléculas contendo compostos polipiridínicos de Ru(II) tem destaque devido à possibilidade em construir materiais funcionalizados tendo como modelo o íon complexo  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , o qual tem-se como modelo para construção de novos complexos e devido principalmente por este apresentar características como forte absorção na região do visível, alta estabilidade térmica, fotoquímica e redox<sup>18,19</sup>.

O presente trabalho faz parte de uma das linhas de pesquisa do grupo e visa o desenvolvimento de novos monômeros derivados de NBE com dupla funcionalidade. Para tanto, a estratégia de síntese consiste em unir olefinas cíclicas (NBE) capazes de serem polimerizadas via metátese (ROMP) e grupos ligantes N-piridínicos capazes de se coordenarem a metais de transição, como ilustrado na Figura 8.



Figura 8 - Bi funcionalidade do monômero



**Figura 9** - Seqüência de reações para obtenção do metalo-monômero a partir do derivado de (3-amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE.

Diante dos resultados satisfatórios na obtenção do complexo com o monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE e das propriedades fotofísicas apresentadas pelo complexo de Ru(II) contendo (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE, a proposta deste trabalho é obter um composto que possa apresentar características semelhantes a [Ru(bpy)<sub>2</sub>(3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE]<sup>2+</sup>, devido ao baixo rendimento (26% em média) para obtenção oxaNBE acilado (precursor de

(3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE) (Figura 9). Na nova proposta, o precursor na forma de cloreto de acila é obtido comercialmente. Isto pode ser considerado uma vantagem já que serão evitadas duas etapas de sínteses, conseqüentemente eliminando o uso do SOCl<sub>2</sub>. Espera-se assim, melhorar o rendimento de reação, além de se observar uma relação custo/beneficio favorável.

A estratégia é a obtenção do composto  $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$  que é oriundo de NBE acilado o qual já contém os cloretos de acila que é um monômero similar a oxaNBE acilado. De posse do novo monômero-ligante será realizada a síntese do metalo-monômero  $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$  a partir do complexo precursor *cis*- $[RuCl_2(2,2'-bpy)_2]$  (Figura 10).

Deve ser observada a diferença de que o monômero proposto possui um grupo metileno na posição 7, onde no monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE na posição 7 é ocupada por um átomo de oxigênio, a Figura 11 ilustra as diferenças apresentadas pelos monômeros-ligantes precursores de (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE e (3amdpy)<sub>2</sub>NBE.



**Figura 10 -** Seqüência de reações para obtenção do metalo-monômero a partir do derivado de NBE.



**Figura 11 -** Comparação das conformações dos monômeros ligantes (3amdpy)<sub>2</sub>NBE e (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE.

A reação de polimerização via ROMP com o novo monômero-ligante contendo unidades olefínicas pode ser facilitada pela maior tensão do sistema bicíclico, em relação ao monômero com o átomo de oxigênio <sup>27</sup>.

Deste modo se faz necessário investigar as propriedades apresentadas pelo novo complexo cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, tais como comportamento fotofísico e fotoquímico.

Também é do interesse realizar a obtenção do metalo-polímero a partir do composto cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> via reação de ROMP. A Figura 12 ilustra um possível arranjo molecular sindiotático (polímero alternado regularmente de um lado a outro da cadeia).



Figura 12 - Ilustração de metalo-polímero a partir do derivado de norborneno.

### **3** Objetivos

Sintetizar novo monômero-ligante que apresente a função olefina para que seja polimerizada
via ROMP e que tenha a função N-piridina para que seja coordenada a centros metálicos de
Ru(II).

- Sintetizar novo metalo-monômero a partir do novo monômero-ligante formando um complexo de Ru(II).

- Realizar estudos térmicos e fotoquímicos de metalo-monômero.

#### **4** Parte Experimental

#### 4.1 Materiais e Métodos

Todas as reações e manipulações foram feitas em atmosfera de argônio grau 4.8. Possíveis traços de oxigênio foram eliminados ao passar esse gás por de frascos lavadores contendo íons  $Cr^{2+}$ , resultado da redução de  $Cr^{3+}$  em solução ácida com amálgama de zinco. Cada solução foi degaseada pelo menos 30 minutos a frio. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, *trans*-5-norborneno-2,3-dicarbonilcloreto, 2,2'bipiridina, 3-aminopiridina, LiCl, NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, DMSO, e hexafluorfosfato de tetrabutilamônio (TBAPF<sub>6</sub>) foram adquiridos da Aldrich.

Os solventes DMF, Acetona, EtOH, MeOH, CH<sub>3</sub>CN e Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> foram de grau HPLC e adquiridos da J.T. Baker.

O Éter etílico (Mallinckrodt Chemicals) foi tratado com sódio metálico e sulfato ferroso amoniacal por uma noite, destilado e estocado em frasco escuro para evitar a formação de peróxido<sup>40</sup>.

A temperatura ambiente (TA) foi  $23 \pm 1$  °C.

#### 4.1.1 Síntese do (3amdpy)<sub>2</sub>NBE

Misturou-se 349 mg (1,59 mmol) do *trans*-5-norborneno-2,3-dicarbonilcloreto com 300 mg (3,19 mmol) de 3-amnpy, ambos dissolvidos separadamente em 10,0 mL de acetona; volume total de 20 mL. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 3 horas, quando formou um precipitado branco que foi filtrado, lavado com acetona e seco a vácuo; obteve-se 90% de rendimento. Análise elementar calculada para  $C_{18}H_{16}O_3N_4.3H_2O$ : calc.(determinada) C: 55,07 (56,06); H: 5,64 (5,53); N: 14,33 (14,52).

#### 4.1.2 Síntese do cis-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O<sup>41</sup>

Foram dissolvidos 300mg (1,14 mmol) de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O em 10 mL de DMF degaseada. Adicionou-se 393 mg (2,29 mmol) de 2,2'-bpy e 538 mg (7,64 mmol) de LiCl à solução, a qual foi deixada em refluxo por 8 horas em atmosfera de argônio. Depois de resfriar a solução à temperatura ambiente, adicionou-se 200 mL de acetona gelada, e a solução foi mantida a 0°C por 12 horas. O precipitado escuro foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada gelada e éter etílico gelado e seco a vácuo. O rendimento foi de 65%. O composto apresentou uma coloração vinho escuro. Análise elementar calculada para RuC<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O: calc.(determinada): C: 46,14(46,37); H: 3,84(3,39); N: 10,76%(10,71).

#### 4.1.3 Síntese de cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2.</sub>2H<sub>2</sub>O

Foi dissolvido cis-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (200 mg; 0,38 mmol) em uma mistura 1:1 de EtOH/H<sub>2</sub>O (10 mL) e uma massa estequiométrica do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE (130 mg, 3,89 mmol) foi adicionada. A solução foi agitada em atmosfera de argônio por 6 horas em refluxo. Uma massa estequiométrica de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> foi adicionada para precipitar o complexo. O precipitado marrom avermelhado formado foi filtrado, lavado com água destilada e seco a rendimento 55%. vácuo. 0 foi de Análise elementar calculada para RuC<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>P<sub>6</sub>F<sub>12</sub>.2H<sub>2</sub>O: calc.:(determinada) C;44,37(44,57); H;3,44(3,80); N:10,61(10,00)

#### 4.1.4 Síntese do polímero de monômero-ligante

Para polimerização do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE, utilizou-se 0,9 g (3,53 mmol) dissolvidas em 4 mL de DMF. Em seguida, adicionou-se 3 mg (3,5 μmol) de catalisador de Grubbs-Hoveyda 2<sup>a</sup> geração. As polimerizações foram feitas à temperatura ambiente ou a 50°C (banho de silicone). Ao fim da reação, o polímero precipitou em solução e à água mãe foi adicionado etanol para precipitar o restante do polímero.

#### 4.2 Instrumentação

Os espectros de absorção na região UV-Vis dos complexos foram registrados em um espectrofotômetro de marca HITACHI, modelo U-3501, usando celas de quartzo com 1,00 cm de caminho ótico. As absortividades molares ( $\epsilon$ ) foram obtidas de gráfico de absorbância ( $\lambda_{max}$ ) *versus* concentração (mínimo de três soluções), segundo a Lei de Beer<sup>42</sup>.

Os espectros de infravermelho foram medidos em pastilhas de KBr na razão de 1:100 em um espectrômetro Bomem 102 na região de 4000-250 cm<sup>-1</sup>.

Espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram medidos em solução de DMSO- $d_6$  ou CD<sub>3</sub>CN usando-se o equipamento BRUKER AC- 200 ou o equipamento BRUKER DRX-400 (DQ-UFSCar). Todos os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) são dados em unidades de ppm usando-se como referência para o sinal de hidrogênio o grupo metílico do (TMS) e as constantes de acoplamento (J), que estão em Hz.

A análise elementar foi realizada no instrumento para microanálises EA 1110 CHNS-O Carlo Erba. A análise de ESI-MS (+) foi feita em um AB Sciex Intrument model PPI 2000TM usando uma concentração de 10µg/mL de complexo com um fluxo de 10µl/min. com a voltagem íon spray 5500 V em solvente MeOH.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato EG&G PAR (Princeton Applied Research), modelo 264 A. Utilizou-se uma cela eletroquímica com um conjunto de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi um disco de platina, o eletrodo de referência foi Ag/AgCl, e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina. Os voltamogramas foram obtidos à temperatura ambiente em solução de CH<sub>3</sub>CN usando 0,10 mol L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub> como eletrólito suporte.

Irradiações monocromáticas nos comprimentos de onda de, 480 nm foram realizadas em um equipamento Oriel mod. 68805 Universal Arc Lamp usando-se uma lâmpada 200 W de Xenônio com filtros de interferência apropriados (Oriel). Os experimentos de fotólise foram realizados à temperatura ambiente em uma cela retangular quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. As soluções foram agitadas magneticamente e degaseadas. O progresso da fotorreação foi monitorado por espectrofotometria de absorção UV-Vis.

O comprimento de onda utilizado para as fotólises foi de 480 nm, portanto para  $\lambda$  acima de 450 nm, utilizou-se o actinômetro químico sal de Reinecke *trans*-K[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>]<sup>43,44</sup>. O actinômetro sal de Reinecke foi obtido como *trans*-(NH<sub>4</sub>)[Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] sendo convertido para um sal de potássio pelo procedimento descrito na literatura <sup>44</sup>.

A intensidade de luz incidente foi determinada pelo seguinte procedimento: 0,055 g de sal de Reinecke na forma de sal de potássio foram dissolvidos em 15 mL de água. Esta solução foi mantida no escuro e sob agitação constante por 1 hora. Então, foi diluída para 25 mL em um balão volumétrico. Foram transferidos 5 mL desta solução para uma cela de caminho ótico 2,00 cm e irradiado por 10 min. Da solução irradiada foram transferidos 2 mL

para um balão volumétrico de 25,0 mL sendo a solução diluída para 25 mL com uma solução de nitrato de ferro(III). O reagente de  $\text{Fe}^{3+}$  foi preparado pela adição de 40,4 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 45 mL de HClO<sub>4</sub> 70% e diluído para 1 L de água. Este procedimento forneceu uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}^{3+}$  e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub>.

O experimento foi repetido com outra solução mantida no escuro. As absorbâncias dessas duas soluções foram medidas em 480 nm em uma cela de 1,00 cm.

A intensidade da luz incidente foi calculada pela equação 1:

$$I_{i} = \frac{V_{1} \times V_{3} \times \Delta A \times 6,02 \times 10^{23}}{V_{2} \times \phi_{NCS^{-}} \times l \times t \times \varepsilon_{Fe(NCS)_{3}}}$$
(1)

onde

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

V<sub>2</sub> = volume da alíquota de solução irradiada para análise (mL);

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

 $\Delta A$  = diferença da absorbância a 450 nm da solução irradiada e da absorbância a 450 nm do branco;

l = caminho ótico da cela fotolisada (cm);

 $\phi_{\text{NCS}}$  = rendimento quântico do sal de Reinecke no comprimento de onda da luz irradiada;

 $\varepsilon_{Fe2+}$  = coeficiente de extinção molar de Fe(NCS)<sup>2+</sup> no comprimento de onda de irradiação;

t = tempo de irradiação em segundos;

 $I_i$  = intensidade da luz incidente (einstein s<sup>-1</sup>).

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

O rendimento quântico da reação fotoquímica foi determinado pela equação 2:

$$\phi = \frac{\Delta A_{medido} \times V \times N}{I_i \times \Delta \varepsilon \times l \times f \times t}$$
(2)

onde

 $\Delta A_{medido}$  = variação na absorbância do complexo no comprimento de onda medida nos tempos

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_n \ \mathbf{e} \ \mathbf{t} = \mathbf{t}_0;$$

V = volume da cela fotolisada (litros);

N = número de Avogadro;

l = caminho ótico da cela fotolisada (cm);

 $\Delta \varepsilon$  = diferença no coeficiente de extinção molar entre o complexo inicial e o produto de fotólise no comprimento de onda medido (L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>);

 $I_i$  = intensidade de luz incidente no comprimento de onda de irradiação (einstein s<sup>-1</sup>);

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

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

 $\phi$  = rendimento quântico total da reação de fotoquímica em mol einstein<sup>-1</sup>.

Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro Shimadzu Modelo RF-5301PC (lâmpada de alta pressão de xenônio de 150 W e uma fotomultiplicadora do tipo R928), usando-se celas de quartzo de quatro lados com 1,00 cm de caminho ótico.

O ponto de fusão foi feito em um DTA da marca Mettler Toledo modelo FP900 Termosystem, as amostras foram feitas em cadinho de alumínio com 7 mg de amostra, com uma taxa de temperatura de 10°C / min. e a faixa de temperatura utilizada foi de 25°C até 300°C.

#### 5 Resultados e Discussão

#### 5.1 Obtenção do monômero-ligante (3amdpy)2NBE

Inicialmente a síntese foi realizada com base na síntese para obtenção do monômeroligante (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE <sup>20</sup>, o qual foi obtido em sistema de refluxo por 3 horas. No entanto, as caracterizações por analise elementar, IV e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C mostraram impurezas e os resultados não eram concordantes com composto esperado.

É sabido que a reatividade dos cloretos de acila e reações para formação de produtos com conformações *endo* e *exo* são dependentes da temperatura<sup>42</sup>. Assim, tomou-se o cuidado com o controle da temperatura e a reação foi realizada à temperatura ambiente (TA), sob agitação constante e acompanhada por TLC. Após 3 horas de reação um composto branco precipitou e foi isolado com 90% de rendimento na forma de pó (Figura 13). Esse fato foi o primeiro indício de sucesso de síntese, já que o monômero precursor é um líquido incolor e a 3-aminopiridina um sólido rosa.



Figura 13 - Esquema de síntese do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE.

O composto isolado é higroscópico quando exposto ao ar e foi solúvel a temperatura ambiente em MeOH, EtOH, DMSO e DMF.

Dessa forma, obteve-se o provável composto em uma única etapa por três horas, ao contrário da síntese do monômero-ligante similar (3amdpyoxa)<sub>2</sub>NBE<sup>20,21</sup>.

O resultado da análise elementar é concordante com o composto esperado com erro de 10%, com formula mínima  $C_{18}H_{16}O_3N_4.3H_2O$ .

Assim, pressupõe-se que a função acila (-COCl) presente no monômero precursor foi modificada para a função amida (-CONH) por reação com o grupo amina (-NH<sub>2</sub>) do reagente 3-amnpy.

O produto foi então caracterizado por IV e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

#### 5.1.2 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 14 apresenta os espectros na região do IV do monômero precursor e do monômero-ligante obtido

O deslocamento do estiramento do grupo C=O ( $v_{C=O}$ ) é uma das mudanças espectrais que comprovam a obtenção do (3amdpy)<sub>2</sub>NBE. No espectro do NBE(COCl)<sub>2</sub>, Figura 14a, o estiramento do grupo C=O está em 1794 cm<sup>-1</sup> e para o composto (3amdpy)<sub>2</sub>NBE, Figura 14b está em 1690 cm<sup>-1</sup>.

Uma possível explicação para a diferença nos valores de v(CO) entre os dois monômeros, está na ressonância da função amida ({-CO-NH-} $\leftrightarrow$ {-C(O)=NH<sup>+</sup>-}) que deixa a carbonila com caráter de ligação simples e iônica, enquanto que o grupo carbonila no cloreto de acila possui caráter de dupla ligação<sup>46</sup>.

Os dois espectros também diferem na região entre 730 a 630 cm<sup>-1</sup> onde podem ser observadas bandas de estiramento C-Cl no espectro do monômero precursor.

Na região de 3400-3450 cm<sup>-1</sup> deveria ser observada a banda referente ao estiramento N-H. Entretanto, após várias tentativas, isso não foi possível porque o composto é higroscópico, observando-se uma banda alargada nessa região. O monômero-ligante similar  $(3amdpy)_2oxaNBE$  apresenta essa banda em 3317 cm<sup>-1 20, 21</sup>. As bandas que aparecem em 1422, 1478, 1545 e 1590 cm<sup>-1</sup> no espectro do novo monômero são atribuídas aos estiramentos das ligações C=N e C=C do anel aromático da 3-amnpy.


**Figura 14 -** Espectros na região do infravermelho dos compostos (a) monômero precursor e (b) monômero-ligante, em pastilhas de KBr.

# 5.1.3 Caracterização por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

As Figuras 15 e 16 apresentam os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C do monômeroligante  $(3amdpy)_2NBE$  obtidos em DMSO-d<sub>6</sub>. As Tabelas 1 e 2 apresentam as atribuições dos sinais referentes aos átomos na estrutura química do composto.



Figura 15 - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do monômero-ligante  $(3amdpy)_2NBE$  em DMSO-d<sub>6</sub>, TA.

Estrutura	Н	δ <sub>1H</sub> (multiplicidade)	J Hz
7Н <sub>Не</sub>	H-1; H-4	<b>3,07</b> (m)	-
,o	Н-2; Н-3	<b>3,60</b> (m)	-
	Н-5; Н-6	6,40 (q) 6,80 (q)	J <sup>3</sup> =5,3 (H6-H1) J <sup>3</sup> =5,3 (H6-H5)
	H-7; H-8	1,39 (d) 1,80 (d)	J <sup>2</sup> =8,3 (H7-H8) J <sup>2</sup> =8,1 (H7-H8)
	H-9; H-9'	11,45 (s)	-
$ \begin{array}{c}                                     $	H-10 a H-13(py)	7,98 (m; 2H (ar)) 8,57 (m; 4H (ar)) 9,24 (m; 2H (ar))	-

**Tabela 1** - Atribuições dos sinais no espectro de RMN de <sup>1</sup>H em acordo com a estrutura do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE

\*Ar = aromático; d = dubleto; q = quarteto; s = singleto; m = multipleto.

Os conjunto de átomos H-1 e H-4, e H-2 e H-3 aparecem como multipletos centrados em 3,07 e 3,60 ppm, respectivamente. Os quartetos em 6,4 e 6,8 ppm são referentes aos átomos H-5 e H-6 da dupla ligação (HC=CH) que caracterizam a olefina no anel bicíclico. Os dubletos em 1,39 e em 1,80 ppm são atribuídos aos átomos H-7 e H-8 do grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-). O singleto em 11,45 ppm é atribuído aos átomos H-9 e H-9' dos grupos amidas -CONH-. Os multipletos em 7,98, 8,57e em 9,24 ppm são atribuídos aos hidrogênios do anel aromático da piridina.

A análise para as atribuições dos sinais foram feitas observando-se os valores das integrais no espectro de RMN <sup>1</sup>H a 200 MHz.



**Figura 16** - Espectro de RMN de <sup>13</sup>C do monômero-ligante  $(3amdpy)_2NBE$  em DMSO- $d_{6}$ , TA.

O espectro de RMN de <sup>13</sup>C apresenta os sinais característicos da carbonila da amida em 177 e 178 ppm. Os átomos C-1 a C-4 referentes ao anel do norborneno podem ser associados aos sinais entre 50 a 54 ppm e o sinal em 54 ppm pode ser atribuído ao átomo do grupo metileno C-7. O sinal dos carbonos olefínicos do anel do norborneno está em 132 e 138 ppm. Entre 130 a 143 ppm aparecem os sinais referentes aos carbonos do anel aromático da 3amnpy (C10-C14; C10'-C14').

С Estrutura **δ**<sub>13C</sub> (**ppm**) 52,0 C-1 C-2 52,6 **C-3** 53,2 **C-4** 51,0 C-5; C-6 132,0; 138,0 **C-7** 54 **C-8** 177, 178 143,139,137,141 C-py

**Tabela 2** - Atribuições dos sinais do espectro de RMN de  ${}^{13}$ C em acordo com a estrutura do monômero-ligante  $(3amdpy)_2$ NBE.

### 5.2 Síntese do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Essa síntese ocorre em uma única etapa, onde o complexo [RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] e em meio aquoso sofre aquação e o aquo-complexo reage com o monômero-ligante, em sistema de refluxo em solução etanol/água (Figura 17). O monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE apresenta duas unidades de piridina que podem se coordenar ao centro metálico, sendo então um ligante bidentado.

O novo complexo formado apresenta a formula cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em acordo com os dados de análise elementar para C,H,N com erro de 12%.



**Figura 17** - Esquema de reações para obtenção do complexo *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_2$  realizada em uma única etapa mediante refluxo por 6h.

### 5.2.1 Caracterização do complexo por espectroscopia na região do infravermelho

O espectro de infravermelho obtido para o complexo do tipo metalo-monômero está representado na Figura 18.



**Figura 18** - Espectro de infravermelho do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, em pastilha de KBr.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores das bandas do espectro que correspondem os estiramentos dos grupos presentes no complexo. As atribuições foram feitas por comparações com o espectro do ligante livre e com espectros de complexos polipiridínicos de rutênio similares presentes na literatura <sup>20</sup>.

O espectro é caracterizado pelas bandas da amida e pelas bandas características do anel aromático da 2,2'-bipy e da 3-amnpy.

Uma forte banda em 839 cm<sup>-1</sup> é característica do contra-íon  $PF_6^-$ .

Não são observadas bandas típicas de Ru-Cl (350-270 cm<sup>-1</sup>), sugerindo a ausência de contaminação por complexo precursor.

A banda em 422 cm<sup>-1</sup> pode ser tentativamente atribuída ao v(Ru-N).

As ligações C=C e C=N presentes nos anéis aromáticos da 2,2'-bpy e da 3-apy possuem estiramento na região entre 1440 e 1600 cm<sup>-1</sup>.

Na região entre 2900 e 3200 são observadas bandas que correspondem ao estiramento C-H dos anéis aromáticos.

Entre 3300 e 3700 cm<sup>-1</sup> são observadas duas bandas bem definidas em 3636 e 3390 cm<sup>-1</sup>. A absorção de menor energia pode ser atribuída ao estiramento simétrico da molécula de água presente na rede. A outra banda aguda pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de molécula de água ou ao estiramento NH da função amida. O ombro centrado em 3464 cm<sup>-1</sup> é a opção de atribuição a um desses estiramentos.

O estiramento da carbonila é observado em 1688 cm<sup>-1</sup> que é similar ao do ligante livre, dentro do erro do equipamento de 4 cm<sup>-1</sup>. Este fato indica que a coordenação das piridinas do monômero-ligante do rutênio não perturbou a ligação C=O.

**Tabela 3** - Atribuições das bandas do espectro de infravermelho do complexo cis- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_2$ 

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Bandas características
3636,3464,3390	ν(N–H), ν(H <sub>2</sub> O)
1694	v(C=O)
1605	v(C=C), v(C=N)
1578	v(C=C), v(C=N)
1537	v(C=C), v(C=N)
1464	v(C=C), v(C=N)
1421	δ(CCH)
1277	v(CC)
1023	$\delta$ (CCH) no plano
836	v (P-F)
754	$\delta$ (CCH) fora do plano
558	δ(CC)
425	v (Ru-N)

## 5.2.2 Caracterização do complexo por ressonância magnética nuclear

As Figuras 19 e 20 apresentam os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C do íon complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup> obtidos em DMSO-d<sub>6</sub>. As Tabelas 4 e 5 apresentam as estruturas numeradas de acordo com as possíveis atribuições de deslocamentos químicos.



**Figura 19** - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do íon complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup> em DMSO- $d_{6}$ , TA.

Estrutura Η δ¹<sub>H</sub> H<sup>8</sup> H-1 3,39 H<sup>7</sup> H-2 2,93 H-3 2.93 H-4 3,31 H-5 6,0 **H-6** 6,3 **H-7** 1,44;1,74 H-8 9.94 H-9 H-10 a H-21' 7,18-9,0

**Tabela 4** - Atribuições dos sinais do espectro de RMN de <sup>1</sup>H em acordo com a estrutura do íon complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup>

As Tabelas 4 e 5 apresentam possíveis atribuições dos valores de deslocamento dos átomos de H e C indicados nas estruturas químicas. Alguns sinais são apontados de forma mais precisa, como os átomos dos grupos do NBE e da amida. São indicadas regiões típicas de deslocamento químico para os átomos dos anéis de piridina e 2,2'-bipiridina, embora seja uma região rica em sinais o que dificulta a precisão na atribuição.

Um fato que pode ser destacado no espectro no RMN de <sup>1</sup>H é o deslocamento dos sinais para menores valores quase como um todo em relação aos sinais do monômero-ligante livre. Isso caracteriza que o monômero-ligante foi realmente coordenado ao centro de rutênio.

Quanto ao espectro de RMN <sup>13</sup>C, deve ser observado dois sinais na região da carbonila, assim como foi observado no monômero-ligante livre. Entretanto, ocorreu um deslocamento de 5 a 6 unidades para menores valores nos deslocamentos químicos, sugerindo que aumentou o grau de covalência nas carbonilas dos grupos amida. O aumento do grau de covalência também se deu nos átomos de hidrogênio segundo o espectro de RMN de <sup>1</sup>H. Dessa forma, a coordenação do monômero-ligante provocou um aumento de carga sobre a molécula do monômero-ligante como um todo. Estudos por cálculos de DFT irão colaborar nessa discussão.



**Figura 20** - Espectro de RMN de <sup>13</sup>C do íon complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup> obtido em DMSO- $d_{6}$ .

**Tabela 5** - Atribuições dos sinais do espectro de RMN de  ${}^{13}$ C em acordo com a estrutura do íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup>

Estrutura	С	δ <sup>13</sup> C
	C-1	47
	C-2	48
	C-3	48,5
	C-4	47
	C-5	131
	C-6	131
	C-7	49
0 H 14 12 N 20	C-8	171
13	C-9	173
23' 21'	С-ру	124-157
22'	C-10 ao	
	C-24'	

# 5.2.3 Caracterização do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> por espectrometria de massas ESI-MS/MS.

Foram realizados experimentos para a determinação do complexo de rutênio sintetizado em solução de metanol pela técnica ESI-MS. Os resultados obtidos para a determinação da massa molecular do complexo pode ser observado no espectro abaixo (Figura 21).

Pode ser observado que o complexo em estudo foi encontrado no estado de oxidação +1, indicando que houve redução do complexo durante a ionização. As massas encontradas estão em concordância com a análise elementar encontrada [Ru(bpy)<sub>2</sub>((3Amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O com massa molecular de 1073g/mol.

O processo de redução da carga da espécie é bastante complexo e pode ocorrer por CID (dissociação induzida por colisão), através da dessolvatação ou por influência do solvente.



Figura 21 - Espectro de massas do composto *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

5.2.4 Caracterização do complexo por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis.

A Figura 22 apresenta o espectro do novo complexo, do complexo precursor e do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE.

Observa-se que os espectros dois complexos de rutênio são diferentes, embora o meio em que cada um foi obtido seja diferente. Essa mudança é esperada já que a troca dos íons cloretos no complexo precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O pelo ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE é caracterizado por uma significativa alteração eletrônica junto aos centros de rutênio. O comportamento eletrônico dos íons cloretos é de doação- $\pi$ , enquanto que o monômero ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE coordenado ao centro metálico de Ru (II) através dos nitrogênios piridínicos, atua como receptor- $\pi$  de elétrons que proporciona um deslocamento de absorção em direção do azul.

Assim, o espectro do novo complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> apresenta uma banda larga com dois máximos em 460 e em 480 nm que podem ser atribuídas como do tipo MLCT Ru  $\rightarrow$  bpy.

A absorção em menor energia é típica de IL de bpy, agora com contribuição de IL da py.



**Figura 22** - Espectros eletrônicos do monômero-ligante  $(3amdpy)_2NBE$ , e do íon complexos *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup> em CH<sub>3</sub>CN, *e do* complexo precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>] em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

O íon complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup> foi solúvel em DMF, CH<sub>3</sub>CN, DMSO, acetona e MeOH. Experimentos cinéticos à temperatura de 25 °C por 3 horas foram realizados para verificar o comportamento do complexo nesses solventes. A Tabela 6 apresenta os espectros em os gráficos de Abs x tempo para  $\lambda = 450$  nm obtidos nos respectivos solventes.



**Tabela 6** - Comportamento cinético por 3 horas do íon complexo *cis*-<br/> $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$  em diferentes solventes e a relação da absorbância pelo tempo<br/> em 450 nm

Continua

**Tabela 6** - Comportamento cinético por 3 horas do íon complexo *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$  em diferentes solventes e a relação da absorbância pelo tempo em 450 nm



Observa-se que ocorreram pequenas alterações nas absorções nas bandas de MLCT, exceto no caso com DMF. Em metanol pode ser que tenha ocorrido problemas com solubilização no início, permanecendo constante após 60 min. As mudanças em meio de DMSO, acetona, CH<sub>3</sub>CN podem ser associadas a interações do complexo com grupos que caracterizam os solventes, implicando em rearranjos nas transições eletrônicas em funções das diferentes constantes dielétricas dos solventes. Entretanto, pode-se dizer que o complexo é estável em cada um dos meios estudado. Os comprimentos de onda máximos, as atribuições e os valores de ε para cada complexo estão apresentados na Figura 23 e na Tabela 8.



**Figura 23 -** Espectros eletrônicos das espécies iônicas *cis*-[Ru (bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup>, *cis*-[Ru (bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup>, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> em solução de CH<sub>3</sub>CN.

Complexo		LС; π→π*	LMCT; $\pi \rightarrow d_{\pi}$ ; ( $\epsilon$ )	MLCT; $d_{\pi} \rightarrow \pi^{*}(\epsilon)$	
[ <b>Ru(bpy</b> ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	19	242 (21.700) 286 (52.800)	323(6.900) 345 (4.500)	420 (8.035) 451 (9.800)	
cis-[RuCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	40	240 (32.900) 292 (63.700)	375 (9.100)	475 (5.100) 551(9.703)	
cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE)] <sup>2+</sup>	20	242 (57.550) 290 (93.500)	342 (16.367)	460 (10.247) 498 (9.762)	
cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)] <sup>2+</sup>	*	290(82.584)	342(13820)	468(8258) 498(8595)	

**Tabela 7** – Valores de bandas de absorção e de absortividades molares para os complexos de Ru(II) em  $CH_3CN$ 

\*neste trabalho

Os valores de  $\varepsilon$  na ordem de 10<sup>4</sup> L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> mostram o quanto às bandas de absorções são permitidas que é típico de complexos de polipiridínicos de Ru (II)<sup>47</sup>.

Os espectros dos complexos cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup>, cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)]<sup>2+</sup>, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, na região entre 400 e 600 nm, apresentam de forma comum dois máximos de absorção. Os dois complexos do tipo metalo-monômero apresentam praticamente os mesmos valores de  $\lambda_{max}$ , diferindo nos valores de  $\varepsilon$ , entretanto, em região de menor energia em relação aos máximos do complexo com três ligantes 2,2'- bpy. Isso é evidente pelo fato de que os monômeros ligantes são caracterizados por menores capacidades receptoras- $\pi$  de elétrons. Isso vai ser evidente quando forem observados os valores de potenciais redox, onde o íon complexo [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> é o mais resistente à oxidação.

### 5.2.5 Caracterização do complexo por voltametria cíclica

A Figura 24 apresenta o voltamograma cíclico do complexo novo em  $CH_3CN$  e observa-se um processo redox com potencial de meia-onda de 0,89 V *vs* Ag/AgCl. Observa-se também que o voltamograma não apresenta resíduos do complexo precursor julgado pela ausência de processos na região entre 0,2 e 0,4V.

Comparando os potenciais do novo complexo com os potenciais dos complexos com íons cloretos e com o monômero-ligante  $(3amdpy)_2$ oxaNBE (Figura 24; Tabela 9), observa-se que a troca dos íons cloretos propicia deslocamentos nos potenciais em 50 a 60 unidades nos complexos anteriormente citados respectivamente. Isso se justifica pelo caráter eletrônico dos íons cloretos frente aos dois monômeros-ligantes. Como já comentado, os íons cloretos são doadores  $\sigma$  e  $\pi$  de elétrons que desestabilizam o rutênio em baixo estado de oxidação.

A diferença entre os dois monômero-ligantes é o átomo de oxigênio no (3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE e o grupo metileno no (3amdpy)<sub>2</sub>NBE. Considerando que o novo composto proporciona um maior potencial de oxidação, com cerca de 120 mV mais positivo, sugere-se que o átomo de oxigênio altera a basicidade das unidades de piridina quando coordenado. Deve-se lembrar ainda, que ambos os compostos são quelantes e isso pode influenciar também na estabilidade termodinâmica dos complexos.



**Figura 24** - Voltamogramas cíclicos a 100 mV/s de: a)  $[RuCl_2(bpy)_2]$ ; b)*cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2 oxaNBE)](PF_6)_2$  e c) *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2 NBE)](PF_6)_2$  em CH<sub>3</sub>CN. ( $[Ru] = 1 \text{ mmol } L^{-1}$ , 25,0 °C e 0,1 mol  $L^{-1}$  de TBAPF<sub>6</sub>.

Tabela 8 - Potenciais redox para os complexos polipiridinicos de rutênio

Complexo	E <sub>oxidação</sub> (V)	E <sub>redução</sub> (V)	E <sub>1/2</sub> (V)
cis-[RuCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]	0,33	0,25	0,29
cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> oxaNBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	0,81	0,73	0,77
cis-[Ru(bpy) <sub>2</sub> ((3amdpy) <sub>2</sub> NBE)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1,01	0,77	0,89
$[\mathbf{Ru}(\mathbf{bpy})_3]^{2+}$	1,34	1,23	1,29

Observa-se que o voltamograma do metalo-monômero *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$  apresenta 260 mV de diferença entre os potenciais anódico e catódicos embora a razão de corrente  $(i_a/i_c)$  seja unitária. Assim, realizou-se os voltamogramas em diferentes solventes para se observar a influência do meio.

Os voltamogramas estão apresentados na Tabela 9 e mostram que todas as razões de corrente são unitárias, que caracterizam processos reversíveis em todos os casos. Entretanto, os valores de  $\Delta$ E variam de 80 a 110 mV, ou 260 mV no caso da CH<sub>3</sub>CN, sugerindo que se trata de processos semi-reversíveis.

Na verdade, além das variações dos valores de  $\Delta E$ , observa-se que os valores dos potenciais redox variam consideravelmente com a natureza do solvente (Tabela 10).

Realizando correlações entre os valores de potenciais ( $E_a$ ,  $E_c e E_{1/2}$ ) com os parâmetros empíricos característicos dos solventes (Tabela 11), observa-se que as características de acidez ( $E_T(30) e AN$ )<sup>48</sup> apresentam correlações lineares para THF, acetona, DMF e CH<sub>3</sub>CN. Correlações parciais ocorrem com os demais parâmetros, mas os dados com DMSO aparecem sempre com desvios em qualquer correlação; ou seja, DMSO apresenta os maiores valores em todos os parâmetros, mas com valores de potenciais intermediários.

Pode-se dizer de uma maneira geral que a espécie reduzida tende a ser estabilizada em solventes com características eletrofílicas. Talvez, a alta constante dielétrica do DMSO intensifica a estabilidade das espécies em solução. Esses dados estão em discussão e experimento em diferentes velocidades e diferentes forças iônicas serão realizados para melhorar a interpretação.



**Tabela 9** - Voltamogramas do complexo *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_2$  em diferentes solventes a 100 mV/s; TA

Solventes com parâmetros empíricos característicos <sup>a</sup>				Valores de potenciais						
							(m	V) <sup>b</sup>		
	<b>E</b> <sub>T</sub> ( <b>30</b> )	AN	DN	(π*)	(3)	(μ)	Ea	Ec	ΔΕ	E <sub>1/2</sub>
THF	37,1	8	20	0,58	7,54	1,7	640	530	110	585
DMSO	45,1	19,3	29,8	1	46,7	3,9	750	650	100	700
Acetona	42,2	12,5	17	0,68	20,7	2,86	810	730	80	765
DMF	43,2	16	26,6	0,88	36,7	3,86	820	740	80	780
CH <sub>3</sub> CN	45,6	19,3	14,1	0,75	36	3,96	1010	750	260	880

**Tabela 10** - Valores de potenciais dos voltamogramas cíclicos do metalo-monômero em diferentes solventes.

<sup>a</sup> Ref 48; <sup>b</sup> versus Ag/AgCl.

E<sub>T</sub>: Escala empírica de polaridade do solvente (kcal/mol)

An: número receptor de Gutmann

Dn:número doador de Gutmann

 $\pi^*$ : escala de solvatocromismo

 $\epsilon$  : constante dielétrica

 $\mu$  : momento dipolar



**Tabela 11** - Correlações entre os valores de potenciais ( $E_a$ ,  $E_c \in E_{1/2}$ ) do complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> com os parâmetros empíricos característicos dos solventes.

O gráfico na Figura 25 ilustra a correlação<sup>48</sup> empírica entre os máximos de absorção de MLCT ( $E_{abs}$ ) de menor energia com os valores de  $E_{1/2}$  (( $E_{red}+E_{ox}$ )/2) dos complexos [RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>,*cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>,

cis-Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. O coeficiente de correlação é de 0,99 sugerindo que a energia da banda de absorção desses complexos polipiridínicos de rutênio aumenta linearmente com o aumento do valor de E<sub>1/2</sub>. Essa linearidade implica na maior estabilidade dos orbitais LUMO responsáveis pelas bandas de MLCT que devem ser os mesmo responsáveis pela oxidação dos complexos.



**Figura 25** - Correlação entre a potencial redox  $(E_{1/2})$  e a energia da absorção máxima de MLCT de menor energia dos complexos cis-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>], cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>oxaNBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(3amnpy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> e [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

# 5.2.6 Comportamento Fotoquímico e Investigação das Propriedades Luminescentes do complexo cis-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

Mediante irradiação com luz de 480 nm, uma hora de irradiação I<sub>0</sub> (intensidade da luz incidente)=  $10^{-7}$  Einstein. s<sup>-1</sup> a TA, acompanhada por absorção UV-vis observou-se que o complexo é inerte fotoquimicamente. A reação fotoquímica foi investigada nos seguintes solventes DMSO, CH<sub>3</sub>CN, acetona e DMF. Os espectros de absorção são apresentados na Tabela 12 e mostram que não houve deslocamento no máximo de absorção.

As propriedades luminescentes foram investigadas nos solventes  $CH_3CN$ , acetona e MeOH com  $\lambda_{exc} = 450$  nm na faixa de concentração de  $1,0x10^{-5}$  a  $3,0x10^{-4}$  à temperatura ambiente com interesse em observar a dependência da emissão com estes parâmetros. Para isto a emissão do complexo nos diferentes solventes foi avaliada em função da concentração do complexo.

Observa-se que a intensidade de emissão varia em função do solvente (Tabelas 14a, 14c e 14e, em intensidades não normalizadas. O complexo apresentou maior intensidade de emissão ( $\lambda_{em}$ = 720 nm) em CH<sub>3</sub>CN na concentração de 2.0 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e na seqüência uma diminuição da emissão devido a formação de agregados com complexo, 14b, 14d e 14f. Com estas curvas escolhemos a concentração de 1,5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> para dar para a continuidade aos estudos.

A Tabela 13 mostra que a variação do solvente não levou ao deslocamento do máximo de emissão do complexo.



**Tabela 12** - Espectros eletrônicos obtidos nas fotólises com  $\lambda_{irr}$  = 480 nm por uma hora a TA.



**Tabela 13** - Dependência da concentração na intensidade de emissão do íon complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup>de acordo com cada solvente estudado;  $\lambda_{exc} = 450$  nm

As propriedades luminescentes do ligante livre também foram investigadas nas mesmas condições realizadas para o complexo. Como mostrado na Figura 26 (a) e (b) a coordenação do fragmento  $\{[Ru(bpy)_2]^{2+}\}$  ao ligante  $(3amdpy)_2NBE$  não levaram a alterações na luminescência.



**Figura 26 -** Espectro de absorção, emissão e excitação (a) do íon complexo  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  e (b) do íon complexo  $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$ ,  $\lambda_{exc}$ = 436 nm.

Os espectros de excitação tanto do complexo como do ligante livre reproduzem o espectro de absorção do ligante livre, Figura 27. Estes resultados são interessantes uma vez que mostram que a coordenação além de não alterar as propriedades luminescentes do ligante livre leva estas propriedades para a região do visível o que é bastante interessante para aplicações práticas deste complexo.



**Figura 27** - Espectro de emissão do ligante  $(3amdpy)_2NBE$ ,  $\lambda = 350nm$ .

Visando as aplicações deste complexo na área de materiais partimos para avaliar se a luminescência é mantida no estado sólido e em filmes de PMMA. Estes dados são mostrados nas Figuras 28 e 29. Comparando-se a intensidade de emissão em acetonitrila com a emissão no filme de PMMA, nota-se que a intensidade aumenta em cinco vezes. Somente após a formação do filme de PMMA, a emissão tem uma energia maior devido ao aumento da rigidez do meio.



**Figura 28** - Espectro de emissão do complexo  $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)]^{2+}$  no filme PMMA.



**Figura 29** - Filme PMMA com [Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)]<sup>2+</sup>.

## 5.3 Caracterização do polímero do monômero ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE

A reação de ROMP do novo monômero-ligante em presença de iniciador de Grubbs-Hoveyda, por 1 hora a TA, resulta em um precipitado que foi solúvel em água. O polímero foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e infravermelho (Fig. 30 e 31).



**Figura 30** - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H em D<sub>2</sub>O do polímero de (3amdpy)<sub>2</sub>NBE.



Figura 31 - Espectro de infravermelho do monômero-ligante e do polímero obtido via ROMP.

Pode ser observado que os sinais nos espectro de RMN <sup>1</sup>H e de IV apresentam sinais largos, sugerindo a formação do polímero.

Foram feitos experimentos a 50 °C por 5 minutos e observou-se que ocorreu um aumento no rendimento, como pode ser observado na Tabela 14, a Figura 32 mostra uma foto do polímero obtido.

Tabela 14 - Rendim	iento em mass	sa do políme	o obtido	partindo	de 1g	de	monômero	com
catalisador de Grubbs	s 2ª geração, er	m DMF.						

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa de partida	Massa obtida de
		(g)	polimero (mg)
60	25	1g	135mg
5	50	1g	235mg



**Figura 32** - Polímero Poli-(3amdpy)<sub>2</sub>NBE

Possíveis explicações para o baixo rendimento pode ser explicado devido ao fato dos nitrogênios piridínicos se coordenarem ao catalisador e também ao fato da polimerização ser realizada em solvente coordenante (DMF), inibindo a atividade do catalisador. Esse solvente foi escolhido devido à grande solubilidade do monômero e do catalisador já que o monômero é solúvel em poucos solventes. Em estudos anteriores<sup>50</sup> foi verificado que ligantes N-doadores, incluindo piridina, inibe a atividade de catalisadores de Grubbs para reações de ROMP.

Para se obter alguma informação adicional do polímero formado foram feitas medidas de ponto de fusão do polímero obtendo-se um ponto de fusão de 288°C (Figura 33).



Figura 33 - Espectro do ponto de fusão do polímero e do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE.

### 6 Considerações finais

A síntese para obtenção do monômero-ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE foi realizada com sucesso. As caracterizações por análise elementar, IV e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C confirmaram que o composto obtido é concordante com o composto esperado.

De posse do novo monômero-ligante, obteve-se êxito na sua ligação a um centro de Ru(II)-polipiridínico. Foi então obtido o novo metalo-monômero *cis*- $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2NBE)](PF_6)_2$  a partir da reação com *cis*- $[RuCl_2(bpy)_2]$  que foi caracterizado por análise elementar (C, H, N) e foi solúvel em DMF, CH<sub>3</sub>CN, DMSO, acetona e MeOH.

O voltamograma cíclico do complexo em CH<sub>3</sub>CN apresentou um processo redox com potencial de meia-onda de 0,89 V *vs* Ag/AgCl.

Comparando o potencial redox do novo complexo com o potencial do complexo com íons cloretos, observou-se que a troca dos íons cloretos propicia deslocamento de 60 unidades para região mais anódica. Não ocorreu mudança significativa no valor de potencial de meiaonda em relação ao complexo com o monômero-ligante  $(3amdpy)_2oxaNBE$ . Entretanto, observou-se diferença nos valores de  $\Delta E$  de 260 para 110 mV, o que sugere diferença na estabilidade da espécie oxidada; no caso, com o monômero-ligante sem o átomo de oxigênio.

Por espectrometria de absorção na região do UV-vis observou-se que a troca dos íons cloretos no complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O pelo ligante (3amdpy)<sub>2</sub>NBE é caracterizado por uma significativa alteração eletrônica junto ao centro de rutênio, deslocando os valores máximo de absorção no visível para região de menor comprimento de onda em cerca de 50 nm.
Assim, o espectro do novo complexo *cis*-[Ru(bpy)<sub>2</sub>((3amdpy)<sub>2</sub>NBE)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> apresentou uma banda larga com dois máximos em 460 e em 480 nm que podem ser atribuídas como do tipo MLCT Ru  $\rightarrow$  ligantes com valores de  $\varepsilon$  na ordem de 10<sup>4</sup> L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

O coeficiente de correlação linear entre os máximos de absorção de MLCT ( $E_{abs}$ ) de menor energia de diferentes complexos Ru(II)-polipiridínicos com os respectivos valores de  $E_{1/2}$  foi de 0,99, sugerindo que a energia da banda de absorção desses complexos polipiridínicos de rutênio aumenta linearmente com o aumento do valor de  $E_{1/2}$ .

O novo metalo-monômero foi estável em solução por até 3 horas à temperatura ambiente em DMSO, CH<sub>3</sub>CN, acetona, metanol e DMF. Ainda, foi inerte fotoquimicamente quando submetido à irradiação a 480 nm em DMSO, CH<sub>3</sub>CN, acetona e DMF, por até 3 horas à temperatura ambiente.

A intensidade de emissão do complexo variou em função do solvente e apresentou maior intensidade de emissão ( $\lambda_{em} = 720$  nm) em acetonitrila. A variação do solvente não levou ao deslocamento do máximo de emissão do complexo. A emissão também foi estudada em filme de PMMA e observou-se que a intensidade foi maior do que em solução.

A reação de ROMP do novo monômero-ligante resultou em um precipitado que foi solúvel em água. O polímero foi caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e infravermelho, sugerindo a formação do polímero. Os resultados demonstram que o polímero retém as características do monômero o que pode ser observado nos dados citados acima. Ainda não se teve sucesso na polimerização do metalo-monômero, a TA ou a 50°C por ate uma hora.

Considerando o bom rendimento de síntese do monômero-ligante a partir do monômero derivado com cloreto de acila, pode-se concluir que a metodologia adotada é uma alternativa à continuidade das pesquisas para o desenvolvimento de polímeros insaturados apresentando complexos sensíveis á luz visível. De posse desses dados, pode-se afirmar também que o complexo obtido apresentou características semelhantes ao íon complexo  $[Ru(bpy)_2((3amdpy)_2oxaNBE)]^{2+}$ . Estudos fotofísicos e de polimerização estão em curso.

Embora sejam projetadas similaridades entre os dois estudos nessa frente de desenvolvimento de monômeros-ligantes e metalo-monômeros, dois fatos chamam a atenção: um é o caráter higroscópico do novo monômero-ligante em relação àquele anterior com oxigênio o outro é o comportamento voltamétrico do novo metalo-monômero em acetonitrila com valor de  $\Delta E$  entre potencial anódico e catódico mais que o dobro do  $\Delta E$  dos demais complexos polipiridínicos, inclusive aquele com o grupo oxanorborneno.

## 7 Referências

1. CIARDELLI, F.; TSUCHIDA, E.; WORHRLE, D. Macromolecule-metal complexes. Berlin: Springer, 1996. p. 1-112.

2. BOLM, C.; DINTER, C. L.; SEGER, A.; HOCCKER, H.; BROZIO, J. 1,1'-binaphtyl dimers, oligomers and polymers: molecular recognition, asymmetric catalysis and new materials. **Journal of Organic Chemistry**, v. 64, p. 5730-5731, 1999.

3. KIMURA, M.; WADA, K.; OHTA, K.; HANABUSA, K.; KOBAYASHI, N. Preparation of ordered stacked phtalocyanine polymers through olefin metathesis reaction; **Macromolecules**, v. 34, p. 4706-4711, 2001.

4. TSOLAKIS, P.K.; KALLITSIS, J.K.; GODT, A. Synthesis of luminescent rod- coil block copolymers using atom transfer radical polymerization **Macromolecules**, v. 35, p. 5758-5762, 2002.

5. CHAN, K. W. Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2104-2118, 2007.

6. BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACHAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.

7. CHIANG, C. K.; FINCHER JR, C. R.; PARK, Y. W.; HUGER, A. J.; SHIRAKAWA, I.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.

8. 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.

9. KUANG, D.; KLEIN, C.; ITO S.; MOSER, J. E.; HUMPHRY-BAKER, R.; EVANS, N.; DURIAUX F.; GRATZEL, C.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRATZEL, M. High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte. **Advanced Materials**, v. 19, p. 1133–1137, 2007.

10. HOFMEIER H.; PAHNKE, J.; WEIDL C. H.; SCUBERT, U. S. Combined biotinterpyridine systems: a new versatile bridge between biology, polymer science and metallosupramolecular chemistry. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 2055-2064, 2004.

11. (a)CHEN, B., SLEIMAN, H. F., **Macromolecules**, 37, 5866, 2004; (b) CARLISE, J. R., WECK, M., J. **Polymer** Sc.: Part A: **Polymer Chem**., 42, 2973, 2004; (c) CHEN, B.;METERA, K; SLEIMAN, H. F., **Macromolecules** 38, 1084, 2005; (d) FOGG, D. E.,RADZILOWSKI, BLANSKI, R., SCHROCK, R. R., THOMAS, E. L., **Macromolecules** 30, 417, 1997; (e) NOMURA, K., TAKAHASHI, S., IMANISHI, Y., **Macromolecules** 34,

4712, 2001; (f) REZVANI, A., BAZZI, H. S., CHEN, B., RAKOTONDRADANY, F., SLEIMAN, H. F., Inorganic Chemistry, 43, 5112, 2004.

12. HUHEEY, J. **Inorganic Chemistry**: principles of structure and reactivity 3th ed. New York: Harper and Row, 1983. p. 296.

13. WU, X.; FRASER, C. L. Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: a macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes. **Macromolecules**, v. 33, p. 4053-4060, 2000.

14. ARMSPACH, D.; MATT, D.; KYRITSAKAS, N. Anchoring a helical handle across a cavity: the first 2,2'-bipyridil-capped capable of encapsulating transition metals, **Polyhedron**, v. 20, p. 663-668, 2001.

15. RAYABARAPU, D.K.; CHENG, C.H. New catalytic reation of oxa and azabicyclicalkenes. Accounts of Chemical Research, v. 40, p. 971-983, 2007.

16. KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, W. M. Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 3553-3590, 2000.

17. PAUTZSCH T.; BLANKENBURG, L.; KLEMM, E. Design and synthesis of Ru(IIbipyridyl-containing conjugated polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 722–732, 2004.

18. KALYANASUNDARAM, K. **Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes**, San Diego, Academic Press, 1992, p----.

19. CASPAR, J. V.; MEYER, T.J., Photochemistry of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>.solvent effects, **Journal of American Chemical Society**, v.105, p. 5583-5590, 1983BALZANI, V.; BERGAMINI, G.; MARCHIONI, F.; CERONI, P. Ru(II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 1254–1266, 2006

20. INGLEZ, S. D. ; LIMA, F. C. A.; SILVA ,A. B. F.; SIMIONI A. R.; TEDESCO A. C.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS R. M, Photoinduced electron transfer processes based on novel *tris*(dipyridyl)-ru(II) complex: synthesis and properties of the *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(5,6-*bis*(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>metallomonomer-complex. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 5744, 2007.

21. INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; CAMILO, M. R.; DANIEL, J. F. S.; SANTOS, E. D. A.; LIMA NETO, B. S.; CARLOS, R. M. Electronic structures and transitions of the complexes *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(3-aminopyridine)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.variations of nonchromophoric ligands to modify photochemical reactivity. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1, 2009.

22. CHEN, B.; SLEIMAN, H. F. Ruthenium bipyridine-containing polymers and block copolymers via ring-opening metathesis polymerization. **Macromolecules**, v. 37, p. 5866-5872, 2004.

23. CARLISE, J. R.; WECK, M. Side-chain functionalized polymers containing bipyridine coordination sites: polymerization and metal-coordination studies. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, p. 2973–2984, 2004.

24. CHEN, B.; METERA, K.; SLEIMAN, H. F. Biotin-terminated ruthenium bipyridine ring opening metathesis polymerization copolymers: synthesis and self-assembly with streptavidin. **Macromolecules**, v. 38, p. 1084-1090, 2005.

25. MONTALBAN, A.; STEINKE J.;ANDERSON, M.; BARRET, A.; HOFFMAN, B. Synthesis and ring opening metathetic polymerisation of porphyrazine benzonorbornadiene derivatives, **Tetrahedron Letters**, v.40, p. 8151, 1999.

26. IVIN, K. J.; MOL, J. C., *Olefin* **Metathesis and metathesis polymerization**, New York: Academic Press, 1997. p. 01-11.

27. BIELAWSKI, C.W; GRUBBS, R.H., Living ring-opening metathesis polymerization. **Progress in Polymer Science**. v. 32, p. 1, 2007.

28. DIDIER, A. The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments, **New Journal Chemistry**, v. 29, p. 42, 2005.

29. FÜRSTNER, A., Olefin metathesis and beyond, **Angewandte Chemie. International Edition**, v. 39, p. 3012, 2000

30. SANTANA, S. A. A.; CARVALHO JUNIOR, V. P.; LIMA NETO, B. S. DMSO molecule as ancillary ligand in Ru-based catalysts for ring opening methathesis polymerization. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 21, n. 2, p. 279-287, 2010.

31. SÁ, J.L. S.; VIEIRA, L. H.; NASCIMENTO, E. S. P.; LIMA NETO, B. S., The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-'PPHIND. 3'-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1-2, p. 194-200, 2010

32. SÁ, J. L. S.; LIMA NETO, B. S. Ability of Ru complexes for ROMP tuned through a combination of phosphines and amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1-2, p. 187-190, 2009.

33. PEREIRA, C.; FERREIRA H. G.; SCHULTZ M. S; MILANEZ, J.; IZIDORO, M.; LEME P. C.; SANTOS, R. H. A.; GAMBARDELLA, M. T. P.; CASTELLANO E. E.; LIMA-NETO B. S., CARLOS R. M. Probing the electronic factors responsible for the cyclic electron-transfer induced isomerism *fac*  $\rightleftharpoons$  *mer*: Synthesis, electrochemical and spectroscopic studies of fac-[Mn(CO)<sub>3</sub>(L'–L')L]<sup>0/+</sup> complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 3735, 2005.

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

35. IVIN, K. J., MOL, J. C. **Olefin metathesis and metathesis polymerization**, New York : Academic Press, 1997. p. 01-11

36. MATOS, J. M. E.; BATISTA, N. C.; CARVALHO, R. M.; SANTANA, S. A. A.; PUZZI, P. N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B. S. Metátese de olefinas no Brasil: "Brazil is romping it"! **Química Nova**, v. 30, p. 431-435, 2007.

37. NIECZYPOR, P.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; MOL, J. C.; LUTZ, M.; SPEK, A. L. Synthesis, structure, and metathesis activity of ruthenium carbine complexes containing diphosphines. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 625, p. 58-66, 2001.

38. MATOS, J. M. E.; LIMA-BETO, B. S. Acyclic amines as ancillary ligands in Rubased catalysts for ring opening metathesis polymerization probing the electronics and steric aspects of cyclic and acyclic amines. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry**, v. 259, p. 286-291, 2006.

39. JURIS, A.; BELSER P.; BARIGELLETTI F.; ZELEWSKY,A.; BALZANI V., Excited-state properties of ruthenium(II) tris chelate complexes containing the ligands 2,2'-Bipyridine (bpy) and Dipyrido[3,2-c :2',3'-e] pyridazine (taphen), **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 256-259, 1986.

40. PERRIN, D.D.; ALMARGE, W, L.; PERRIN, D.P. **Purification of laboratory chemicals**. New York: Pergamon Press. 1983. p. 56.

41. 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.

42. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. **Análise Instrumental** 5<sup>a</sup> ed. São Paulo: Bookman, 2002.

43. CALVERT, J. G.; PITTS, J. N. **Photochemistry.** 2. ed. New York: Wiley, 1967. p. 779-789.

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

45. SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1996. p. 543.

46. PAVIA D., L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.**Introduction to spectroscopy a guide for students of organic chemistry**. 2 ed., Orlando, Saunders College Publishing, 1996, p 215.

47. JURIS, A.; BALZANI, V. BARIGELLETI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Ru(II) Polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry and chemiluminescence. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 84, p. 85-277, 1988.

48. ZANELLO, P. **Inorganic electrochemistry:** theory, practice and applications, Northampton: Royal Society of Chemistry, 2003, p. 589-504.

49. SAJI, T.; AOYAGUI, S. Polarographic studies on bipyridine complexes: I. correlation between reduction potencials of iron (II), ruthenium (II) and osmium (II) complexes and those of free ligands . Journal of Eletroanalytical Chemistry and interfacial, v. 58, p. 401, 1975.

50. TAKANO, S.; TAMEGAI, H..; ITOH, T.; OGATA, S.; FUJIMORI, H.; OGAWA, S.;Iida, T.; WAKATSUKI, I. ROMP polymer-based antimicrobial films repeatedly chargeable with silver ions, **Reactive & Functional Polymers**, v.71, p.195, 2011.