

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

RAFAEL PEREIRA MACHADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS TRINUCLEARES DE
RUTÊNIO (II)/COBALTO (II)/MANGANÊS (II) VISANDO A CLIVAGEM DA
MOLÉCULA DE ÁGUA.**

Alfenas – MG

2019

RAFAEL PEREIRA MACHADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS TRINUCLEARES DE
RUTÊNIO (II)/COBALTO (II)/MANGANÊS (II) VISANDO A CLIVAGEM DA
MOLÉCULA DE ÁGUA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica. Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Co-orientadora: Dr.^a Marília I. Frazão Barbosa

Alfenas - MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Machado, Rafael Pereira.
M149s Síntese e caracterização de complexos trinucleares de
rutênio(II)/cobalto(II)/manganês(II) visando a clivagem da molécula de água
-- Alfenas/MG, 2019.
92p. : il. --

Orientador: Antônio Carlos Doriguetto.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de
Alfenas, 2019.
Bibliografia.

1. Rutênio. 2. Fotossíntese. 3. Compostos de coordenação. I. Doriguetto,
Antônio Carlos. II. Título.

CDD-546

RAFAEL PEREIRA MACHADO

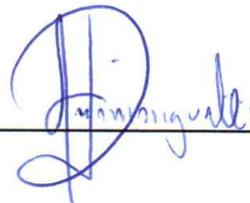
“Síntese e caracterização de complexos trinucleares de rutênio(II)/cobalto (II)/manganês(II) visando à clivagem da molécula de água”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 31 / 07 / 2019

Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto - UNIFAL- MG

Assinatura:



Prof. Dr. Rodrigo de Souza Corrêa - UFOP-MG

Assinatura:



Prof. Dr. Cláudio Viegas Júnior - UNIFAL-MG

Assinatura:



AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por ter me sustentado durante esses dois anos, por ter sempre me reacendido o ânimo, dado coragem, iluminado minha mente e por ter colocado pessoas excepcionais em meu caminho para que esse trabalho fosse realizado.

Agradeço de maneira muito especial à minha noiva, Camila, por sempre estar a meu lado encorajando-me e sendo meu suporte. Por ter passado esses últimos anos me ouvindo falar, mesmo que seja uma área totalmente alheia à sua formação, sobre complexos, orbitais e RMN, mas sempre com paciência e interesse.

Aos meus pais Sebastião e Isabel que por toda minha vida me apoiaram em minhas decisões, pelo encorajamento e confiança; e aos meus irmãos Rodrigo e Patrícia que sempre acreditaram em mim e que mesmo de longe sempre estiveram presentes ao longo desses anos.

Agradeço profundamente meu orientador, Professor Doriguetto, pela confiança depositada em meu trabalho e pelo conhecimento transmitido; e à Marília que mais do que uma co-orientadora, tornou-se uma amiga. Por tudo aquilo que me ensinou e pelo enorme empenho e confiança na realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Júlia, Henrique, Caio e Giovani pelas longas discussões químicas, trocas de ideias, sugestões, ajudas, cafés e risadas que tivemos nesses 2 anos.

Agradeço a UNIFAL-MG e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade e a todos os técnicos e professores que participaram de minha formação.

À professora Rose Maria Carlos do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos por ter disponibilizado de seu laboratório para realização dos ensaios fotoquímicos e pelo conhecimento transmitido.

Aos órgãos de fomento Capes, CNPq, FAPEMIG e FINEP pelo suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O que é a Ciência senão a cura lenta e progressiva para nossa cegueira? É bem verdade que a observação precisa ser preparada por estudos e por soluções anteriores. Encontra-se o que se procura. Só é dado a quem já possui. É por isso que eu falava de um vaivém entre as luzes de dentro e as fora. De qualquer forma, o espírito deve estar numa disposição permanente para refletir, como numa disposição permanente para ver, para ouvir, para atirar na presa em pleno voo, como um bom caçador.¹

RESUMO

O suprimento da demanda energética mundial é um dos maiores desafios enfrentados atualmente pela humanidade. Assim, diversos esforços nas mais diversas áreas da ciência e engenharia têm sido feitos para oferecer novas fontes de energia além dos combustíveis fósseis. Neste âmbito, a luz solar utilizada como força motriz para produção de combustíveis, mediante clivagem da molécula de água, por exemplo, recebe grande destaque no meio científico. Como a transferência eletrônica é condição básica para sistemas que se dedicam a esse propósito, no presente trabalho foram obtidos e caracterizados os quatro complexos inéditos [bis-RuCl(dppb)(bipy)- μ -M(pyterpy)₂](PF₆)₄, onde M = Mn(II), Co(II), ou Ru(II) e [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂- μ -Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ que tiveram sua capacidade em transferir elétrons investigada mediante utilização de metilviologênio como marcador químico, tanto sob condição térmica quanto sob condição luminosa. Também foi feito estudo sobre a influência da natureza dos ligantes e dos metais na estabilidade dos complexos trinucleares em diferentes solventes. O complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂- μ -Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ apresentou-se como o mais estável mesmo na presença de solventes coordenantes.

Palavras-chave: Rutênio. Fotossíntese. Compostos de coordenação.

ABSTRACT

The supply of world energy demand is one of the greatest challenges facing humanity today. Thus, diverse efforts in the most diverse areas of science and engineering have been made to offer new sources of energy beyond fossil fuels. In this context, sunlight used as a driving force for fuel production, by cleavage of the water molecule, for example, receives great prominence in the scientific environment. As the electronic transfer is a basic condition for systems dedicated to this purpose, in the present work were obtained and characterized the four novel complexes $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, where $\text{M} = \text{Mn (II), Co (II), or Ru (II)}$ and $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ and their ability to transfer electrons was investigated through the use of methyl viologen as a chemical marker, both under thermal condition and under light condition. Also, it was studied the influence of the nature of the ligands and metals on the stability of trinuclear complexes in different solvents. The $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ complex was the most stable even in the presence of coordinating solvents.

Key words: Ruthenium. Photosynthesis. Coordination Compounds.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1	FOTOSSÍNTESE NATURAL	11
2.1.1	Oxidação da água	14
2.1.2	Redução de íons H ⁺	16
2.2	RUTÊNIO E FOTOSENSIBILIZADORES	18
3	OBJETIVOS	22
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4	METODOLOGIA	23
4.1	OBTENÇÃO DA ATMOSFERA INERTE DE ARGÔNIO	23
4.2	SOLVENTES E REAGENTES	23
4.3	SÍNTESES	24
4.3.1	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	27
4.3.2	Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₃	28
4.3.3	<i>cis</i> -RuCl ₂ (dppb)(bipy)	28
4.3.4	<i>cis</i> -RuCl ₂ (5,5'-Mebipy) ₂	28
4.3.5	4'-(piridin-4-Il)-2,2':6',2''-terpiridina (PYTERPY)	29
4.3.6	[Mn(pyterpy) ₂](PF ₆) ₂	29
4.3.7	[Co(pyterpy) ₂](PF ₆) ₂	30
4.3.8	[Ru(pyterpy) ₂](PF ₆) ₂	30
4.3.9	[bis-RuCl(dppb)(bipy)-μ-M(pyterpy) ₂](PF ₆) ₄ , onde M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II)	30
4.4.10	[bis-RuCl(5,5'-Mebipy) ₂ -μ-Ru(pyterpy) ₂](PF ₆) ₄	31
4.4	CARACTERIZAÇÃO	31
4.4.1	Análise Elementar	31
4.4.2	Condutividade Molar	32
4.4.3	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)	32

4.4.4	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	32
4.4.5	Difração de raios X de policristais (DRXP)	32
4.4.6	Voltametria Cíclica	33
4.4.7	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	33
4.5	FOTÓLISE CONTÍNUA	33
4.6	INVESTIGAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3$	35
5.2	<i>cis</i> - $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$	35
5.3	4'-(piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina (PYTERPY)	42
5.4	$[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II)	49
5.5	$[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde M = Mn(II), Co(II), ou Ru(II)	52
5.6	<i>cis</i> - $\text{RuCl}_2(5,5'\text{-Mebipy})_2$	73
5.7	$[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	74
5.8	FOTOQUÍMICA	82
6	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Segundo um estudo feito pela *U.S. Energy Information Administration*, agência americana de estatística responsável por analisar, coletar e divulgar dados referentes à produção, distribuição e consumo de energia, estimou-se que ao término de 2018 o consumo energético mundial seria de 19TW, chegando aos 25TW em 2040². Afirmou-se ainda, que a maior parte desse gasto energético atual é provida por combustíveis fósseis, como petróleo e carvão². Como as reservas desses combustíveis são limitadas, a busca por fontes renováveis capazes de suprir a demanda crescente de energia norteia esforços nas mais diversas áreas da ciência³.

Uma das maneiras de utilização de recursos energéticos renováveis é o aproveitamento da luz solar, uma fonte praticamente infinita de energia. Nesse viés, destacam-se a geração de energia solar por células fotovoltaicas que são utilizadas largamente desde a última década até em residências. Outra forma, proposta em 1912 pelo pesquisador italiano Giacomo Ciamician, em Nova Iorque, na abertura do Congresso Internacional em Química Aplicada, é inspirada no modelo fotossintético, adotado pelos vegetais (e algumas bactérias) de utilização da luz solar para produção de substâncias que sirvam como combustíveis⁴.

A fotossíntese, em organismos vegetais, é o processo que envolve a utilização da luz como força motriz para catalisar a redução de CO₂ para formação de carboidratos mediante clivagem da molécula de água⁵. A genialidade do processo consiste em utilizar de fontes abundantes de matéria prima (H₂O e CO₂) e energia (luz solar) para produção de substâncias de alto valor energético agregado (C_n(H₂O)_n). Aos processos que pretendem mimetizar todo, ou parte, do modelo natural de aproveitamento de luz para produção de combustíveis dá-se o nome de fotossíntese artificial^{3,6-10}. Apesar de a ideia da utilização de meios fotoquímicos para obtenção de combustíveis ter sido semeada em 1912, os números de trabalhos nessa área começam a surgir na década de 70 e se avolumam somente por volta de 1990, segundo breves pesquisas realizadas em base de dados pelo termo “fotossíntese artificial”.

À Química Inorgânica é atribuída grande relevância em pesquisas nessa área, principalmente em estudos envolvendo química de coordenação. Os complexos inorgânicos apresentam-se como um dos meios mais eficazes para produção de combustíveis mediada por estímulo luminoso. Isso se deve ao fato de eles atenderem

aos requisitos fundamentais para mimetizar a fotossíntese natural: 1) serem capazes de absorver luz na região do visível (região de comprimentos de onda mais abundante na luz solar); 2) formarem espécies em estados excitados capazes de promover reações redox subsequentes; 3) sob condições adequadas, catalisar a clivagem da molécula de água. Esses são apenas alguns dos requisitos que conferem racionalidade ao planejamento de sistemas fotossintéticos artificiais.

A obtenção de um sistema artificial capaz de reproduzir todas as etapas da fotossíntese, desde a absorção da luz, oxidação do H_2O gerando O_2 e redução do CO_2 a carboidratos, ainda não foi alcançada. A maior dificuldade reside no fato de os sistemas fotossintéticos naturais serem extremamente complexos e na necessidade de trabalharem de forma a acoplarem toda sequência de reações de forma orquestrada. Até o momento, poucos detalhes do funcionamento desses sistemas foram descobertos^{11,12}. Entretanto, partes dos sistemas naturais já foram mimetizadas e estimulam pesquisas subsequentes para seu aprimoramento.

Como desenvolvimento de partes do sistema natural, são relevantes os trabalhos que se dedicam à clivagem da molécula de água para evolução de O_2 e H_2 , ou a produção de produtos de redução do CO_2 como o ácido fórmico¹³⁻¹⁶. A maioria desses trabalhos, envolvem síntese de complexos, ou utilização de dois ou mais complexos num mesmo meio, que possuam uma porção fotosensibilizadora, capaz de absorver na região visível, e uma porção que catalise a clivagem do H_2O . Encontram-se, então, muitos trabalhos envolvendo a síntese de complexos com a finalidade de clivar o H_2O contendo rutênio, geralmente como fotosensibilizador, manganês e cobalto, geralmente como sítios catalíticos, e ligantes polipiridínicos^{10,17,26-28,18-25}.

Neste sentido, este trabalho centrou-se na obtenção de complexos trinucleares com os metais rutênio, manganês ou cobalto, todos no estado de oxidação +2, contendo uma subunidade bis-terpiridínica como ponte entre sítios periféricos de Ru(II) vislumbrando um estudo da capacidade em clivar a molécula de água mediante estímulo luminoso ou sob condições térmicas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura aborda os temas da fotossíntese natural como modelo para sistemas artificiais para produção de combustíveis e relata o papel da química de coordenação nessa área.

2.1 FOTOSSÍNTESE NATURAL

Giacomo Ciamician inicia seu memorável artigo publicado na revista Science em 1912 dizendo que “A civilização moderna é filha do carvão”⁴, querendo demonstrar a quase total dependência dos combustíveis fósseis para o progresso alcançado pela humanidade desde a revolução industrial. Tais combustíveis são gerados por processos geológicos com duração de milhões de anos através da sedimentação de matéria orgânica advinda majoritariamente de tecidos vegetais. Logo, em última análise, a fonte de energia mais utilizada pelo homem moderno está relacionada diretamente ao processo fotossintético desenvolvido pela natureza ao longo de eras.

Fotossíntese natural é o nome dado ao processo em que alguns organismos vivos como plantas e bactérias são capazes de produzir seu próprio alimento a partir de substâncias abundantes como H₂O e CO₂ mediante absorção de luz. A Equação 1 representa a equação global da formação de glicose em plantas superiores, embora o processo dependa de inúmeras etapas intermediárias.



Basicamente, o sistema fotossintético natural é formado por uma parte fotossensibilizadora, responsável por absorver a energia da luz solar e encaminhar os elétrons do estado excitado para a parte receptora. A vacância gerada no fotossensibilizador é suprida por elétrons advindos da parte doadora, que por sua vez é capaz de promover a oxidação da água gerando O₂ e íons H⁺. Portanto, a água funciona como fonte de elétrons que serão utilizados em etapas subsequentes para redução do gás carbônico. A Figura 1 ilustra esse esquema.

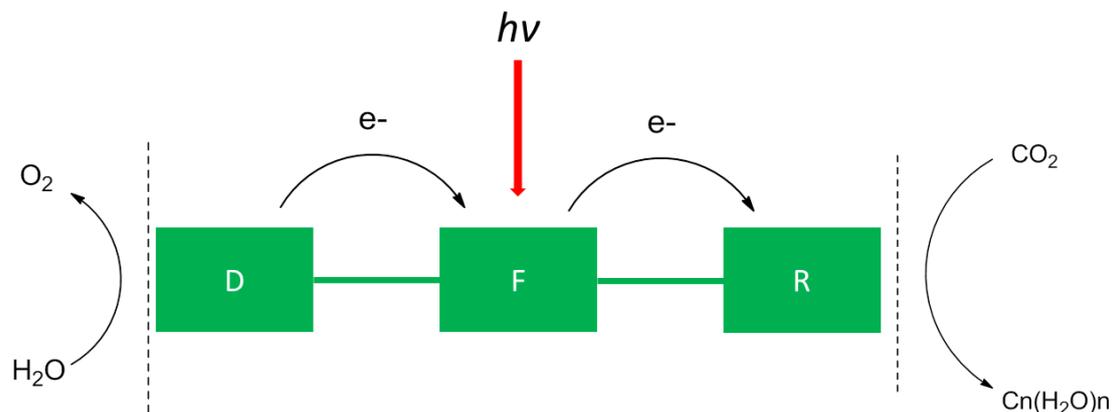


Figura 1 - Esquema simplificado da Fotossíntese Natural. D - doador de elétrons. F-fotossensibilizador. R - receptor de elétrons.

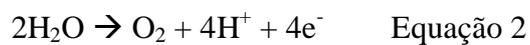
Fonte: do autor.

Nota-se então que a capacidade em absorver a radiação solar e canalizar essa energia recebida para geração de combustíveis (alimentos) é fundamental para manutenção da vida no planeta.

A Figura 1 apresenta o processo de uma forma simplificada que pode ainda ser dividido em duas partes. Uma delas, as reações dependentes da luz e outra, as reações de fase escura, não dependentes da luz. Os produtos da fase luminosa são O_2 , que é devolvido para o ambiente e utilizado pelos organismos heterotróficos como agente oxidante, e NADPH, que funcionará como agente redutor nas etapas de fase escura para produção de carboidratos. As pesquisas que pretendem mimetizar o modelo natural concentram seus esforços para serem capazes de reproduzir a fase luminosa da fotossíntese.

A fase luminosa é constituída pelos fotossistemas I e II. No fotossistema II, a clorofila P680 absorve um fóton (de comprimento de onda de 680 nm) e um elétron é promovido para o estado excitado. Ao invés desse elétron retornar ao estado fundamental, ele é transferido por uma série de intermediários ao fotossistema I, onde a clorofila P700 absorve um fóton de comprimento de onda de 700 nm e, novamente, o elétron excitado é conduzido por uma série de intermediários até a promover a formação de NADPH a partir de $NADP^+$ (nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato). O NADPH formado funciona como agente redutor nas etapas de fase escura, participando da redução do CO_2 no chamado ciclo de Calvin-Benson.

A vacância gerada pela perda de um elétron na clorofila P680 ativa o chamado centro de evolução de oxigênio (CEO), um *cluster* de manganês e cálcio suportado por resíduos de tirosina, capaz de oxidar a molécula de água conforme a equação 2.



A Figura 2 apresenta um esquema da fase luminosa da fotossíntese.

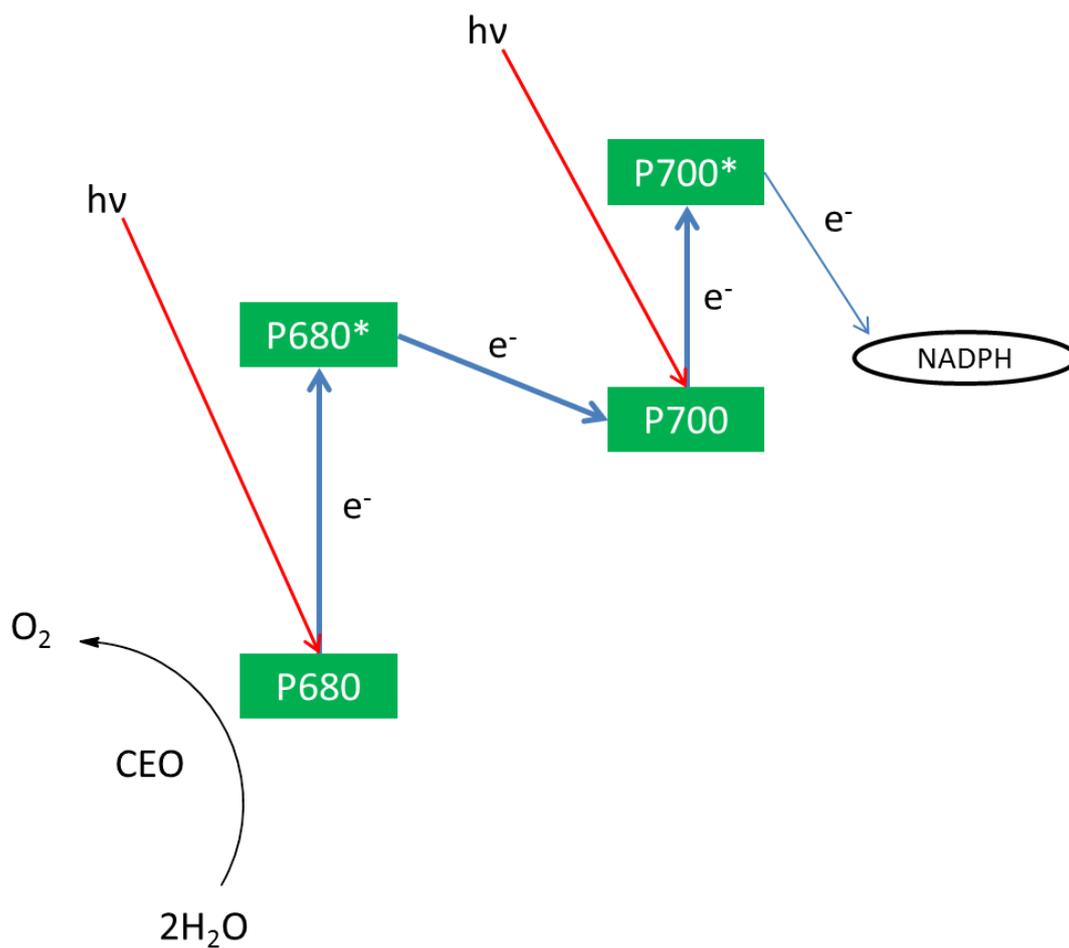


Figura 2 - Esquema da transferência de elétrons na fase luminosa da fotossíntese.
Fonte: do autor.

2.1.1 Oxidação da água

A oxidação da água no sistema fotossintético natural, como já mencionado anteriormente, é catalisada por um cluster de manganês e cálcio que teve sua estrutura recentemente determinada^{12,29}.

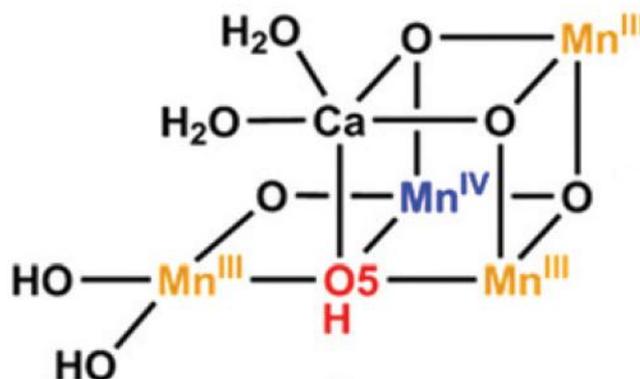


Figura 3 - Esquema químico do cluster de manganês e cálcio.
Fonte: Biaobiao Zhang (2018)¹¹

Esse chamado centro de evolução de oxigênio (CEO) possui um funcionamento extremamente complexo que ainda não foi completamente elucidado. Entretanto existem alguns pontos essenciais para que ele funcione. O primeiro deles é que deve haver uma sinergia entre os metais envolvidos no complexo para que conduzam eficazmente o processo de oxidação da água que envolve $4e^-$ (Equação 2 e Figura 2). Outro fator é que o CEO deve ser capaz de “acumular vacâncias” para promover a retirada de elétrons da água; sob esse aspecto, a presença do manganês no *cluster* pode ser explicada pelo fato de o Mn possuir estados de oxidação variáveis e interconversíveis.

Deve haver também uma transferência de prótons acoplada a uma transferência de elétrons, ou seja, os íons H^+ gerados devem ser conduzidos para outros compartimentos do cloroplasto da célula vegetal e para que todo esse maquinário funcione adequadamente, é necessário um arranjo supramolecular capaz de organizar e posicionar corretamente todas as subunidades envolvidas nas reações.

Por fim, o CEO deve ser estável o suficiente para resistir às condições drásticas das reações redox envolvidas.

Inspirados no CEO das plantas, algumas pesquisas são direcionadas para obtenção de um sistema semelhante que mimetize ao menos em parte o sistema natural, devido a sua alta complexidade, como já discutido acima. Exemplo disso é o trabalho desenvolvido por Michael S. Eberhart e colaboradores publicado em 2018 no prestigioso periódico da área de Química JACS¹³ em que um complexo polipiridínico de rutênio foi adsorvido numa superfície de TiO₂ e mediante excitação luminosa foi capaz de promover a oxidação de hidroquinonas em solução.

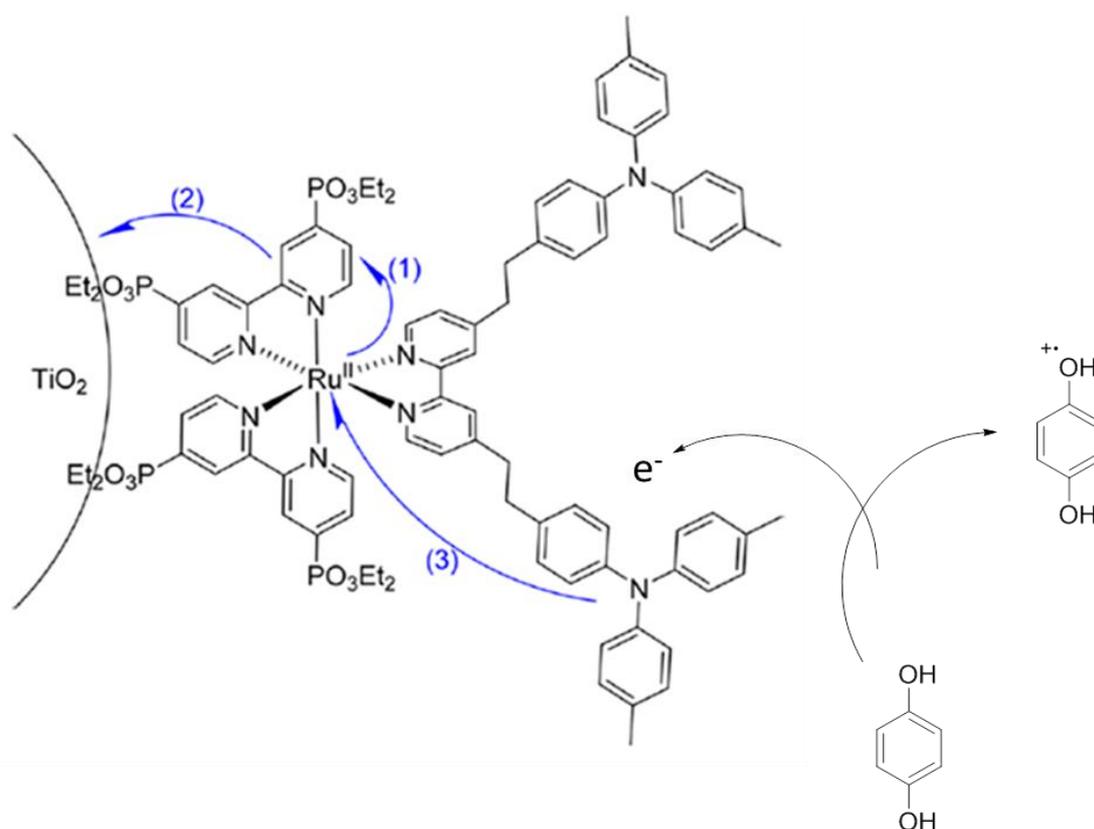


Figura 4 – Esquema do processo de transferência de elétrons em sistema artificial.
Fonte: adaptado de Michael S. Eberhart (2018)¹³.

Nesse sistema, inicialmente, um fóton é absorvido pelo centro metálico e ocorre uma transferência de carga do metal para o ligante (MLCT). Ao invés desse elétron retornar ao estado fundamental, ele é direcionado para a superfície de TiO₂, formando então a espécie Ru³⁺, que por sua vez é reduzido de volta a Ru²⁺ por elétrons advindo dos fragmentos arilamínicos. Até esse ponto, pode-se dizer que houve uma reprodução do que ocorre no fotossistema II com a clorofila P680. A vacância eletrônica gerada no fragmento arilamínico é capaz de promover a oxidação da hidroquinona presente em

solução e restaurar a natureza inicial do complexo adsorvido na superfície de TiO_2 . Analogamente, pode-se dizer que o fragmento arilamínico é mimético do CEO natural pelo fato de restituir um elétron ao fotossensibilizador e ser capaz de oxidar uma espécie em solução.

2.1.2 Redução de íons H^+

Muitos trabalhos no campo da fotossíntese artificial concentram seus esforços em criar sistemas capazes de produzir combustíveis como gás hidrogênio. Analisando novamente a Figura 1, tais trabalhos dedicam-se a mimetizar a etapa receptora de elétrons do fotossistema natural.

Belete B. Beyene e Chen-Hsiung Hung²⁸ publicaram em 2018 um trabalho em que foi desenvolvido um sistema multicomponente capaz de produzir $\text{H}_2(\text{g})$ de uma solução aquosa com pH neutro. Sistemas multicomponentes são aqueles em que o fotossensibilizador e o sítio catalítico não pertencem a uma mesma unidade estrutural, como o exemplo da seção anterior, mas estão dispersos em solução.

Nesse sistema, o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, onde bpy é uma bipyridina, foi utilizado como fotossensibilizador, ácido ascórbico foi utilizado como doador sacrificial de elétrons e um complexo de cobalto e porfirina funcionou como sítio catalítico para formação do H_2 .

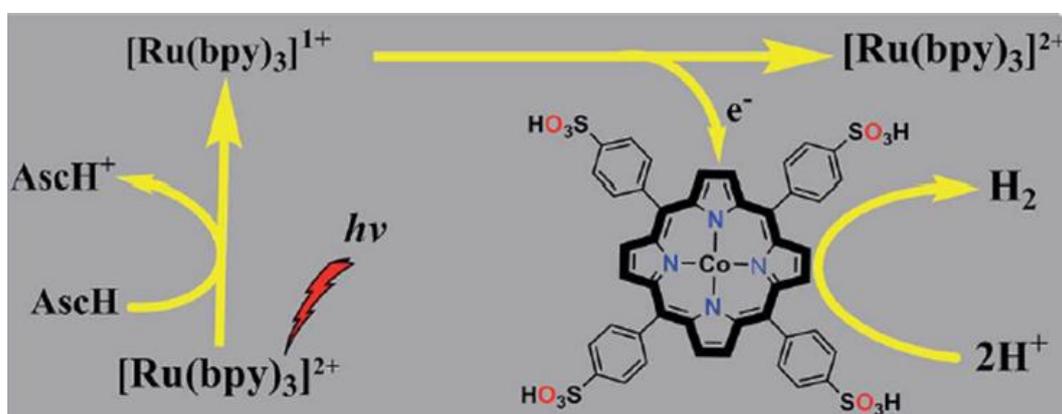


Figura 5 – Esquema do sistema fotocatalítico para evolução de H_2 .
Fonte: Belete B. Beyene e Chen-Hsiung Hung (2018)²⁸.

Inicialmente, ocorre uma transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, do inglês *Metal Ligand Charge Transfer*) no complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, gerando a espécie no $[\text{Ru}^{3+}(\text{bipy})_3]^{*+}$ no estado excitado. Devido a presença de ácido ascórbico na solução, um bom agente redutor, a espécie $[\text{Ru}^{3+}(\text{bipy})_3]^{*+}$ é reduzida a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^+$, que por sua vez é capaz de transferir um elétron para o complexo de cobalto e porfirina, restituindo o fotossensibilizador inicial. A redução dos íons H^+ é então catalisada pelo complexo de cobalto reduzido.

Os pesquisadores conduziram os experimentos em solução de H_2O e de D_2O . Quando utilizada água deuterada, a evolução de gás hidrogênio cessava indicando que o H_2O era a fonte dos H^+ .

Como outro exemplo, Aziz Fihri e colaboradores³⁰, publicaram um trabalho em que sistemas em ponte foram sintetizados e testados para produção de H_2 (Figura 6).

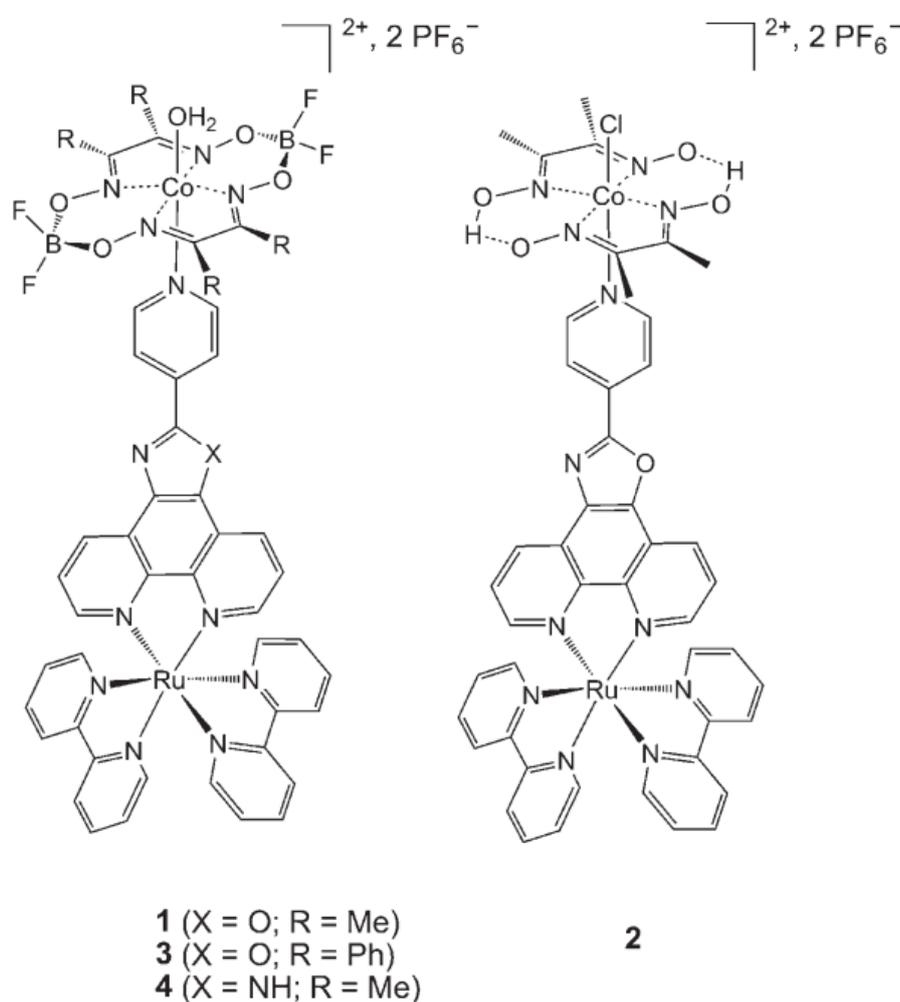


Figura 6 – Estrutura dos complexos binucleares testados para produção de H_2 .
 Fonte: Aziz Fihri³⁰

Nesse modelo, o fotossensibilizador de rutênio e polipiridinas está conectado ao sítio catalítico de cobalto. Em sistemas assim, há a vantagem da melhoria na eficiência da transferência de elétrons que não dependem de choques aleatórios entre os fragmentos dispersos em solução como no modelo multicomponente.

Os pesquisadores utilizaram trietilamina como doador sacrificial de elétrons para restauração do fotossensibilizador e $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{BF}_4$ como fonte de H^+ . Várias condições experimentais foram testadas como troca de solvente, aumento da concentração de Et_3N e $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{BF}_4$, mudança de alguns dos substituintes nos ligantes do complexo. Dentre as várias modificações, o aumento da concentração do doador sacrificial e da fonte de H^+ não manifestaram mudanças significativas na produção de H_2 .

Entretanto, a produção de gás hidrogênio aumentou quando o anel oxazólico foi trocado por um anel imidazólico ($\text{X} = \text{NH}$) e o substituinte R trocado de uma fenila por uma metila (Figura 6). Provavelmente, a quando $\text{R} = \text{Me}$, maior densidade eletrônica reside sobre o metal do que quando $\text{R} = \text{Ph}$, pois este grupo é capaz de deslocalizar sobre si a densidade de carga. Visto que o fragmento contendo o cobalto é o sítio catalítico onde ocorre a redução dos H^+ , quanto maior for a densidade de carga sobre o metal, melhor. A presença do anel imidazólico favorece a transferência de elétrons entre os sítios metálicos, mais eficazmente do que o anel oxazólico.

Para mensurar o quão hábil um sistema catalítico é para produzir o H_2 , calcula-se o valor de TON (*turnover number*) que diz respeito a quantos moles do produto são formados para cada mol do catalisador utilizado. Neste trabalho, o complexo **3** da Figura 6 teve um valor de $\text{TON} = 12$ sob 4h de irradiação, já o complexo **4** teve um valor de $\text{TON} = 104$ nas mesmas 4h de irradiação³⁰.

2.2 RUTÊNIO E FOTOSSENSIBILIZADORES

Desde os embates, mediados por Berzelius no século XIX, entre Gottfried Wilhelm Osann e Carl Ernst Claus para o mérito do descobrimento do elemento rutênio³¹ até hoje, muito foi explorado e desenvolvido no que se refere à sua química. O rutênio é um metal da segunda série de transição capaz de apresentar estados de oxidação que podem variar de -2 a +8, excetuando-se o -1³². Essa variabilidade de

configurações eletrônicas permite que várias espécies de compostos sejam obtidas com aplicabilidade em diversas funções, como biologia, medicina, catálise, nanociência, fotoquímica e fotofísica^{10,17,26-28,18-25}. As espécies Ru^{2+} ($[\text{Kr}]4d^6$) e Ru^{3+} ($[\text{Kr}]4d^5$) são as mais comuns em compostos de coordenação na sua maioria penta e hexacoordenados de *spin* baixo; e apresentam a interconversão entre as configurações d^6 e d^5 facilmente moduladas por estratégias sintéticas³¹.

A diferença de reatividade entre essas duas configurações mais comuns do rutênio pode ser exemplificada pela natureza das ligações metal-ligante e sua influência em processos catalíticos. O Ru^{2+} , em um campo octaédrico forte apresenta configuração t_{2g}^6 e é reconhecidamente um excelente π -doador; tanto que o primeiro complexo contendo a molécula de N_2 como ligante foi o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$, fato só explicado pela existência da doação π metal $\rightarrow \pi^*$ do ligante, já que N_2 não é um σ -doador. Outro fato que confirma o íon Ru^{2+} como um bom retrodoador é que o estiramento CN, observado em espectroscopia de absorção na região do infravermelho, em nitrilas coordenadas sempre ocorre em números de ondas mais baixos que para nitrilas livres. Ou seja, a ligação CN é enfraquecida pela diminuição da ordem de ligação gerada pela presença de elétrons advindo do Ru nos orbitais antiligantes do CN. Já o íon Ru^{3+} , de configuração t_{2g}^5 , sob um campo octaédrico, comporta-se como um π -acceptor, onde, invariavelmente, o estiramento CN em nitrilas coordenadas, como em $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NCR}]^{3+}$ é maior do que em nitrilas livres. Esse comportamento é explorado para catalisar reações de oxidação de nitrilas a amidas, pois o retiro de densidade eletrônica causado pelo Ru^{3+} , torna o carbono da nitrila mais eletrofílico, mais suscetível, portanto, ao ataque nucleofílico de moléculas de água ou íons hidróxido³¹⁻³⁴.

Como mencionado acima, os complexos de rutênio são amplamente utilizados nas mais diversas áreas correlatas à química de coordenação. Dentre essa vasta gama de complexos, aqueles formados entre Ru^{2+} e polipiridinas são explorados, por exemplo, na obtenção de precursores para síntese de arranjos supramoleculares, novos candidatos a fármacos³⁵⁻³⁷ e de fotossensibilizadores.

Merece destaque o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ sintetizados pela primeira vez em 1972 por Adamson e colaboradores³⁸. Tal complexo foi o pioneiro na utilização do rutênio e polipiridinas na área de fotoquímica e desde então foi largamente explorada essa classe de compostos, embora muitos dos trabalhos (inclusive alguns dos já citados anteriormente) ainda utilizem $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ como fotossensibilizador e concentrem suas pesquisas na descoberta de novos sítios catalíticos.

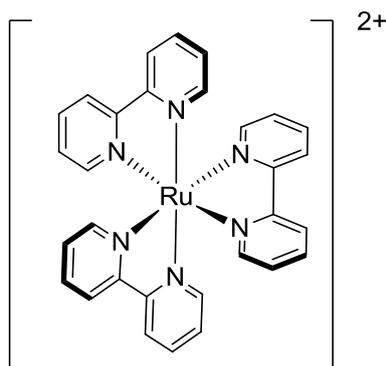


Figura 7 – Complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.
Fonte: do autor.

Em seus experimentos, a equipe de Adamson constatou que o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, sob irradiação de 410 nm, formava uma espécie excitada com potencial redutor suficiente para levar o complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^+$. A espécie $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ gerada, era então regenerada a $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ no próprio meio reacional mediada pela luz aplicada. O grande insight do grupo pode ser atribuído à descoberta de um complexo em que a interconversão $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ fotoestimulada era capaz de promover reações redox subsequentes através de um mecanismo de transferência de elétrons de esfera externa^{33,34,38}.

Como exemplo de um análogo do complexo de Adamson, o trabalho publicado por Edjane Rocha dos Santos e colaboradores³⁹ apresenta um fragmento de rutênio e polipiridinas como sendo capaz de absorver radiação e promover uma transferência de carga do metal para o ligante. Como o ligante perilênico apresenta um grande número de insaturações é possível a acomodação de até 2 elétrons advindos do metal, gerando assim uma espécie $[\text{Ru}^{4+}(\text{L}^{2-})]^*$ capaz de promover reações redox subsequentes além de gerar no seio da solução oxigênio singleto (Figura 8).

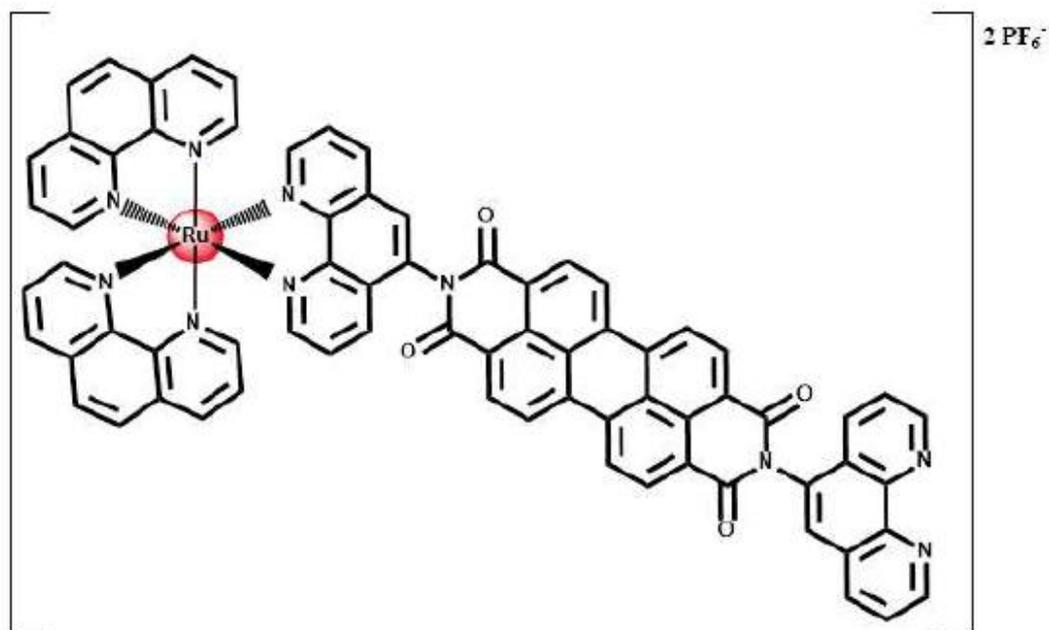


Figura 8 - Estrutura do complexo contendo Ru como unidade fotossensibilizadora.
 Fonte: Edjane Rocha dos Santos (2016)³⁹

Por fim, grande variedade de complexos de rutênio e polipiridinas têm sido preparados e caracterizados com o intuito de elucidar o potencial redox, reatividade no estado excitado, transferência eletrônica, cinética de substituição e reatividade, em função dos efeitos estruturais oriundos de uma grande diversidade de ligantes polipiridínicos, como exemplo a 4'-(piridin-4-il) - 2,2':6',2'' - terpiridina^{10,40-43}.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn(II)}$, Co(II) ou Ru(II) e $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ e a investigação da transferência eletrônica e/ou de energia entre os sítios metálicos mediante estímulo luminoso para verificação da possível atividade para catalisar a clivagem da molécula de água.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Síntese e caracterização do complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$;
- b) Síntese e caracterização do complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(5,5'\text{-Mebipy})$;
- c) Síntese e caracterização do ligante 4'-(piridin-4-il) - 2,2':6',2'' - terpiridina (pyterpy);
- d) Síntese e caracterização dos complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, onde $\text{M} = \text{Mn(II)}$, Co(II) ou Ru(II) ;
- e) Síntese e caracterização dos complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn(II)}$, Co(II) ou Ru(II) ;
- f) Síntese e caracterização do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$;
- g) Estudo da estabilidade em solventes coordenantes dos complexos finais;
- h) Investigação da clivagem da molécula de água na presença dos complexos dos itens “e” e “f” mediante estímulo luminoso ou sob condições térmicas.

4 METODOLOGIA

A seguir é descrita a metodologia, solventes e reagentes utilizados para obtenção dos complexos propostos neste trabalho.

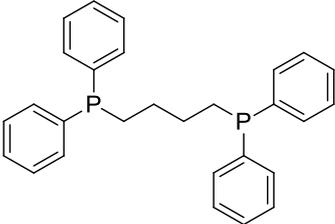
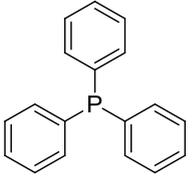
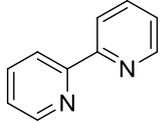
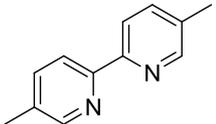
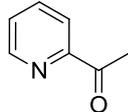
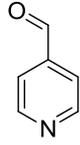
4.1 OBTENÇÃO DA ATMOSFERA INERTE DE ARGÔNIO

A atmosfera inerte foi obtida pela passagem de gás argônio por uma coluna de purificação composta de camadas alternadas de anéis de vidro (0,5 cm de diâmetro x 0,5 cm de altura) e catalisador do tipo BTS - R - 3 - 11 (Fluka Chemika), mantida à 60 °C para sua ativação, seguindo então para duas colunas contendo sílica gel e cloreto de cálcio, respectivamente.

4.2 SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes utilizados foram diclorometano, acetona, metanol, hexano (mistura de isômeros), etanol, éter etílico e tolueno, em sua maioria das marcas Sigma-Aldrich® e Synth® e não passaram por processos prévios de purificação. Os reagentes utilizados foram de procedência Sigma-Aldrich®. Todos foram utilizados como recebidos do fabricante. Os ligantes utilizados estão listados com suas respectivas estruturas na Tabela 1.

Tabela 1 - Ligantes e reagentes orgânicos comerciais utilizados.

Nome do Reagente	Fórmula estrutural
1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb)	
Trifenilfosfina (PPh ₃)	
2,2'-bipiridina (bipy)	
5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (5,5'-Mebipy)	
2-acetilpiridina	
4-piridincarboxaldeído	

Fonte: do autor.

4.3 SÍNTESES

A seguir são descritas as metodologias de síntese do ligante 4'-(piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina (pyterpy) e dos complexos propostos neste trabalho. Um esquema da rota sintética adotada é apresentado nas Figuras 9, 10a e 10b.

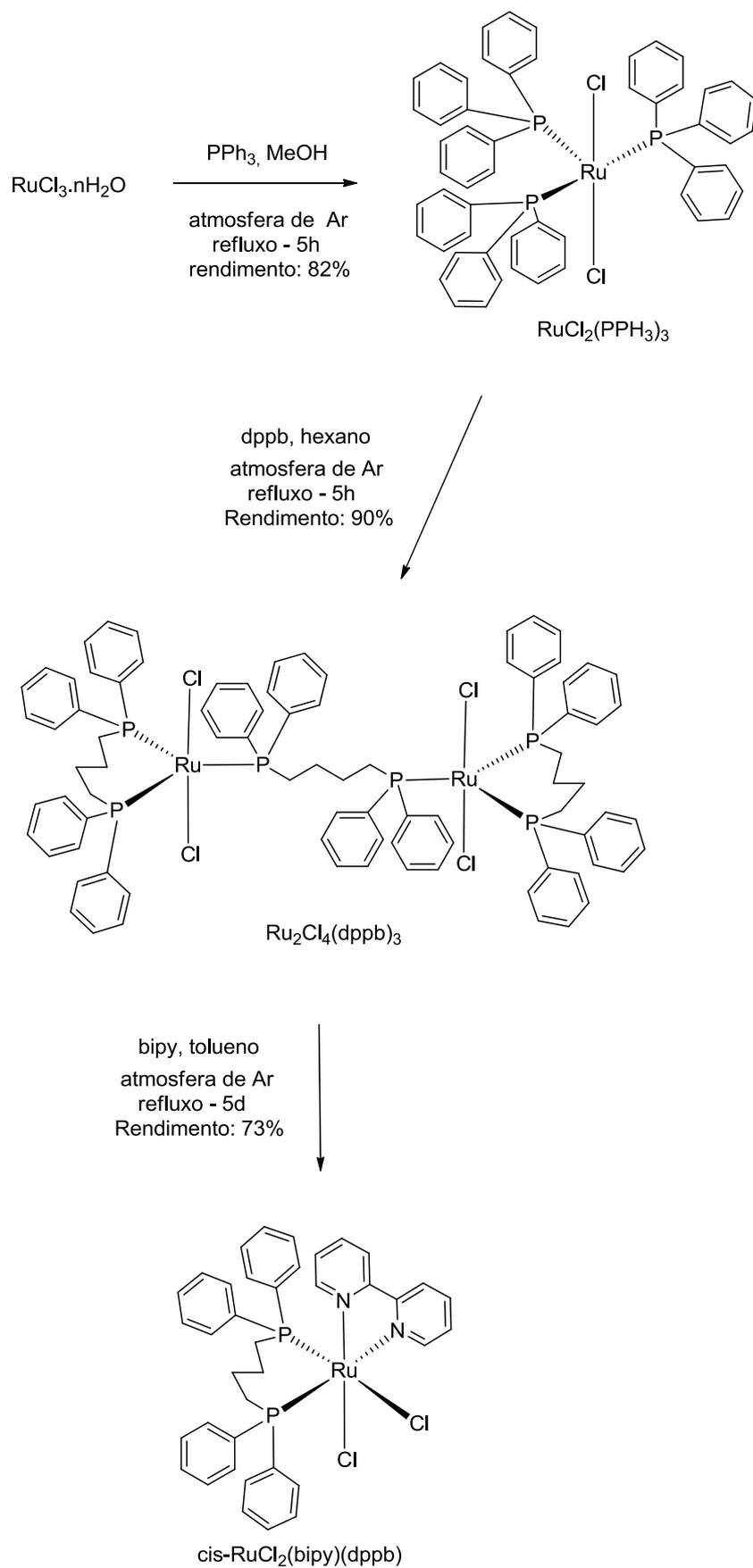


Figura 9 - Rota Sintética do complexo $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$.
Fonte: do autor

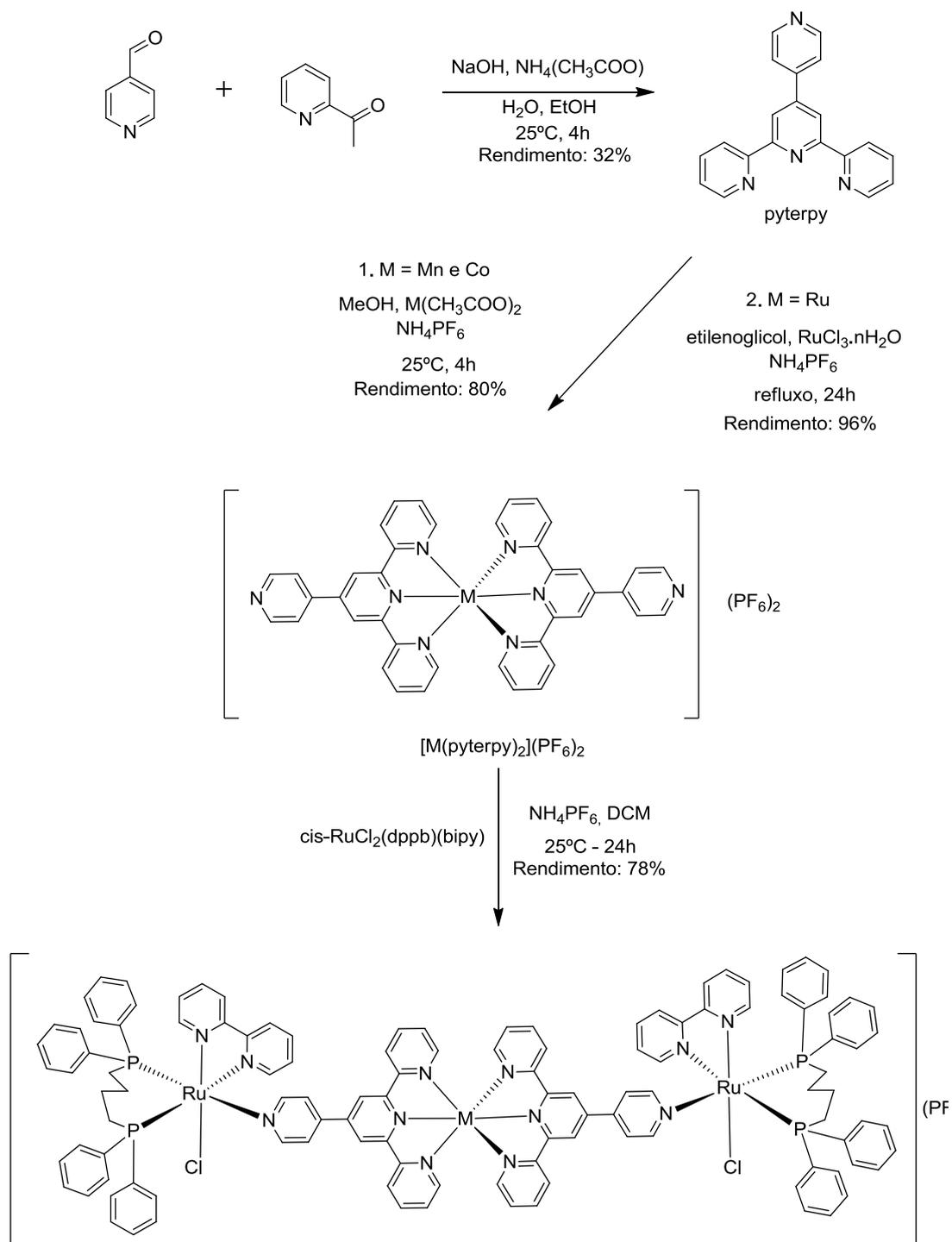


Figura 10a - Rota sintética dos complexos de fórmula geral [bis-RuCl(dppb)(bipy)-μ-M(pyterpy)₂](PF₆)₄, onde M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II).

Fonte: do autor

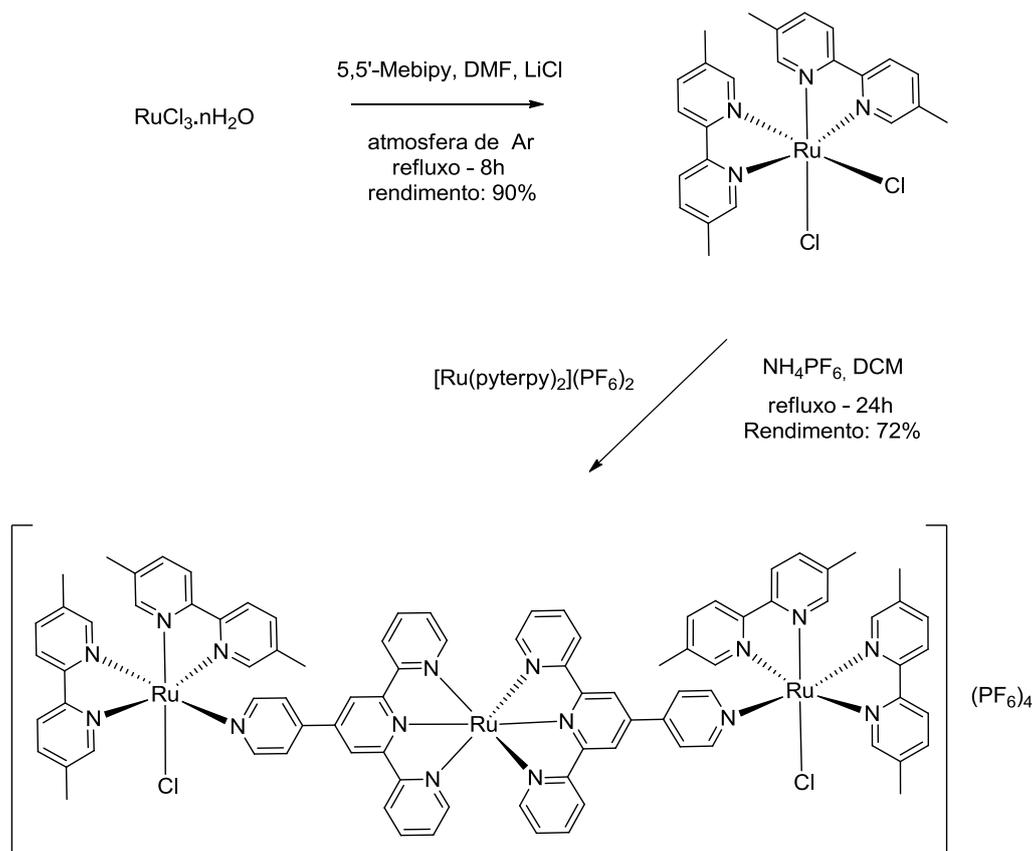


Figura 10b - Rota sintética do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$.
 Fonte: do autor.

4.3.1 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

O complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ foi preparado por modificação do processo descrito por Stephenson e Wilkinson⁴⁴. Em um balão tritubulado de 250 mL, 125 mL de metanol foram desaerados com argônio por 40 min. Em seguida, foi adicionado 1,0 g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4,8 mmol) e a solução foi mantida sob refluxo, agitação e atmosfera inerte por 15 min. Após esse tempo, 6,0 g (22,9 mmol) de PPh_3 foram adicionados e a solução foi mantida nessas condições por 5h. O precipitado marrom escuro formado foi filtrado a quente sob pressão reduzida em funil de placa sinterizada e lavado com alíquotas de hexano e metanol. O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 82% (3,8g).

4.3.2 Ru₂Cl₄(dppb)₃

O complexo Ru₂Cl₄(dppb)₃ foi preparado por modificação do processo descrito por Bressan e Rigo⁴⁵. Em um balão tritubulado de 250 mL, 125 mL de hexano foram desaerados com argônio por 40 min. Em seguida, foi adicionado 1,0 g (1,04 mmol) de RuCl₂(PPh₃)₃ e 0,97 g (2,3 mmol) de dppb, nessa ordem. O sistema foi mantido sob refluxo, agitação e atmosfera inerte por 5 h. Após esse tempo, o precipitado verde formado foi filtrado em funil de placa sinterizada a quente sob pressão reduzida e lavado com alíquotas de metanol (2x10 mL). O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 90% (0,45 g).

4.3.3 *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy)

O complexo *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy) foi preparado por modificação do procedimento descrito por Queiroz *et. al.*⁴⁶. Em um tubo de Schlenk 50 mL de tolueno foram desaerados com argônio por 20 min. Em seguida foi adicionado 0,5 g (0,30 mmol) de Ru₂Cl₄(dppb)₃ e 0,10 g (0,67 mmol) de bipy. O sistema foi mantido sob vácuo, agitação e refluxo por 5 dias. O precipitado vermelho formado foi filtrado sob pressão reduzida em funil de placa sinterizada. O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 73% (0,34 g).

4.3.4 *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂

O complexo *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂ foi preparado por modificação do procedimento descrito por Sullivan *et. al.*⁴⁷. Em um balão tritubulado de 250 mL, 50 mL de DMF foram desaerados com Ar por 40 min. Na sequência foram adicionados 0,5 g (2,41 mmol) de RuCl₃.nH₂O, 0,97 g (5,30 mmol) de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina e 0,55g (12,97 mmol) de LiCl. A mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 8h. Ao término desse tempo, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e em seguida, 100 mL de acetona gelada foram adicionados à solução que foi mantida em refrigerador por 24 h. O precipitado roxo escuro foi filtrado sob pressão reduzida em funil de placa sinterizada e lavado com água gelada e éter etílico. O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 90% (1,17 g).

4.3.5 4'-(piridin-4-Il)-2,2':6',2''-terpiridina (PYTERPY)

O ligante pyterpy foi obtido por modificação do processo descrito por Nakahara *et al.*⁴⁸. Em um balão monotubulado de 250 mL adicionaram-se 2,2 g (1,9 mL – 20 mmol) de 4-piridincarboxaldeído e 4,8 g (4,4 mL – 40 mmol) de 2-acetilpiridina em 20 mL de etanol sob agitação. Em um béquer foram dissolvidos 2 g (50 mmol) de hidróxido de sódio em 10mL de água destilada e esta solução foi então adicionada ao balão com a solução etanólica. Por fim foi adicionada, gota-a-gota, uma solução de 2,3g (30 mmol) de acetato de amônio preparada em um béquer com 10 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente por 4 h. Após esse tempo, a solução foi filtrada sob pressão reduzida em funil de placa sinterizada com alíquotas de água (3x50 mL) e de etanol (3x50 mL). O filtrado foi purificado por recristalização em mistura de clorofórmio e metanol (1:1). Rendimento: 32% (1,7 g).

4.3.6 [Mn(pyterpy)₂](PF₆)₂

O complexo [Mn(pyterpy)₂](PF₆)₂ foi preparado por modificação do processo descrito por Schubert *et. al.*³⁷. Em um balão motubulado de 100mL com 30mL de metanol, adicionou-se 0,05g (0,20mmol) de acetato de manganês (II) tetrahidratado sob agitação. Em seguida, 0,12g (0,40mmol) do ligante pyterpy foi adicionado. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por 3h, quando então foi feita adição de excesso de NH₄PF₆ e houve imediata formação de um precipitado amarelo claro que após mais 1h sob agitação foi filtrado em funil de placa sinterizada sob pressão reduzida e lavado com alíquotas de metanol (3x10mL), abundantemente com água destilada e alíquotas de éter etílico (3x10mL). O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 82% (0,16g).

4.3.7 [Co(pyterpy)₂](PF₆)₂

O complexo [Co(pyterpy)₂](PF₆)₂ foi preparado por modificação do processo descrito por Schubert *et. al.*³⁷. Em um balão motubulado de 100mL com 30mL de metanol, adicionou-se 0,05g (0,28mmol) de acetato de cobalto (II) anidro sob agitação. Em seguida, 0,17g (0,56mmol) do ligante pyterpy foi adicionado. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por 3h, quando então foi feita adição de excesso de NH₄PF₆ levando a formação de um precipitado vermelho escuro que após mais 1h sob agitação foi filtrado em funil de placa sinterizada sob pressão reduzida e lavado com alíquotas de metanol (3x10mL), abundantemente com água destilada e alíquotas de éter etílico (3x10mL). O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 80% (0,22g).

4.3.8 [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂

O complexo [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂ foi preparado por modificação do processo descrito por Constable *et. al.*¹⁷. Em um tubo de Schlenk, foram adicionados 0,05g (0,24mmol) de RuCl₃.nH₂O e 0,15g (0,48mmol) do ligante pyterpy em 50mL de etilenoglicol. O sistema foi mantido sob vácuo, agitação e refluxo por 24h. A solução apresentou coloração vermelho sangue. Após esse tempo, excesso de NH₄PF₆ foi adicionado e mantiveram-se as condições reacionais por mais 1h. Pela adição de água destilada houve formação de um precipitado preto que foi filtrado sob pressão reduzida em funil de placa sinterizada e lavado abundantemente com água e alíquotas de éter etílico (3x20mL). O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 96% (0,23g).

4.3.9 [bis-RuCl(dppb)(bipy)-μ-M(pyterpy)₂](PF₆)₄, onde M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II)

Os complexos de fórmula geral [bis-RuCl(dppb)(bipy)-μ-M(pyterpy)₂](PF₆)₄, onde M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II), foram preparados por adaptação do procedimento adotado por Valle *et. al.*⁴⁹. Em um balão motubulado de 100mL foi adicionado 0,05g (0,06mmol) de *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy) e meio equivalente (0,03mmol) do complexo [M(pyterpy)₂](PF₆)₂, onde M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II), em 40mL de diclorometano. Após 1h sob agitação à temperatura ambiente, foi adicionado excesso de NH₄PF₆ e a reação foi mantida nas mesmas condições por 24 horas. Por fim, reduziu-se o volume da

solução a cerca de um quinto e precipitou-se o produto pela adição de éter etílico. O precipitado foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado abundantemente com água e alíquotas de éter etílico (3x15mL). O produto foi mantido em dessecador. Rendimento médio: 78%. Cores: M = Mn(II) – laranja; M = Co(II) vermelho tijolo; M = Ru(II) – marrom.

4.4.10 [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄

O complexo de fórmula geral [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ foi preparado por adaptação do procedimento adotado por Valle *et. al*⁴⁹. Em um balão motubulado de 100mL foi adicionado 0,05g (0,096mmol) de *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂ e meio equivalente (0,046mmol) do complexo [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂, em 40mL de diclorometano. Após 1h sob agitação à temperatura ambiente, foi adicionado excesso de NH₄PF₆ e a reação foi mantida nas mesmas condições por 24 horas. Por fim, reduziu-se o volume da solução a cerca de um quinto e precipitou-se o produto pela adição de éter etílico. O precipitado marrom foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado abundantemente com água e alíquotas de éter etílico (3x15mL). O produto foi mantido em dessecador. Rendimento: 72%.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização dos complexos sintetizados foram utilizadas as técnicas usuais de caracterização de complexos inorgânicos, que são descritas a seguir.

4.4.1 Análise Elementar

Para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras obtidas, foram realizadas medidas em triplicata no Analisador Elementar Leco Instrumentos LTDA-modelo TruSpec CHNS-O, equipamento multiusuário instalado na UNIFAL-MG.

4.4.2 Condutividade Molar

As medidas de condutividade foram feitas em um condutivímetro MICRONAL modelo B-330, equipado com cela de platina com constante igual a $0,089 \text{ cm}^{-1}$ da Universidade Federal de Alfenas. Foram utilizadas soluções de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em nitrometano.

4.4.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de IV por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) da marca Thermo Scientific IS50 FT-IR, pertencente ao Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar-UNIFAL-MG). As análises foram realizadas na região espectral compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 8 cm^{-1} .

4.4.4 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1800 pertencente ao Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar-UNIFAL-MG). Os compostos foram dissolvidos em diclorometano, de modo a se obter soluções padrão de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para concentrações desejadas. As medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm na região compreendida entre 200 a 800 nm .

4.4.5 Difração de raios X de policristais (DRXP)

As medidas de difração de raios X de policristal das amostras foram realizadas em um difratômetro automático de pó da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, localizado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG. Foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ (tubo selado, $40 \text{ kV}/30 \text{ mA}$) monocromatizada por cristal de grafite. Ângulo

inicial: 3°; ângulo final: 50°; modo de varredura: step-scan; step: 0,05°; tempo de exposição por ponto: 3 segundos.

4.4.6 Voltametria Cíclica

Os experimentos foram realizados no Laboratório E-111 da Universidade Federal de Alfenas e no Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Bioinorgânica Universidade Federal de São Carlos em um potenciostato/galvanostato da Autolab 128N. Para as medidas foi empregada uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade de 10 mL. Foram utilizados três eletrodos: um de referência de calomelano em solução 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA (perclorato de tetrabutílamônio) em diclorometano, mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; e os eletrodos de trabalho e auxiliar, de platina. Os potenciais anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) foram determinados diretamente durante a medida.

4.4.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em um espectrômetro BRUKER modelo AC-300, operando para ^1H a 300 MHz, para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 121,5MHz e para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 75 MHz, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UNIFAL-MG. Para os espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram utilizados solventes deuterados. Já as amostras de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram solubilizadas em solvente apropriado não deuterado contendo um capilar de D₂O, de modo a ser a referência externa para a frequência do deutério. Os deslocamentos químicos (δ) são apresentados em relação ao TMS (tetrametilsilano) para os experimentos de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e em relação ao H₃PO₄ 85% para o experimento de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

4.5 FOTÓLISE CONTÍNUA

Após a obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos finais, esses foram irradiados sob comprimentos de onda mais próximos de seus máximos de absorbâncias ou em um reator fotoquímico circular com lâmpadas de comprimento de onda específicos (350 nm ou 420 nm) ou em um trem óptico com uma

lâmpada de xenônio e utilização de um filtro para comprimento de onda igual a 520 nm. Esses aparatos foram idealizados no Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Bioinorgânica da Universidade Federal de São Carlos, onde foram realizados os experimentos.

4.6 INVESTIGAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA

A investigação da capacidade em transferir elétrons dos complexos finais foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível na presença de metilviologênio sob condições térmicas (ausência de luz) e sob fotólise contínua em comprimentos de onda específicos em diclorometano. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Bioinorgânica na Universidade Federal de São Carlos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente as propriedades dos precursores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3$, *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ e *cis*- $\text{RuCl}_2(5,5'\text{-Mebipy})_2$ foram abordadas para o melhor entendimento das características dos complexos obtidos. Em seguida, a síntese e caracterização do ligante (piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina (pyterpy) e posteriores complexos são apresentadas.

5.1 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3$

A síntese e a estrutura do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ é discutida pela literatura desde os anos 60^{50,51} até recentemente^{52,53}. O metal adota geometria pirâmide de base quadrada distorcida e sua estrutura cristalina já foi reportada algumas vezes, havendo variações significativas devido a formação de diferentes solvatos ou cocristais. O complexo $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3$, sintetizado pela primeira vez por Bressan e Rigo em 1975, por não ser solúvel em solventes usuais, teve, segundo os autores, sua natureza dimérica atribuída indiretamente por evidências de análise elementar e análises espectroscópicas (UV-Vis e IV) do composto $\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{CO}_2(\text{dppb})_3$. A formação de um complexo binuclear ocorre, segundo os autores, pela utilização de uma bis-difenilfosfina de cadeia metilênica entre os átomos de fósforo com mais de 3 carbonos. A reação entre o $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e o 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) (ou dppe ou ddpm) resulta em um complexo mononuclear. Quando o 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb) é utilizado, um complexo binuclear é formado tendo a fosfina como ligante em ponte. Uma explicação possível é que a medida que a cadeia metilênica aumenta, efeitos estéricos prevalecem, impedindo a acomodação dos ligantes em torno da esfera de coordenação de um único sítio metálico.⁴⁵

5.2 *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$

A síntese do complexo *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ foi feita por modificação do procedimento descrito por Queiroz *et.al.*⁴⁶, utilizando-se tolueno como solvente.

Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do acompanhamento da reação para obtenção do precursor *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$. No primeiro espectro (Figura 11) é apresentada a

faixa de deslocamento químico onde se encontra presente a dppb não complexada ao sítio metálico, $\delta = -16,66$ ppm, evidenciando sua substituição no complexo no curso da reação. Na Tabela 2 são apresentadas as atribuições dos sinais observados. Uma ampliação da região referente ao complexo *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy) é mostrada na Figura 12.

Tabela 2 - Deslocamentos químicos (δ) de RMN ³¹P {¹H} de *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy).

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição	J_{P-P} (Hz)
42,19	d	P ₂	32,80
32,55	s	isômero <i>trans</i>	-
30,48	d	P ₁	32,80
-16,66	s	dppb	-

Fonte: do autor.

Legenda: s - singleto; d – duplete.

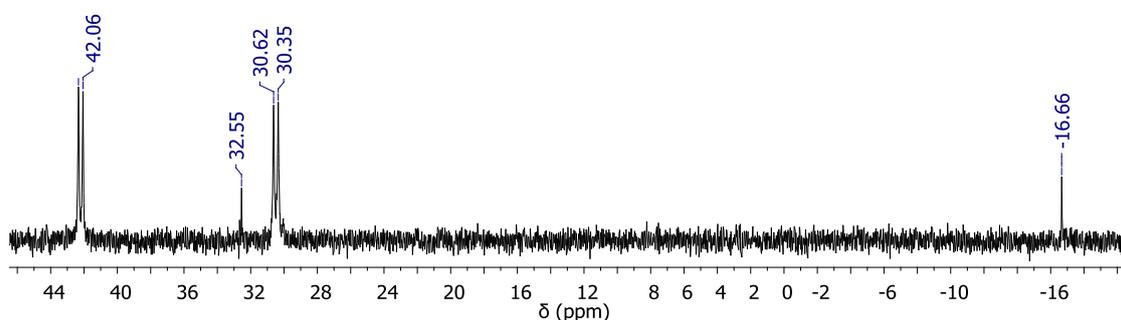


Figura 11 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} de *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy), em CH₂Cl₂.

Fonte: do autor.

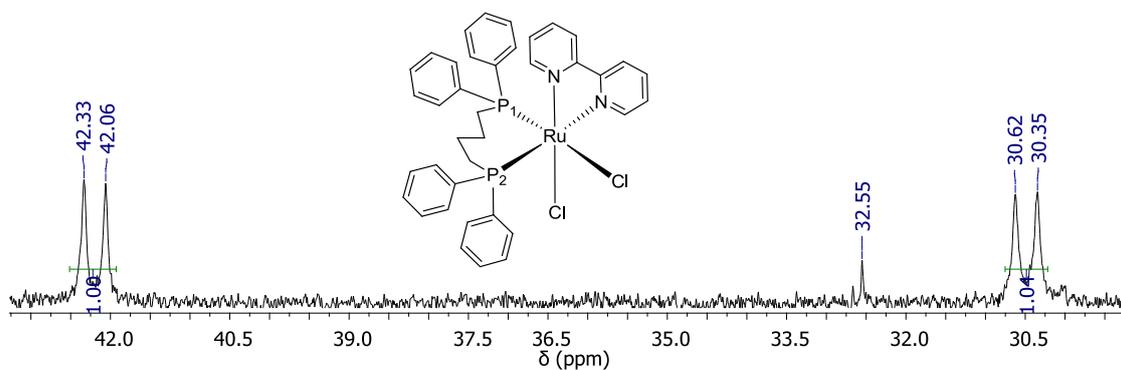


Figura 12 - Expansão do espectro de RMN ³¹P{¹H} de *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy).

Fonte: do autor.

A atribuição dos sinais observados para o isômero *cis* não encontra uma interpretação definitiva na literatura. Alguns trabalhos atribuem o sinal em campo mais baixo (≈ 40 ppm) ao átomo de fósforo *trans* ao nitrogênio da bipyridina e o sinal em campo mais alto (≈ 30 ppm) ao átomo de fósforo *trans* ao cloro^{46,54}. Outros, embora tendo como participantes alguns dos mesmos autores, fazem a atribuição inversa, $\delta \approx 40$ ppm ao $P_{\text{trans}} - \text{Cl}$ e $\delta \approx 30$ ppm ao $P_{\text{trans}} - \text{N}$ ⁵⁵.

Uma forma de se atribuir os sinais observados, como apresentado na Tabela 2, pode levar em conta a eletronegatividade dos átomos *trans* ao fósforo, em que o átomo mais eletronegativo é capaz de desblindar com maior intensidade determinado núcleo fazendo com que a ressonância entre os estados de *spins* nucleares demande mais energia. Linus Pauling atribuiu ao nitrogênio e ao cloro valores de eletronegatividade iguais a 3,0 (unidades de Pauling) levando em consideração dados sobre energias de ligação³³. Entretanto, Mann, Meek e Allen, no ano 2000, baseando-se na energia média dos elétrons na camada de valência e nas energias de configuração, atribuíram valores de eletronegatividade ao nitrogênio de 3,066 (unidades de Pauling) e ao cloro de 2,869 (unidades de Pauling).⁵⁶

Somando-se aos dados de Allen e colaboradores, a eletronegatividade do nitrogênio é maior ainda que a do cloro, nesse caso, por se tratar de um nitrogênio com hibridização sp^2 , ou seja, com o caráter *s* mais elevado, aumentando ainda mais a tendência do átomo atrair os elétrons (eletronegatividade).

O simpleto referente ao isômero *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$, aparece com deslocamento químico em 32,55 ppm, o que poderia ser contraditório com o raciocínio desenvolvido acima tendo em vista que neste caso ambos átomos de fósforo estão *trans* a átomos de nitrogênio. Entretanto, não só os efeitos eletrônicos são responsáveis pelo deslocamento químico. Os efeitos estéricos também devem ser analisados. O primeiro trabalho a compilar uma série de evidências de que os efeitos estéricos influenciavam significativamente o deslocamento químico dos sinais em RMN ^{31}P de compostos como as fosfinas foi Chadwick Tolman⁵⁷.

As fosfinas possuem geometria trigonal-piramidal análoga às aminas e o ângulo formado entre seus substituintes afeta diretamente a blindagem dos núcleos de fósforo. Tomando como exemplos a trimetilfosfina (PMe_3) e a trifetilfosfina (PPh_3), a influência do chamado ângulo de Tolman (ângulo de cone, θ) é exemplificada (Figura 13).

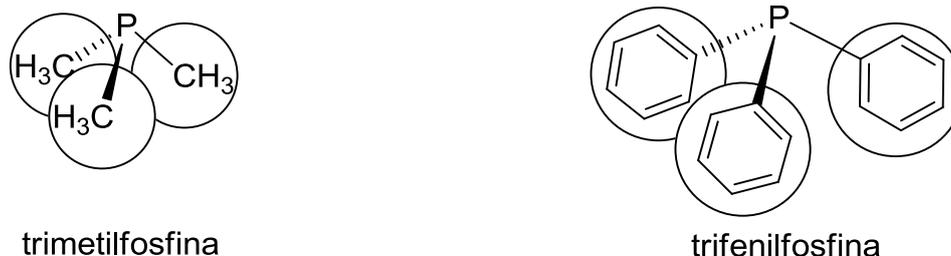


Figura 13 – Representação do efeito dos substituintes no ângulo de cone de fosfinas.
 Fonte: do autor.

No PMe_3 , como os substituintes ocupam um volume menor ao redor do átomo de fósforo, o ângulo de cone é reduzido ($\theta = 118^\circ$) em relação ao formado no PPh_3 ($\theta = 145^\circ$). Essa redução do ângulo no PMe_3 faz com que os núcleos de fósforo sejam mais desblindados levando a um deslocamento químico de 62 ppm, enquanto que o deslocamento químico para PPh_3 é de 6 ppm⁵⁷.

Com isso, a atribuição dos sinais em RMN ^{31}P deve ser feita levando-se em consideração tanto os efeitos eletrônicos quanto os efeitos estéricos. A Figura 14 é um esquema de como os núcleos de fósforo são afetados por esses dois efeitos.

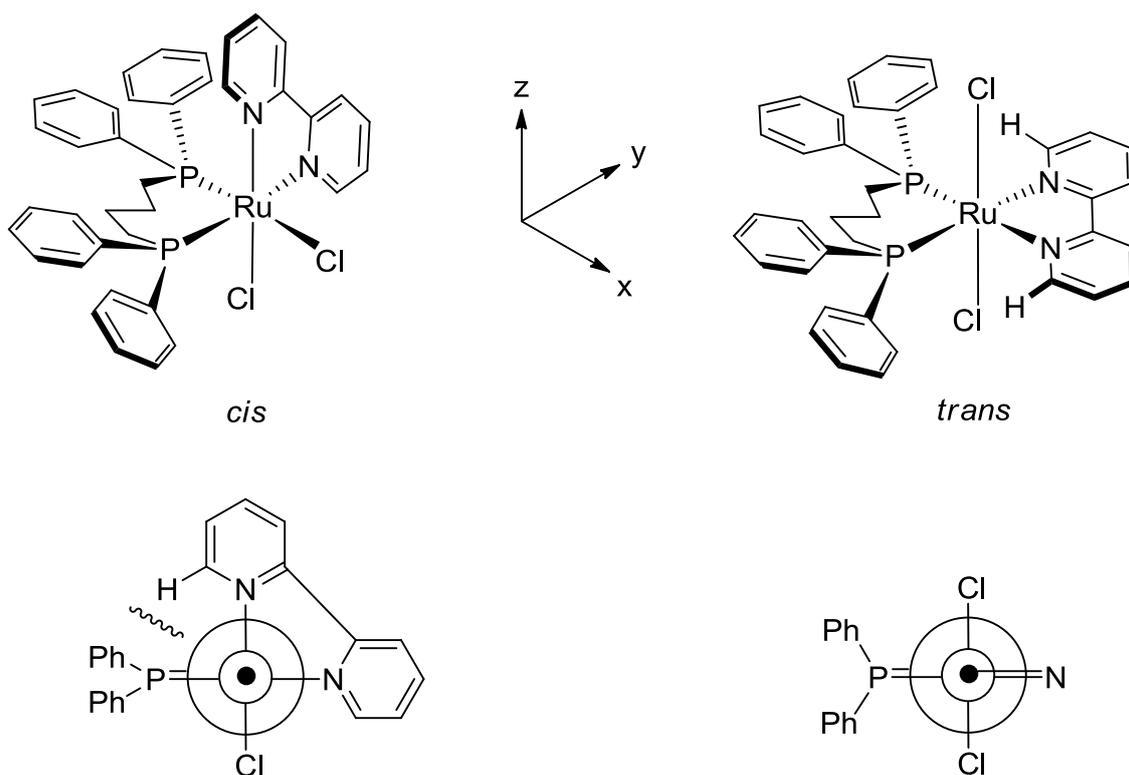


Figura 14 – Projeções dos complexos $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ e $\text{trans-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$.

Fonte: do autor.

As projeções da Figura 14 são obtidas pela visão ao longo do eixo X. No caso do isômero *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy), o eixo X contém as ligações Cl-Ru-P (ponto, círculo menor e círculo maior, respectivamente) e nota-se que por efeitos estéricos, o ângulo de cone do fósforo *trans* ao nitrogênio é reduzido, aumentando seu deslocamento químico ($\delta = 42,19$ ppm). No isômero *trans*-RuCl₂(dppb)(bipy), o eixo X contém as ligações N-Ru-P (ponto, círculo menor e círculo maior, respectivamente) e nesse caso, há possibilidade da abertura do ângulo de cone, levando a deslocamento químico menor ($\delta = 32,55$ ppm).

Portanto, duplete centrado 42,19 ppm foi atribuído ao fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio da bipyridina e o duplete centrado em 30,48 ppm ao fósforo *trans* ao cloro. A multiplicidade do sinal ocorre pelo acoplamento dos campos magnéticos dos átomos de fósforos em ambientes químicos não equivalentes. Uma forma de mensurar essa interação é pelo cálculo da constante de acoplamento J , que neste caso é de 32,8 Hz. Uma forma de se obter o valor de J consiste em medir a distância entre os picos de um sinal (ppm) e calculando-se quantos hertz são equivalentes a essa distância. A coincidência da constante de acoplamento para os sinais reforça a atribuição feita.

A integração, procedimento que calcula a área sob a curva do sinal, revela a proporção entre os núcleos distintos. Neste caso, os valores das integrais revelam a proporção de 1:1 entre os núcleos presentes, fato que reforça a atribuição feita.

O sinal atribuído ao isômero *trans* apresenta-se como um simpleto, pois os dois núcleos de fósforo são equivalentes por simetria⁵⁸⁻⁶⁰. Esses raciocínios são utilizados na interpretação dos demais espectros de RMN deste trabalho.

Os isômeros *cis* e *trans* são obtidos, sendo o *cis* favorecido termodinamicamente e o *trans* cineticamente. A reação acontece por um mecanismo de substituição, como esquematizado na Figura 15.

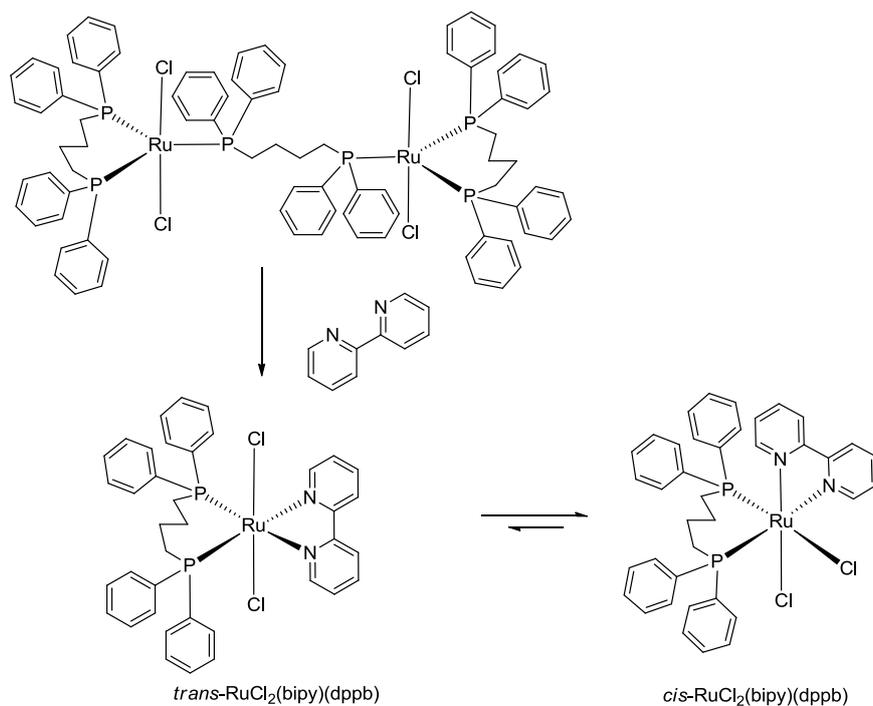


Figura 15 - Equilíbrio entre isômeros do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$.
 Fonte: do autor.

A determinação da via de reação (dissociativa, associativa ou de troca) não foi feita, entretanto o favorecimento do isômero *trans* por fatores cinéticos e do isômero *cis* por fatores termodinâmicos pode ser intuída.

Sendo os parâmetros cinéticos provenientes, segundo a equação de Arrhenius, da relação entre a constante de velocidade de uma reação com sua energia de ativação, ou seja, a energia necessária para transpor a barreira energética entre produtos e reagente:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Onde: k – constante de velocidade; A – fator pré-exponencial; E_a – Energia de ativação; R – constante universal dos gases; T – temperatura absoluta.

E uma lei de velocidade para uma reação entre duas substâncias generalizada como:

$$v = k \cdot [B]^x \cdot [C]^y$$

Onde: v – velocidade da reação; B e C – reagentes; x e y – coeficientes determinados experimentalmente.

A velocidade de uma reação é inversamente proporcional à energia de ativação, ou seja, quanto menor a energia de ativação, mais rapidamente a reação se processa. Logo, a formação do isômero *trans*-RuCl₂(dppb)(bipy) é favorecida cineticamente porque a entrada do primeiro nitrogênio da bipyridina acontece por uma adição ao centro metálico levando a um intermediário hexacoordenado. A ligação do segundo nitrogênio deve acontecer acompanhada (ou simultaneamente, ou precedida, dependendo da via de reação) pela saída de um dos ligantes. Para que isso ocorra, o ligante mais lábil no intermediário formado, a fosfina monodentada *trans* a um átomo de fósforo da dppb quelada ao metal, é eliminada, conforme Figura 16.

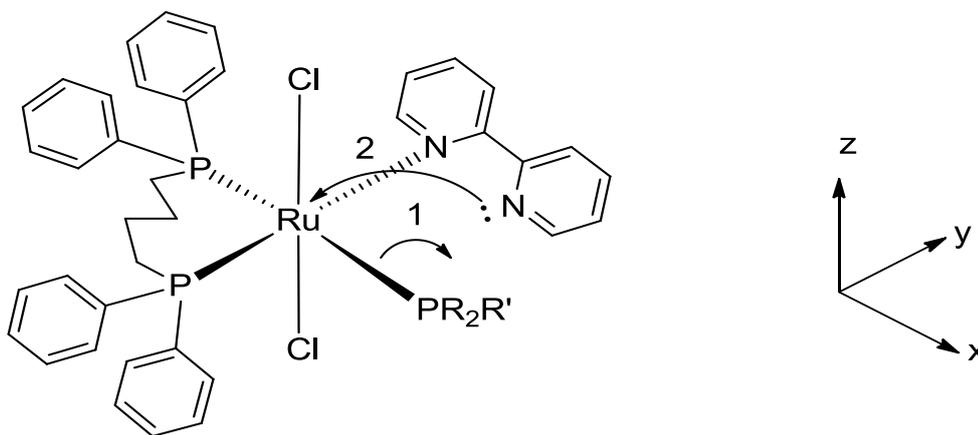


Figura 16 - Proposta da formação do isômero *trans*-RuCl₂(dppb)(bipy).
Fonte: do autor.

A maior labilidade desse grupo de saída pode ser explicada pelos efeitos: quelato e *trans*. Este ocorre por dois fatores que envolvem a natureza das ligações químicas. O primeiro desses fatores é o papel desempenhado pela interação σ , pois, assumindo o eixo P-Ru-P como eixo x, os orbitais de simetria e energia mais adequadas para ligação σ se estabelecer são os orbitais p_x e $d_{x^2-y^2}$. Como fosfinas são excelentes σ -doadores, os orbitais do metal ficam comprometidos com ambos os átomos de fósforo, não favorecendo majoritariamente nenhuma das duas ligações. O outro fator responsável pelo efeito *trans* é a natureza da ligação π , que assumindo o mesmo eixo P-Ru-P, envolvem os orbitais p_z e p_y (mais fracamente, pois apesar de possuírem simetria adequada, não são tão energeticamente disponíveis) e os orbitais d_{xz} e d_{xy} do metal. Como fosfinas são bons grupos aceptores- π , os orbitais do metal ficam envolvidos com

ambos os átomos de fósforos não havendo uma ligação π favorecida em detrimento de outra.

O efeito quelato exercido pela dppb favorece a proximidade de seus átomos de fósforo do metal, intensificando assim a força de sua ligação. Isso faz com que a fosfina monodentada seja o melhor grupo de saída, acrescidos dos fatores acima descritos.

O favorecimento do isômero *cis* por fatores termodinâmicos se devem em parte pelos mesmos aspectos da natureza das ligações σ e π já descritas, embora as ligações π exerçam o papel mais proeminente. Como fosfinas são bons grupos aceptores- π , elas retiram densidade eletrônica do metal, que poderia ser restabelecida pela presença de um grupo doador- π em posição *trans*, como ocorre no complexo em questão, *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy), onde um cloreto está *trans* à um fósforo. O efeito dessa estabilidade adicional alcançada é ilustrado na Figura 17.

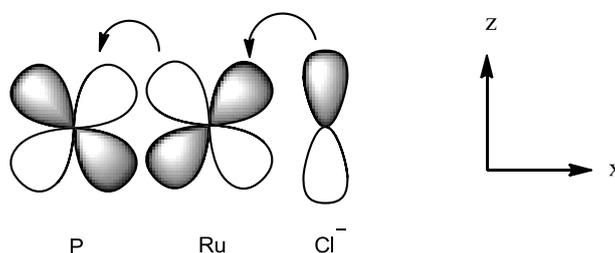


Figura 17 - Esquema dos orbitais envolvidos nas ligações π do complexo *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy).
Fonte: do autor.

Como a configuração do isômero *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy) é alcançada pelo rearranjo dos ligantes na esfera de coordenação do metal, a barreira energética a ser vencida (energia de ativação) é maior, impedindo seu favorecimento cinético, mas como essa isomerização leva a um produto mais estável, há favorecimento termodinâmico^{33,34}. Por isso, a necessidade de a reação ser conduzida sob refluxo e demandar um maior tempo para se processar (cerca de 5 dias).

5.3 4'-piridin-4-il)-2,2':6',2''-terpiridina (PYTERPY)

A obtenção do ligante pyterpy foi realizada por uma reação multicomponente via condensação aldólica entre a cetona 2-acetilpiridina com o aldeído 4-piridincarboxaldeído, seguida por uma reação de substituição nucleofílica com perda do

oxigênio carbonílico⁴⁸. Uma proposta de mecanismo de reação é apresentada na Figura 18.

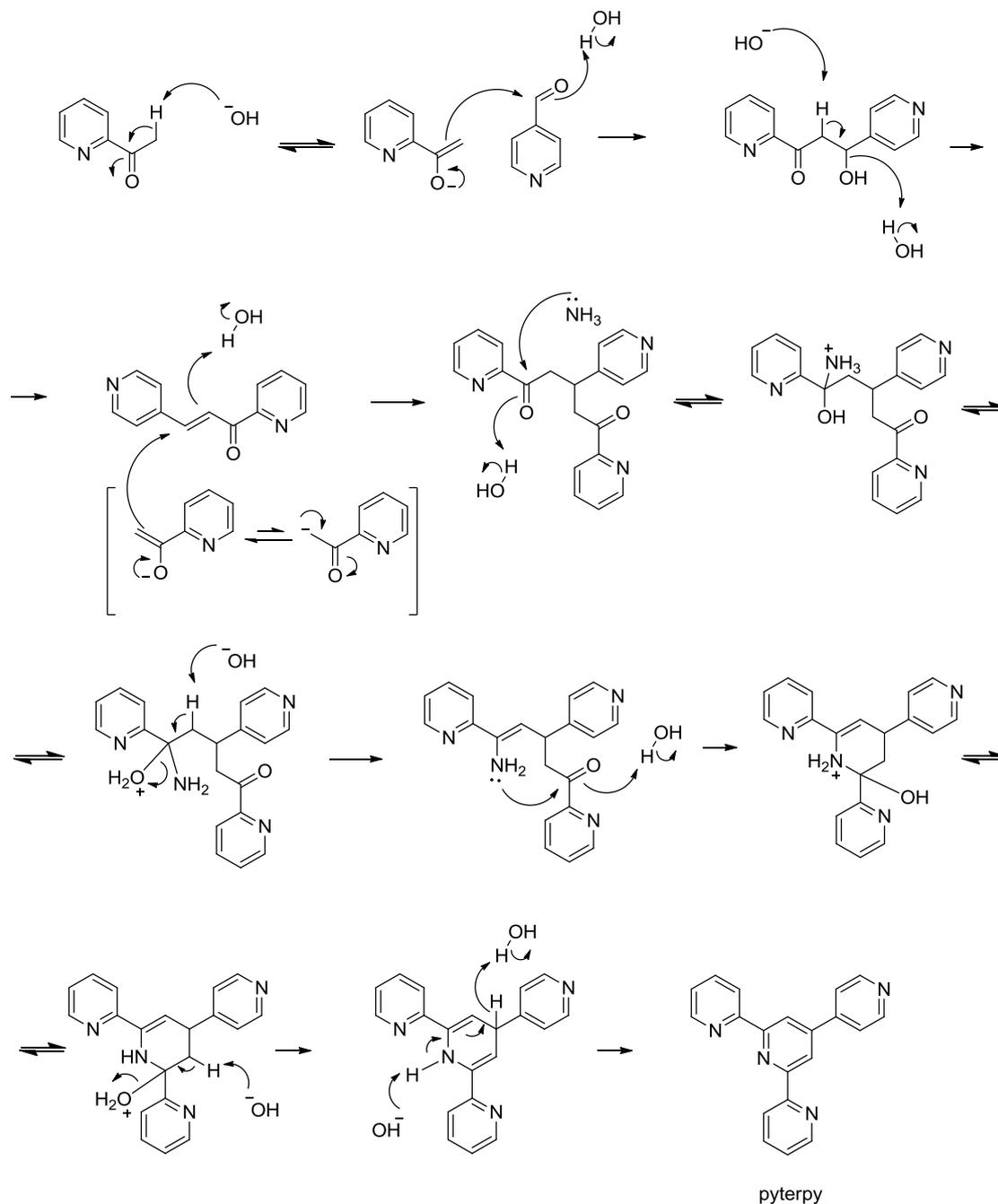


Figura 18 - Proposta do mecanismo de reação para formação da pyterpy.
Fonte: do autor.

Por se tratar de uma reação em várias etapas, uma série de fatores influenciam em seu processamento, como a melhor adequação de um determinado solvente para cada estágio da reação, a temperatura adotada e o pH do meio.

As etapas de formação do enolato, a formação da cetona α,β -insaturada, o favorecimento da nucleofilicidade do NH_3 (advindo do acetato de amônio utilizado),

bem como do intermediário enamina e a etapa final, uma oxidação, são favorecidas em valores de pH elevados, como mostrado na proposta do mecanismo pela dependência do íon hidróxido. Já as etapas de desidratação, são favorecidas em pH mais ácido. Como a reação é preparada em meio fortemente alcalino, a prolongação do tempo de reação é necessária para ocorrência das desidratações⁶¹.

A última etapa do mecanismo proposto representa uma oxidação pela eliminação de um H e um elétron mediante a formação de H₂. O íon hidreto não foi considerado um grupo abandonador por se tratar de uma proposta que levaria a presença de uma espécie altamente reativa no meio, contrariando os critérios de espontaneidade de uma reação.

À pressão e temperatura constantes, a energia livre de Gibbs é critério de espontaneidade, pois obedece a segunda lei da termodinâmica. Ou seja, quanto menores os valores de ΔH e maiores os valores de ΔS , mais favorecida é uma reação, pois leva a valores mais negativos de ΔG pela seguinte equação^{61,62}.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Onde: ΔG – variação da energia livre de Gibbs; ΔH – variação da entalpia; ΔS – variação da entropia; T- temperatura absoluta.

Termodinamicamente, a oxidação ao fim da reação é favorecida por efeitos entálpicos pela aromatização da molécula e por efeitos entrópicos pela formação de uma espécie gasosa. O aumento da temperatura também favorece a formação do produto na medida em que decresce o valor de ΔG .

Para confirmação da estrutura do produto obtido, corroboram os dados de análise elementar, RMN de ¹³C{¹H} e ¹H e difração de raios X por policristais.

Os dados de análise elementar em que são calculados os teores percentuais de massas de carbono, nitrogênio e hidrogênio da amostra são apresentados na Tabela 3. Os valores obtidos experimentalmente são condizentes com os valores teóricos esperados.

Tabela 3 - Análise Elementar da pyterpy.

Elemento	% Exp.	% Teo.	lΔ% l
C	77,72	77,40	0,32
N	18,34	18,05	0,29
H	4,32	4,55	0,23

Fonte: do autor.

No espectro de RMN ^1H da pyterpy apresentado na Figura 19, observa-se a presença de um sinal em 2,0 ppm referente a presença da espécie acetato proveniente do acetato de amônio utilizado na reação. Como não foi detectado nenhum sinal referente aos prótons do íon amônio, o contra-íon do CH_3COO^- , provavelmente é o Na^+ , também presente no meio reacional. O sinal em 7,26 ppm é referente ao CHCl_3 residual do CDCl_3 utilizado como solvente⁶³.

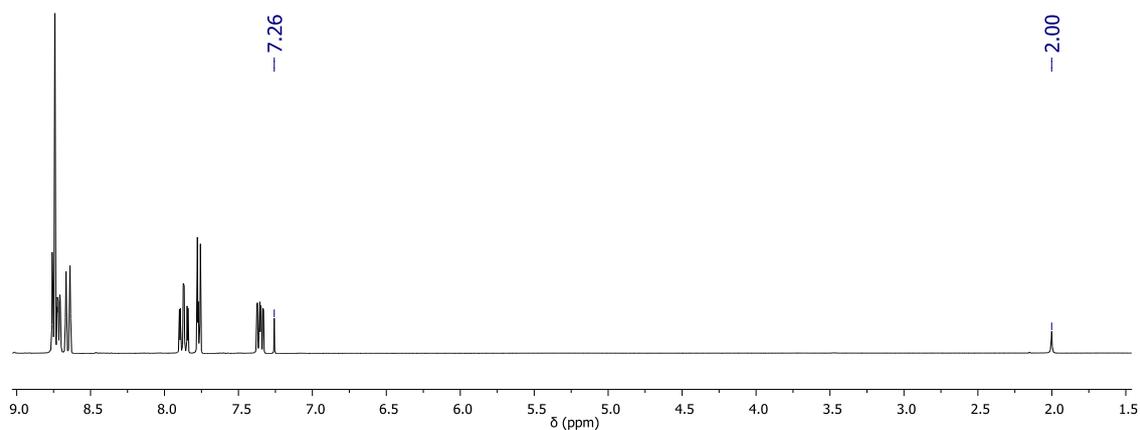


Figura 19 - Espectro de RMN ^1H da pyterpy, em CDCl_3 .
Fonte: do autor.

Como todos os hidrogênios da pyterpy são aromáticos, a região de interesse é compreendida entre 7-9 ppm devido ao efeito chamado anisotrópico. Esse efeito causa desblindagem dos prótons devido à presença de um campo magnético secundário gerado pela deslocalização dos elétrons π do anel^{59,60}.

Na expansão do espectro (Figura 20) é confirmada a proporção de 7 prótons não equivalentes por simetria, mediante o valor das integrais dos sinais.

Tabela 4 - Deslocamentos químicos dos espectros de RMN ^1H da pyterpy

δ (ppm)	Multiplicidade	Atribuição
8,75	dd (sobreposto)	13 e 17
8,74	s	7 e 11
8,71	ddd	3 e 21
8,65	dt	6 e 24
7,87	td	1 e 23
7,77	dd	14 e 16
7,35	ddd	2 e 22

Fonte: do autor.

Legenda: s - singleto; dd – duplo dupleto; ddd - duplo dupleto duplo; dt – duplo tripleto; td – triplo dupleto

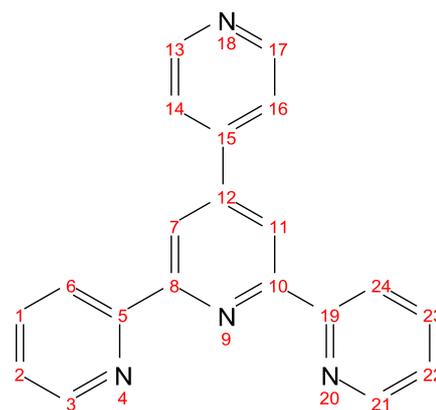


Figura 21 - Estrutura numerada da pyterpy.
Fonte: do autor.

Tabela 5 - Deslocamentos observados no espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ da pyterpy.

δ (ppm)	Atribuição
156,39	5 e 19
155,72	8 e 10
150,56	13 e 17
149,20	12
147,46	15
145,94	3 e 21
136,95	1 e 23
124,1	2 e 22
121,68	7 e 11
121,36	6 e 24
118,64	14 e 16

Fonte: do autor.

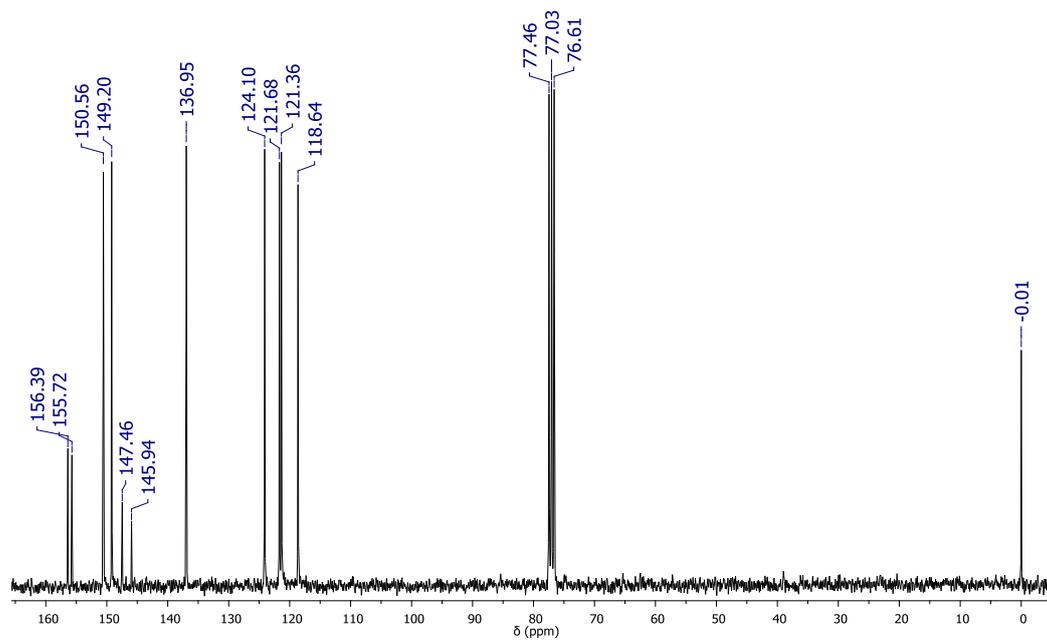


Figura 22 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ da pyterpy em CDCl_3 .
Fonte: do autor.

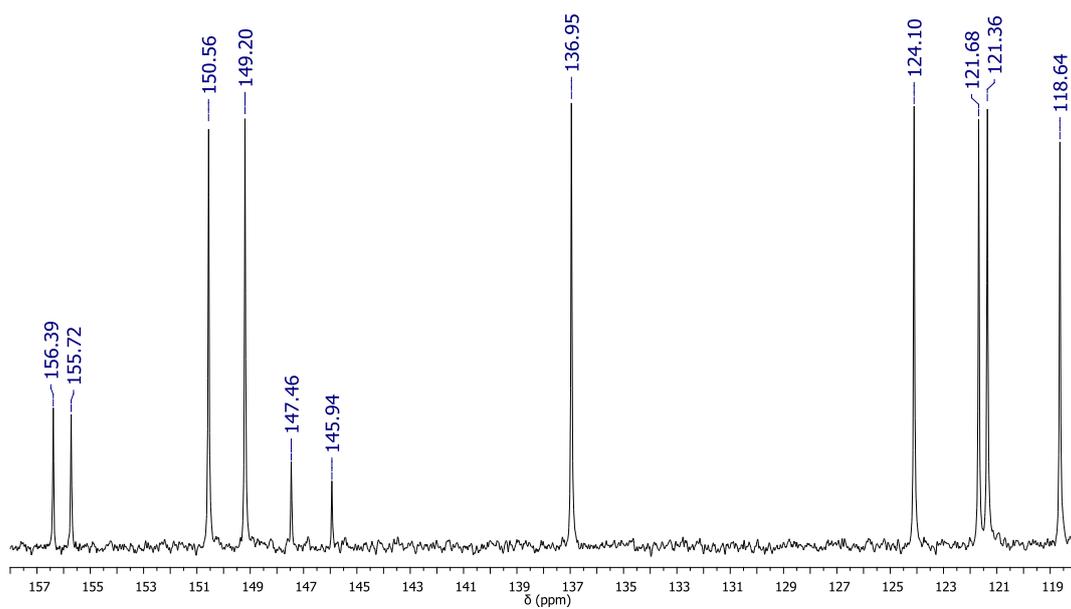


Figura 23 - Expansão do espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ da pyterpy.
Fonte: do autor.

O experimento de difração de raios X por policristais feito com a pyterpy apresentou um padrão de difração coincidente com o padrão calculado a partir da estrutura reportada por Constable *et.al.*⁶⁴

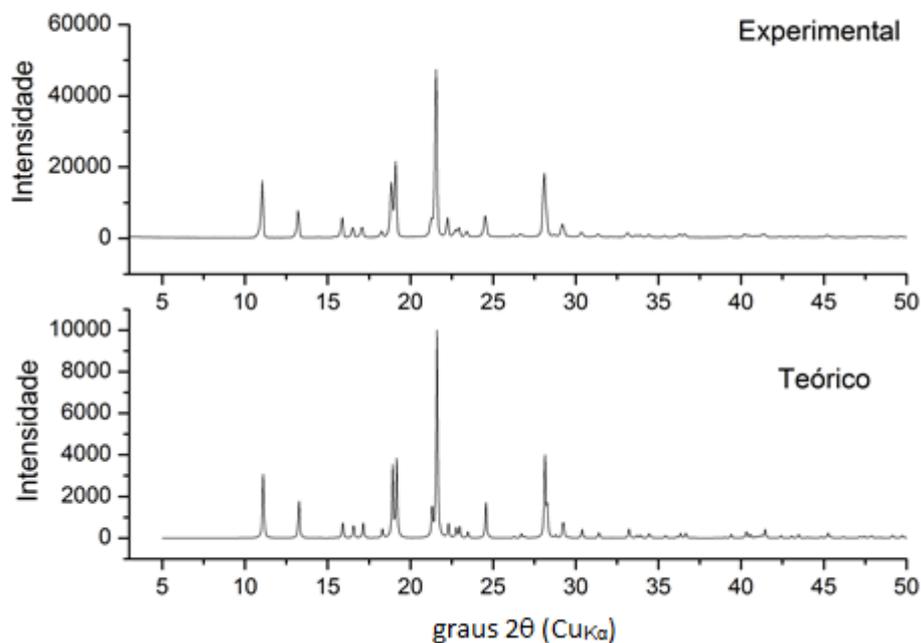


Figura 24 - Comparação entre difratogramas de raios X ($\text{CuK}\alpha$) teórico e experimental da pyterpy.

Fonte: do autor.

Essa comparação entre os difratogramas calculado e experimental é uma evidência da obtenção da estrutura esperada e da pureza do sólido obtido. Tal inferência é possível, porque cada pico de Bragg tem associado (índice de Miller) um plano de difração da cela unitária do cristal; e o conjunto desses planos é característico para cada estrutura cristalina. Ou seja, o número, a posição e a intensidade dos picos são considerados uma impressão digital de uma fase cristalina o que na ausência de relatos de polimorfos pode também ser estendido ao composto químico.

5.4 $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Ru}(\text{II})$

Os complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Ru}(\text{II})$, foram obtidos com algumas variações no método de síntese adotado que serão discutidas a seguir.

Para $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$, reagiu-se a pyterpy com os respectivos acetatos desses metais. A escolha do sal do metal a ser usado como reagente foi feita levando-se em

consideração dois aspectos: a facilidade com que o íon metálico estaria disponível para reagir com o ligante e o estado de oxidação do íon metálico.

Entretanto, para síntese do $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, como não há disponível comercialmente o $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, a estratégia empregada foi reagir o $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ comercial com a pyterpy em etilenoglicol¹⁷. Desta forma o Ru(III) é reduzido a Ru(II) e o complexo $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ é obtido. Caso fosse utilizado outro solvente sem capacidade redutora, como etanol ou diclorometano, formava-se o $\text{Ru}(\text{pyterpy})\text{Cl}_3$. Uma explicação possível para a dependência do meio para formação desses complexos pode ser dada pela teoria de ácidos e bases duros e macios de Pearson⁶⁵.

Nesta teoria, em linhas gerais, um ácido de Lewis é mais duro quanto menor for seu raio atômico (ou iônico) e, conseqüentemente, maior seu estado de oxidação; e uma base de Lewis é mais dura quanto menor seu raio atômico (ou iônico). A maciez, por sua vez, possui características inversas às da dureza. Pearson propôs essa definição pela verificação das tendências de formação de sais e complexos analisando os ânions e cátions envolvidos.

Um conceito que resume essa definição é o da polarizabilidade, que é a capacidade de deformação da nuvem eletrônica em torno átomo. Com isso, pode-se dizer que os ácidos e bases macios são polarizáveis, ou seja, possuem nuvens eletrônicas grandes o suficiente, e menos afetada pela carga nuclear, que lhes conferem a possibilidade de serem deformadas. Os ácidos e bases duros são pouco polarizáveis. Logo, como evidência de sua pesquisa, Pearson verificou que os adutos ácido-base estáveis eram formados entre espécies duro-duro e macio-macio, e que eventuais adutos duro-macio eram instáveis.

A formação do complexo $\text{Ru}(\text{pyterpy})\text{Cl}_3$ é então justificada pelo fato de como o Ru(III) é um ácido duro e o íon cloreto, uma base dura, as ligações Ru-Cl não são facilmente rompidas. Entretanto, mediante a ação redutora do etilenoglicol, o Ru(II) gerado é um ácido macio e as ligações Ru-Cl são enfraquecidas o suficiente para que se rompam e as ligações Ru-N (ácido macio e base macia) do $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ sejam formadas^{33,34,65}.

Na Tabela 6 são apresentados os aspectos dos complexos sintetizados e dados de caracterização obtidos por condutividade molar e análise elementar.

Tabela 6 - Aspecto e dados de condutividade molar e análise elementar (CHN) de $[M(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II).

	Complexos		
	$[\text{Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$
Aspecto/Cor	 amarelo claro	 vermelho escuro	 preto
Fórmula	$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{MnN}_8\text{P}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{CoN}_8\text{P}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{RuN}_8\text{P}_2$
Condutividade (Solvente: DMF)	129 $\mu\text{S}/\text{cm}$	128,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$	186,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Análise Elementar	%Exp. % Teo. Δ %	%Exp. % Teo. Δ %	%Exp. % Teo. Δ %
C	48,04 49,76 1,72	49,15 49,55 0,40	48,55 47,49 1,06
N	11,12 11,60 0,48	11,36 11,56 0,20	9,80 11,08 1,28
H	2,88 2,92 0,04	2,67 2,91 0,24	3,54 2,79 0,75

Fonte: do autor.

Os resultados de condutividade molar sugerem que os complexos se comportam como eletrólitos 2:1^{66,67} e, conseqüentemente, o número de oxidação +2 atribuído aos metais utilizados. A análise elementar apresenta valores condizentes com os calculados a partir da fórmula química esperada.

Como no complexo $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ o metal é diamagnético por apresentar configuração d^6 de *spin* baixo, foi possível a obtenção de um espectro de RMN ^1H para sua caracterização (Figura 25). A desblindagem dos prótons da pyterpy após a complexação é observada, e o valor das integrais confirmam a presença de 7 prótons em ambientes químicos distintos. O sinal em 7,29 ppm é proveniente do CHCl_3 residual do CDCl_3 utilizado como solvente.

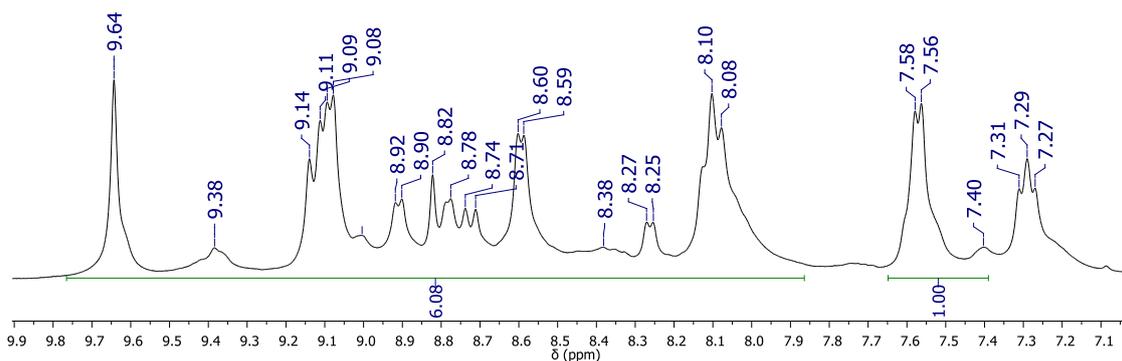


Figura 25 - Espectro de RMN ^1H do $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$. Solv.: CDCl_3 .
Fonte: do autor

5.5 $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, ou $\text{Ru}(\text{II})$

Os complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, ou $\text{Ru}(\text{II})$ foram sintetizados pela reação entre os respectivos precursores $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ e *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$.

A Tabela 7 apresenta os aspectos e cores dos complexos obtidos, dados de condutividade molar e análise elementar. Os complexos revelam-se eletrólitos do tipo 4:1, conforme esperado e os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio são compatíveis com os valores calculados.

Tabela 7 - Aspecto e dados de condutimetria e análise elementar (CHN) de [bis-RuCl(dppb)(bipy)-μ-M(pyterpy)₂](PF₆)₄, onde M = Mn(II), Co(II), ou Ru(II).

[bis-RuCl(dppb)(bipy)-μ-M(pyterpy) ₂](PF ₆) ₄									
	M = Mn			M = Co			M = Ru		
Aspecto/Cor									
	laranja			vermelho tijolo			marrom		
Fórmula	C ₁₁₆ H ₁₀₀ Cl ₂ F ₂₄ MnN ₁₂ P ₆ Ru ₂			C ₁₁₆ H ₁₀₀ Cl ₂ F ₂₄ CoN ₁₂ P ₆ Ru ₂			C ₁₁₆ H ₁₀₀ Cl ₂ F ₂₄ N ₁₂ P ₆ Ru ₃		
Condutividade (Solvente: nitrometano)	284,0μS/cm			283,0μS/cm			300,2μS/cm		
Análise Elementar	%Exp.	% Teo.	lΔ% l	%Exp.	% Teo.	lΔ% l	%Exp.	% Teo.	lΔ% l
C	51,52	51,72	0,20	51,72	51,64	0,08	50,01	50,85	0,84
N	6,48	6,24	0,24	6,39	6,23	0,16	6,42	6,13	0,29
H	4,32	4,55	0,23	3,77	3,74	0,03	3,75	3,68	0,07

Fonte: do autor.

Outra evidência da formação dos complexos pode ser inferida pela observação de suas cores atribuídas a absorção majoritária de determinada faixa de comprimentos de ondas associada pelo diagrama de cores complementares³³. A correlação da cor observada com a formação do complexo é desenvolvida adiante.

Segundo a relação de Einstein, a energia está associada à frequência da onda da seguinte maneira:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}; \text{ pois } c = \nu \cdot \lambda$$

Onde E: energia; h: constante de Planck; ν : frequência; λ : comprimento de onda; c: velocidade da luz.

A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

A cor de um complexo está associada às transições eletrônicas entre os diferentes níveis de energia de seus orbitais. Sendo assim, a relação entre esses níveis energéticos pode ser dada pela teoria do campo ligante tanto em parâmetros quantitativos, como qualitativos. Essa teoria fornece uma explicação para o desdobramento dos níveis de energia dos orbitais moleculares formados pela interação do metal com os ligantes e confirma a chamada série espectroquímica, proposta antes do surgimento das teorias de ligação em complexos, em que a “força” dos ligantes nessa

série mostra a capacidade de ampliar a diferença de energia entre os orbitais moleculares^{33,34}.

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{CH}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{bipy, phen} > \text{en} > \text{py, NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{O}_2^-, \text{ox} > \text{ureia, OH}^-, > \text{N}_3^-, \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (Série espectroquímica³⁴).

Como a reação para formação dos complexos em questão envolve a substituição de um cloreto no *cis*-RuCl₂(dppb)(bipy) pela piridina do [M(pyterpy)₂](PF₆)₂, espera-se que essa substituição leve a um desdobramento maior dos níveis de energia no complexo final formado e que a cor apresentada por ele seja correspondente a absorção de um comprimento de onda mais energético. Esse fenômeno foi observado, visualmente, de maneira mais nítida para o complexo onde M = Mn(II), embora também ocorra de forma mais discreta para os complexo com M = Co (II) e Ru(II).

O suporte espectroscópico para essas observações e inferências sobre as cores foi obtido pelas análises dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível.

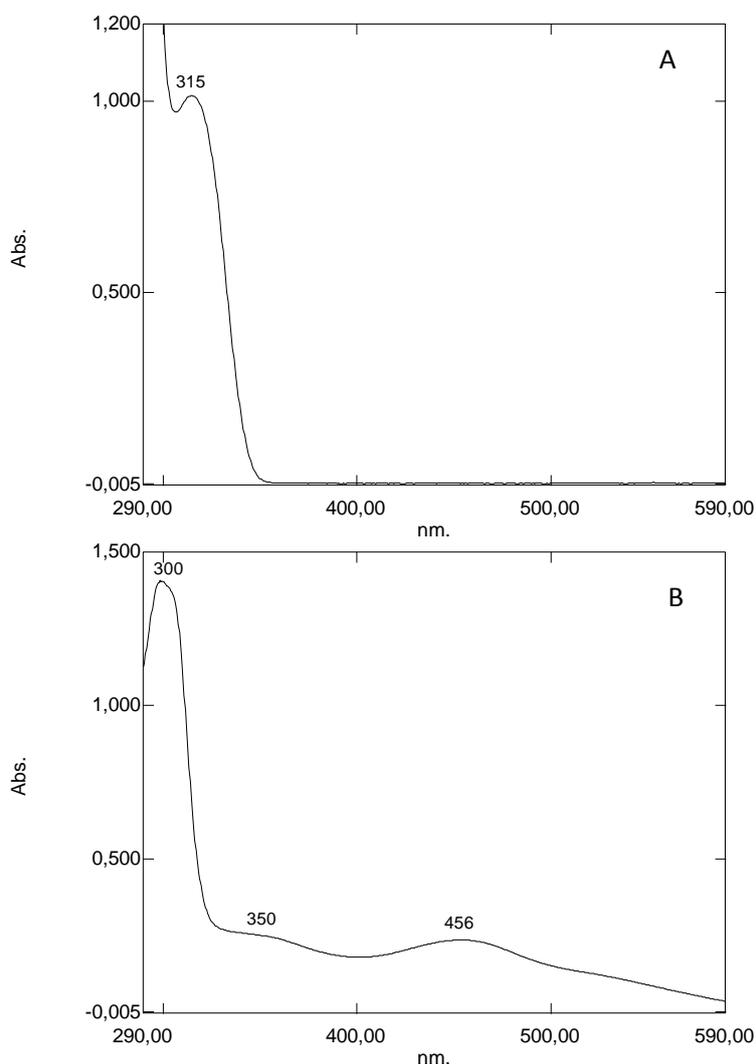


Figura 26 - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_2Cl_2 da pyterpy (A) e $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ (B).
Fonte: do autor.

A banda de absorção do ligante pyterpy ocorre em 315 nm com uma absorptividade molar de $13.898 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, característica de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Para o complexo $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$, a banda em 300 nm e o ombro por volta de 350 nm provavelmente se referem a transições intraligante. Entretanto, o aspecto que fornece informação para verificação do sucesso da síntese dos complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn(II)}$, Co(II) , ou Ru(II) reside na banda em 456 nm com absorptividade molar de $10.030 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, referente a um transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, do inglês Metal Ligand Charge Transfer). A absorção nessa região é responsável pela cor vermelha do complexo $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ e a alteração de seu comprimento de onda é um fator responsável pela mudança das colorações esquematizada na Figura 27, embora as

absorções referentes às subunidades “[M(pyterpy)₂]” também exerçam influência. Por isso, visualmente, a mudança da coloração serve como um critério não conclusivo, mas notório^{33,34,68}.

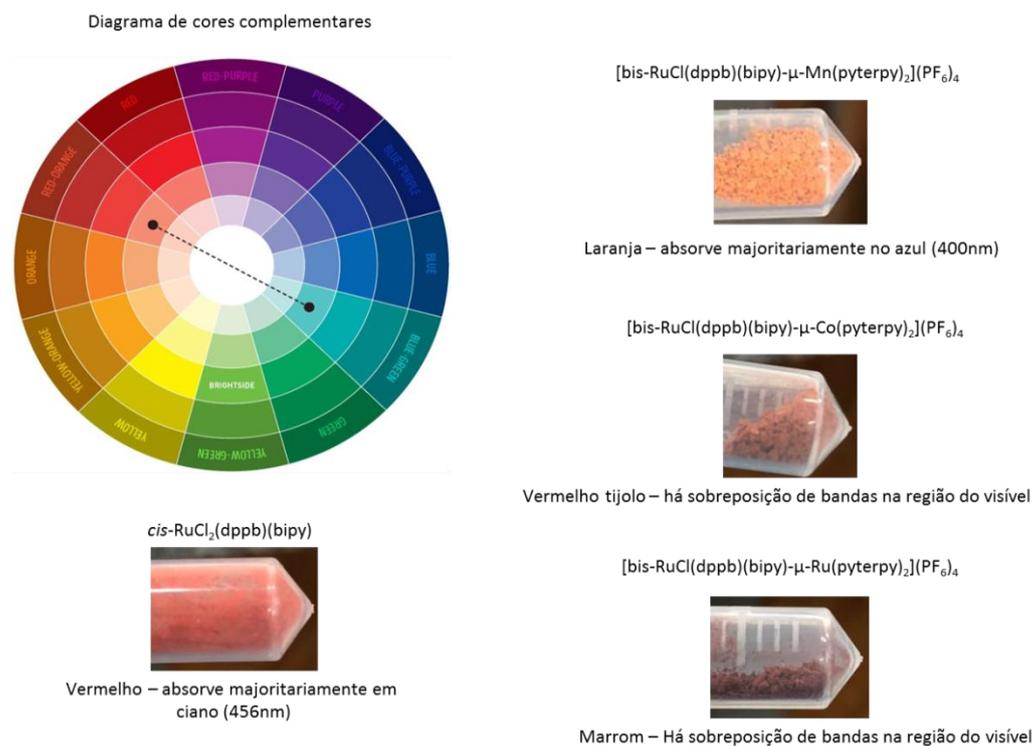


Figura 27 - Comparação entre cores dos complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde M = Mn(II), Co(II), ou Ru(II).
Fonte: do autor

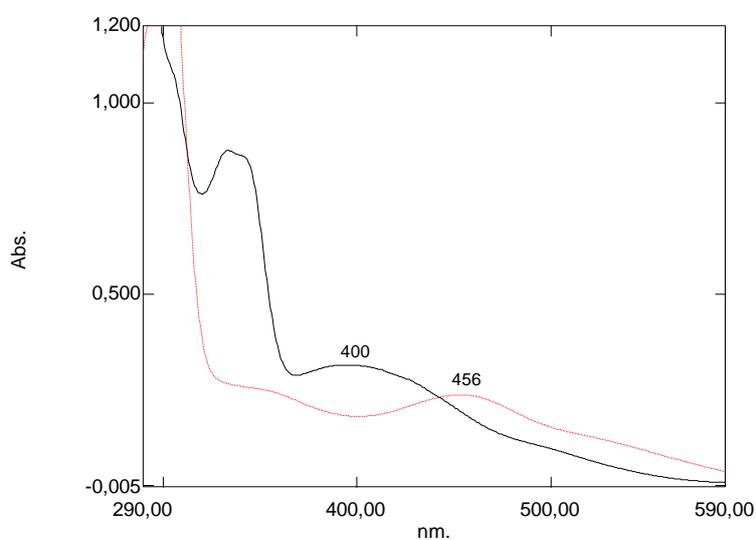


Figura 28 - Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_2Cl_2 de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (linha preta) e $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ (linha vermelha).
Fonte: do autor.

Para o complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (Figura 28), sugere-se que a transferência de carga do metal para o ligante da subunidade “ $\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})$ ” ocorra em 400nm, um comprimento de onda menor que para $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ (456nm), atestando o que era esperado teoricamente, como discutido acima.

As Figuras 29 e 30, apresentam os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível do $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$.

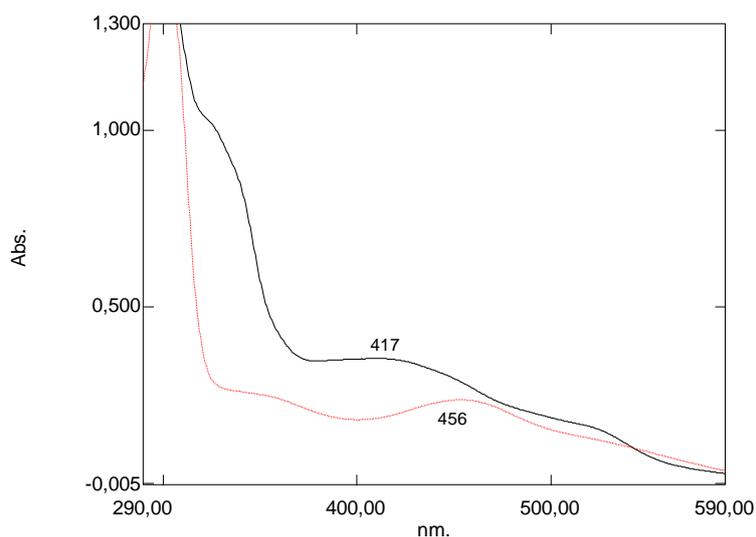


Figura 29 – Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_2Cl_2 de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (linha contínua) e $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ (linha tracejada).
Fonte: do autor.

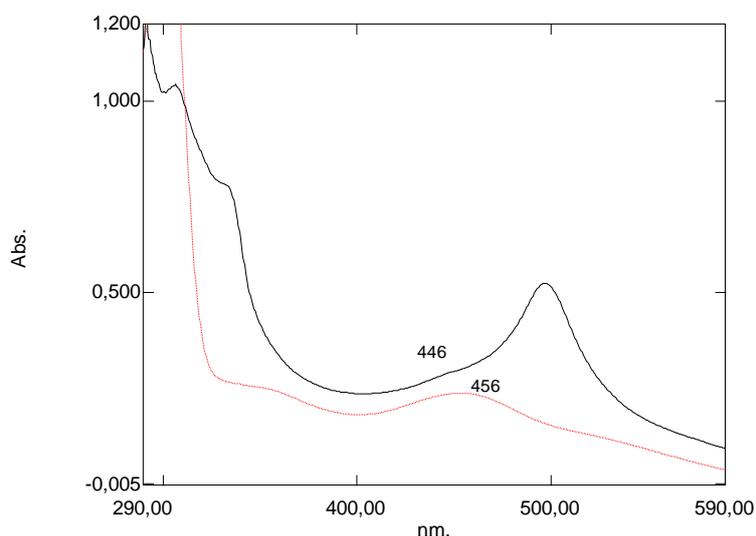


Figura 30 - Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_2Cl_2 de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (linha contínua) e $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ (linha tracejada).

Fonte: do autor.

Para o complexo onde $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$, pode-se sugerir que a transferência de carga do metal para o ligante da subunidade “ $\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})$ ” ocorra em 417 nm, com absorvidade molar de $59.533 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e para o complexo onde $\text{M} = \text{Ru}(\text{II})$, a mesma banda aparece como um ombro por volta de 446 nm, com absorvidade molar de $49.608 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Cabe então, a explicação para dois fatos observados. O primeiro deles é que para $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ o deslocamento da banda referente a MLCT da subunidade “ $\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})$ ” foi maior, provavelmente pelo efeito retirador de elétrons do cátion Mn^{2+} ser mais pronunciado devido a sua maior deficiência eletrônica, fazendo com que as excitações demandem mais energia. Na sequência, quando $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$, o deslocamento da banda foi menor do que para $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ e, para $\text{M} = \text{Ru}(\text{II})$, menor ainda, pois entre os três metais utilizados, o cátion Ru^{2+} , apresenta o menor efeito retirador de elétrons.

O segundo fato é que a absorção da subunidade “[$\text{M}(\text{pyterpy})_2$]” também ocorre na região do visível, logo, a cor apresentada pelo complexo final é um reflexo de todas as absorções nessa região. Como os complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Ru}(\text{II})$) não são solúveis em diclorometano, tiveram seus espectros UV-Vis obtidos em DMSO. Apesar de não se poderem realizar comparações quantitativas entre espectros obtidos com diferentes solventes, qualitativamente, os perfis podem ser comparados. Na Figura 31 estão apresentados esses espectros.

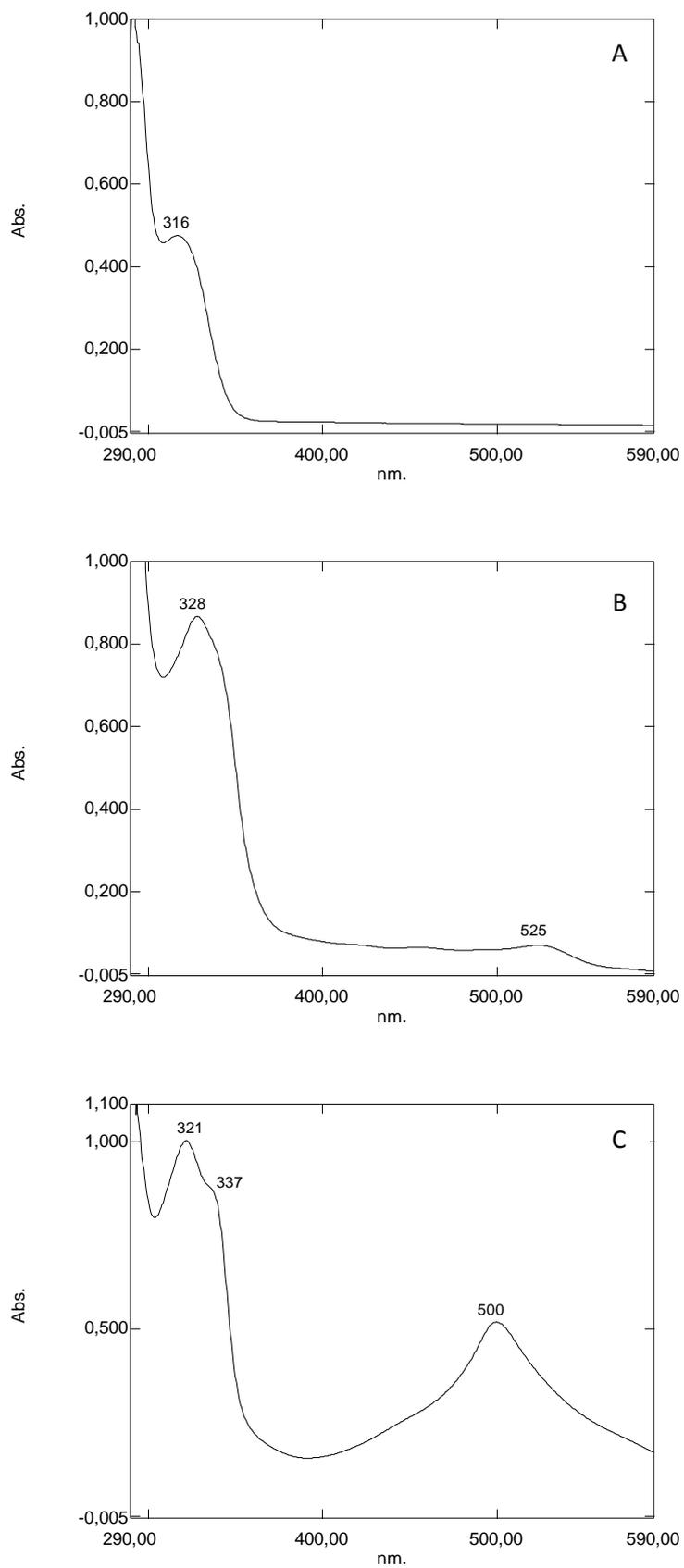


Figura 31 - Espectros UV-Vis em DMSO dos complexos de fórmula geral $[M(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$. M = Mn(II) (A), M = Co(II) (B) e M = Ru (II) (C).

Fonte: do autor.

O espectro do $[\text{Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ não apresentou bandas de MLCT detectáveis na concentração realizada, provavelmente por isso o complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ seja o que apresenta a melhor relação entre a cor observada e os desdobramentos dos níveis de energia discutidos acima. Para o complexo $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, sugere-se que a transição MLCT ocorre em 525nm, com absorvidade molar de $6.237 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e para $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ em 500nm, com absorvidade molar de $11.184 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

O fato de os primeiros espectros de UV-Vis apresentados não terem sido obtidos em DMSO para haver uma comparação quantitativa entre todas as espécies é discutido mais adiante.

A formação desses complexos também envolve a mudança do ambiente químico dos núcleos de fósforo. No espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ têm-se um fósforo *trans* a um nitrogênio piridínico e outro *trans* a um cloreto (Figura 32), conforme já discutido na seção 5.2. Já no $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, ambos átomos de fósforo estão *trans* a nitrogênio piridínicos, o que levaria a deslocamentos químicos próximos. Dados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ evidenciam esse fato, conforme apresentado a seguir (Figuras 32 e 33).

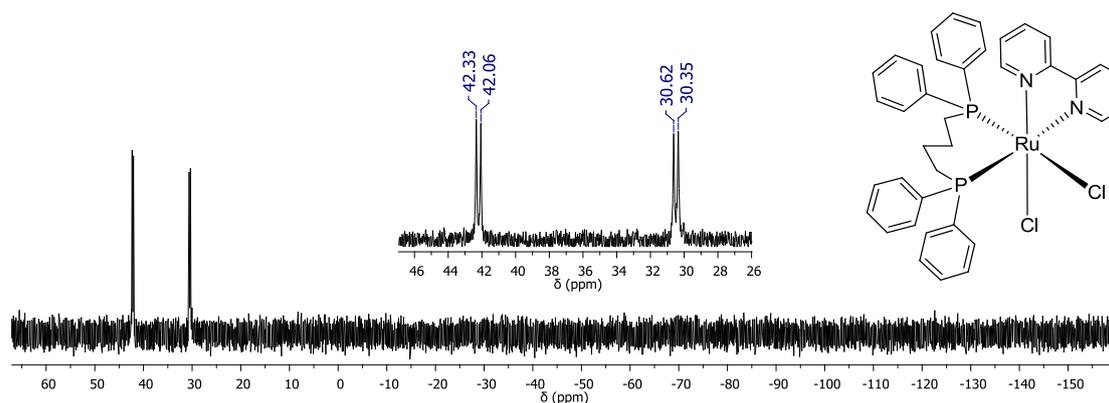


Figura 32 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$, em CH_2Cl_2 .
Fonte: do autor.

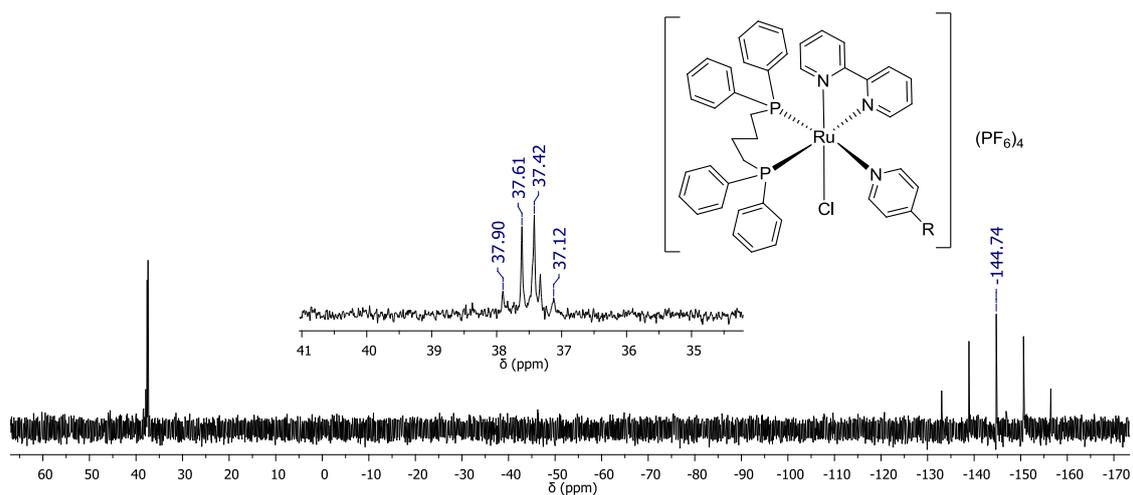


Figura 33 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em CH_2Cl_2 .
Fonte: do autor.

Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, para $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ também foram obtidos. Embora esses complexos contêm espécies paramagnéticas e a obtenção e interpretação dos sinais seja dificultada, o perfil encontrado foi o mesmo que o acima apresentado pelo complexo contendo $\text{Ru}(\text{II})$.

A análise dos dados obtidos por voltametria cíclica permite detectar a natureza dos metais presentes nos complexos e realizar inferências sobre o ambiente químico em que eles se encontram pelos valores de potencial em que os pares redox são observados.

O primeiro par de voltamogramas compara os complexos $[\text{Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (Figura 34). O processo referente à redução $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{1+}$, ocorre em um potencial de $-0,22$ V para a espécie que contém somente manganês⁶⁹. Para a espécie contendo rutênio, esse processo não foi detectado. Isso pode ser explicado pelo fato de o Ru possuir configuração d^6 , fazendo com que ele doe densidade eletrônica para o sítio contendo Mn d^5 . Esse incremento na densidade eletrônica faz com que a assimilação de mais um elétron pelo Mn, ou seja, sua redução seja levemente desfavorecida. Os demais processos redox do manganês são suplantados pelos do rutênio, explorados adiante.

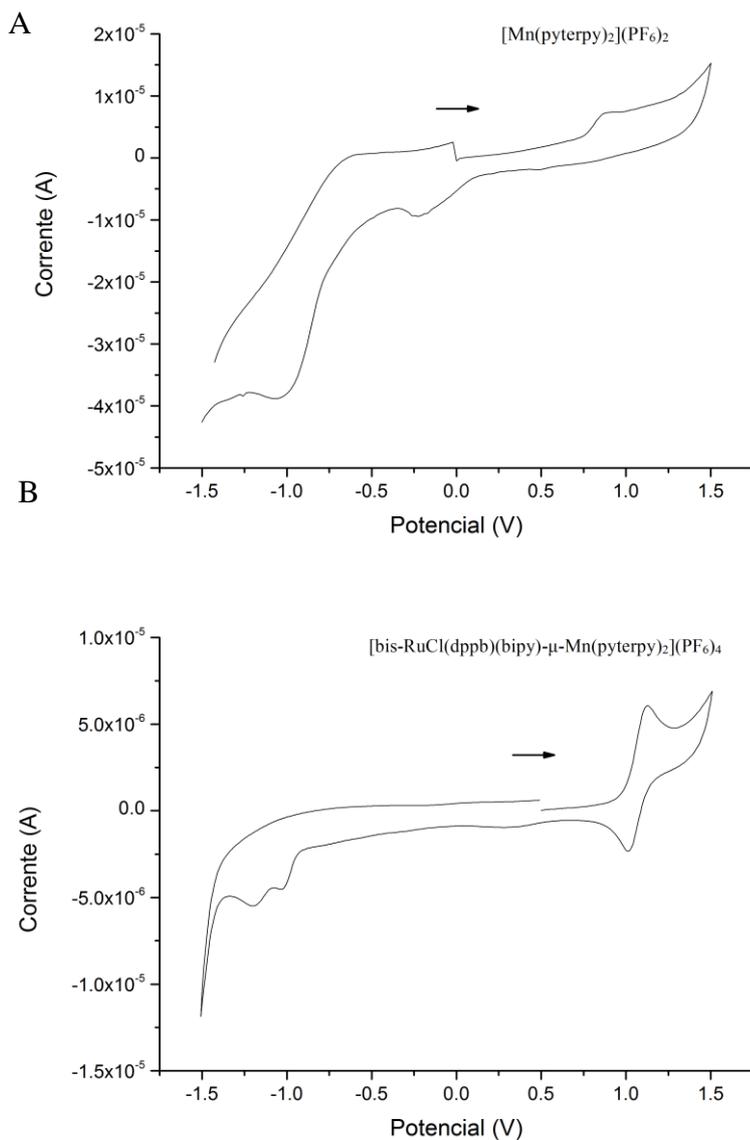


Figura 34 - Voltamogramas dos complexos $[\text{Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (A) e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (B).

Fonte: do autor.

Tabela 8 - Processos redox dos complexos $[\text{Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$.

Processo	Complexo	E (V)
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	$[\text{Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	0,87
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$		0,51
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{1+}$		-0,22

Fonte: do autor.

A relação entre o potencial aplicado e a ocorrência de um processo redox pode ser entendida em termos de energia livre de Gibbs⁶², segundo a equação abaixo:

$$\Delta G_{red} = -n.F.E_{red}$$

Onde: ΔG – energia livre de Gibbs; n – número de elétrons envolvidos; F – constante de Faraday; E_{red} – potencial de redução.

Quanto maior o potencial padrão de redução, mais espontâneo é o processo. A devida análise dos sinais assumidos pelos valores de E permitem as mesmas conclusões para processos de oxidação. As atribuições dos processos nos voltamogramas apresentados neste trabalho consideram essas observações.

Na comparação entre $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (Figura 35), a observação da corrente catódica não revela variação no valor de potencial para o processo de redução $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{1+}$ (-1,36V), nem a corrente anódica para oxidação $\text{Co}^{1+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ (-0,50V). O processo $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ é, provavelmente, suplantado pelos processos do rutênio.

Tanto para os complexos de cobalto quanto os de manganês, os processos podem ser ditos quase irreversíveis, por apresentarem os potenciais catódicos e anódicos de um mesmo par redox consideravelmente distintos, $\Delta E_{redox} = 0,36$ para $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$; e $\Delta E_{redox} = 0,86\text{V}$ para $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{1+}$ ^{27,69} (Tabela 9).

Tabela 9 - Processos redox dos complexos $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$.

Processo	Complexo	E (V)
$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{1+}$	$[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	-1,36
$\text{Co}^{1+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$		-0,50
$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$		0,83
$\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{1+}$	$[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	-1,36
$\text{Co}^{1+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$		-0,50

Fonte: do autor.

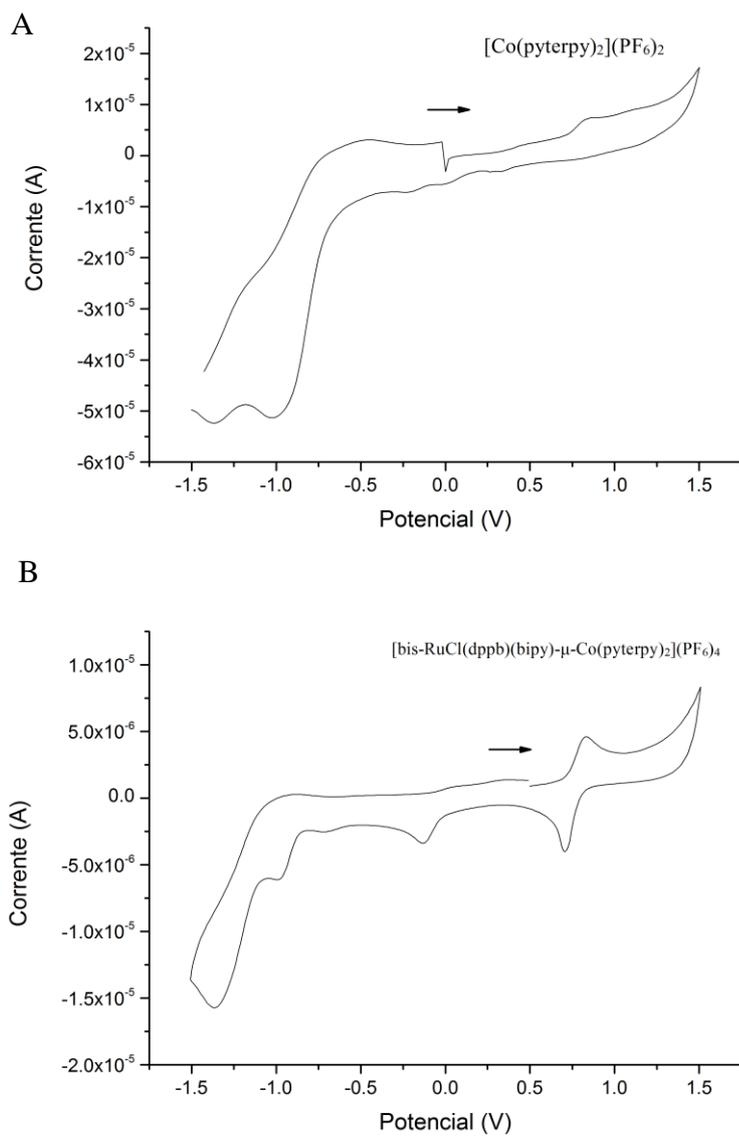


Figura 35 - Voltamogramas dos complexos $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (A) e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (B).
Fonte: do autor.

Analisando-se os processos referentes ao par $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ (Figura 36 e Tabela 10) observa-se que os valores de $E_{1/2}$, diminuem à medida que a configuração eletrônica do átomo vizinho cresce de d^5 no Mn (1,11V) para d^7 no Co (0,76V). Isso revela que o efeito retirador de elétrons exercido pelo manganês sobre o rutênio faz com que a sua oxidação seja dificultada; efeito contrário é observado quando o cobalto, um d^7 , age como doador de densidade eletrônica, facilitando a oxidação do rutênio.

O processo em 0,80V do $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$, passa a ser observado em 0,77V no complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ devido a uma ligeira redução da acidez do sítio metálico central. O processo em 0,62V do *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ é deslocado para 1,20V. Uma provável explicação é que, percorrendo a corrente anódica, ocorre a oxidação de um sítio de rutênio em 0,77V, gerando a espécie Ru^{3+} . Este, por sua vez possui uma capacidade retiradora de elétrons considerável o suficiente para fazer o potencial redox do outro sítio de rutênio saltar de 0,62V para 1,20V. Como os processos redox em voltametria cíclica ocorrem somente entre a superfície do eletrodo e a camada da solução imediatamente em contato⁷⁰, essa última análise das diferenças dos potenciais para o par $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$, revela que os sítios metálicos estão presentes na mesma estrutura, evidenciando a formação do complexo esperado.

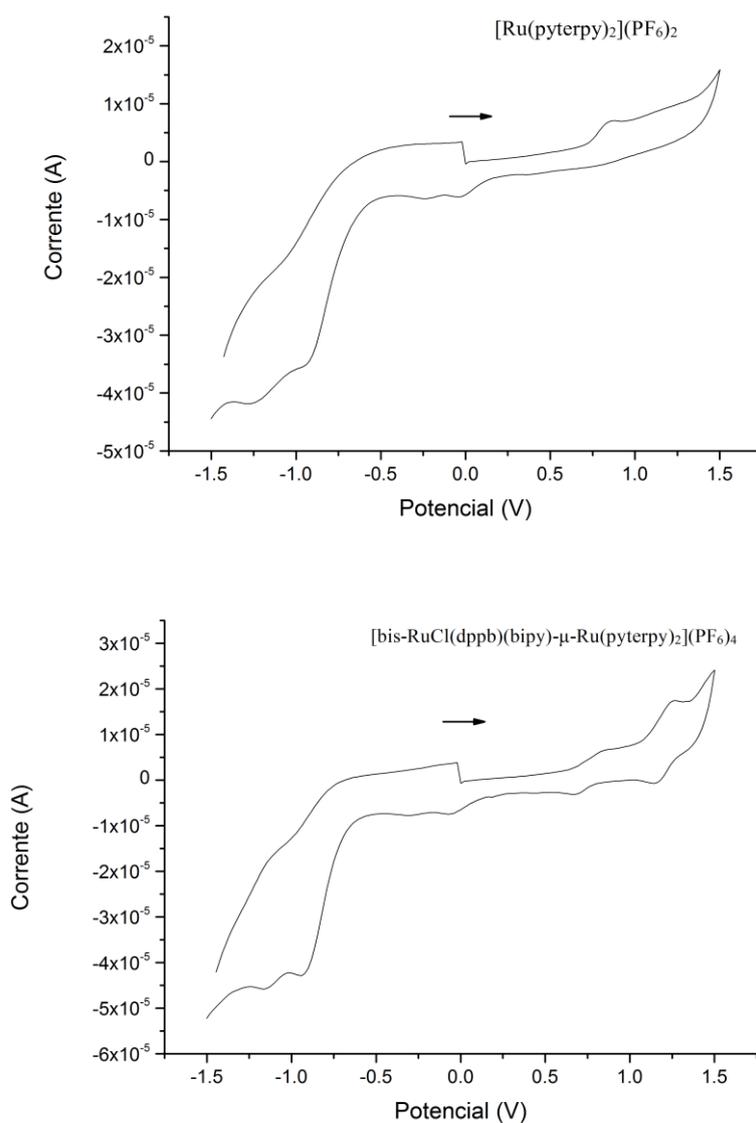


Figura 36 - Voltamogramas dos complexos $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ e $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$.

Fonte: do autor.

Tabela 10 - Processos redox dos complexos contendo rutênio

Processo	Complexo	$E_{1/2}$ (V)
$\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$	<i>cis</i> - $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})$ ⁴⁶	0,62
	$[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	0,80
	$[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Mn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	1,11
	$[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	0,76
	$[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$	0,77 e 1,20

Fonte: do autor.

Para corroborar na caracterização dos complexos, espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos. A comparação entre os dados desde o ligante pyterpy até os complexos finais são apresentados a seguir. Deu-se destaque aos deslocamentos das bandas referentes aos estiramentos das ligações entre os átomos que evidenciam a formação das ligações a cada etapa de síntese. Cabe ressaltar que a região compreendida entre $1400\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos não foram assinaladas nas Figuras 37 e 38 para maior clareza das imagens. A região de $4000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ foi omitida por não conter sinais significativos para evidenciar o sucesso da obtenção dos complexos.

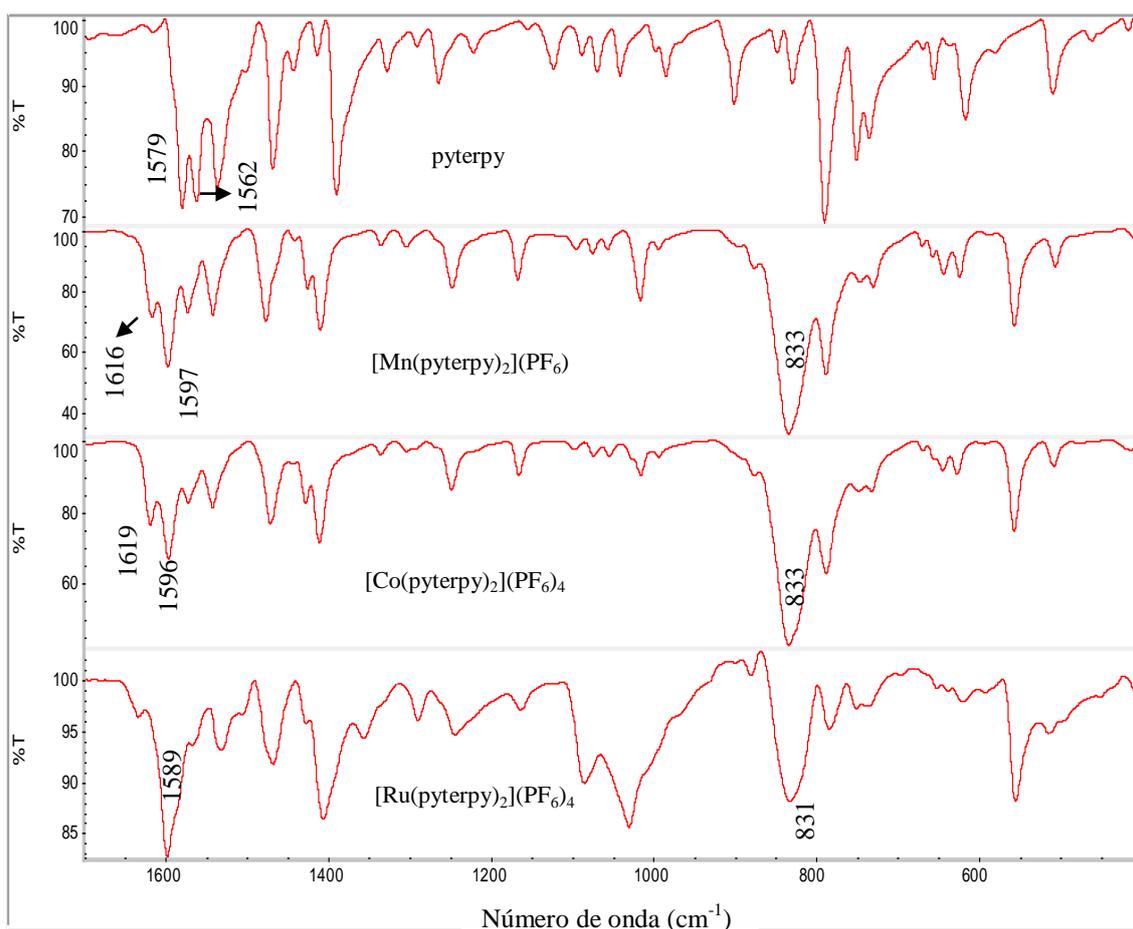


Figura 37 - Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante pyterpy e dos complexos de fórmula geral $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Ru}(\text{II})$.

Fonte: do autor.

Na Figura 37, a comparação entre o ligante pyterpy e os complexos intermediários de fórmula geral $[\text{M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ revela uma banda intensa em aproximadamente 833 cm^{-1} , referente ao ânion $(\text{PF}_6)^{-1}$, presente somente nos complexos. As bandas assinaladas na Figura 37 entre $1562\text{-}1619\text{ cm}^{-1}$ são

atribuídas ao estiramento C=N dos anéis piridínicos. Nota-se que ao ocorrer a coordenação da pyterpy aos metais, a banda, invariavelmente, é deslocada para uma região de maior energia. Esse deslocamento pode ser devido ao efeito retirador de elétrons gerado pelos cátions metálicos que polarizam a ligação C=N, dificultando seu estiramento. O efeito é proporcional a eletronegatividade desses cátions, ou seja, é maior para o cobalto (íon menor, de maior carga nuclear efetiva) e menor para o rutênio (íon maior, de menor carga nuclear efetiva). As bandas alargadas entre 1000-1100 cm^{-1} no espectro do complexo $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ pode ser atribuída, provavelmente a estiramentos C-O provenientes do etilenoglicol utilizado como solvente da reação⁶⁰. Esse resquício de solvente é eliminado na reação seguinte, de formação do $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, conforme observa-se na Figura 38.

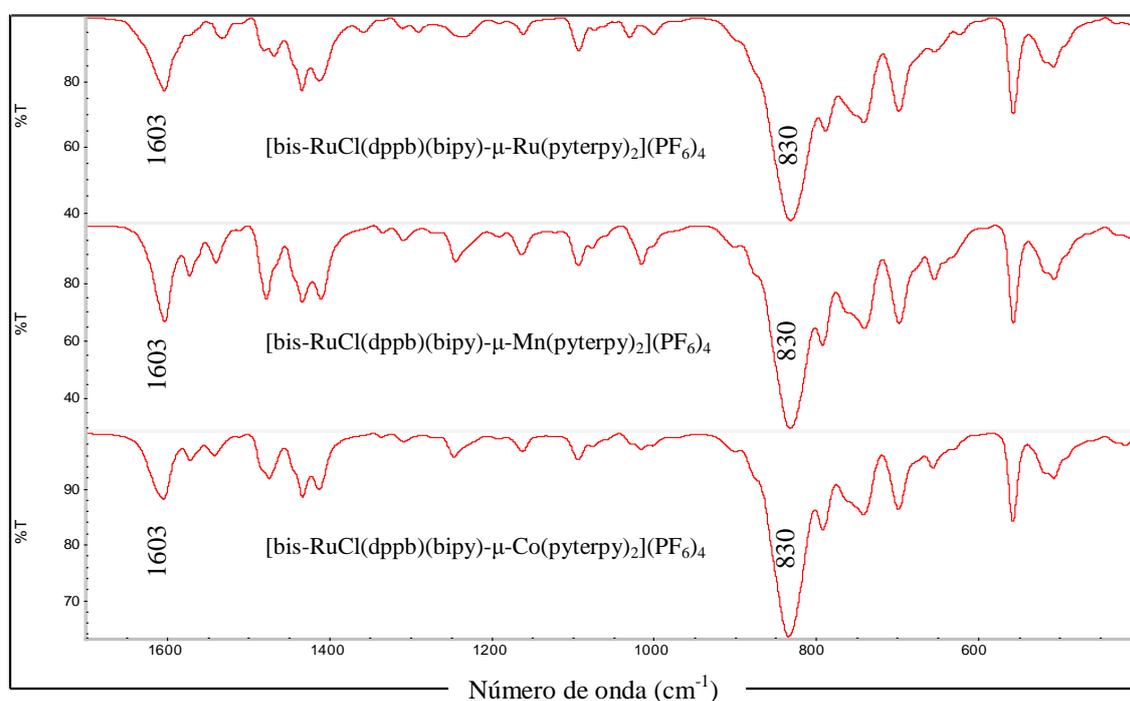


Figura 38 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Ru}(\text{II})$.

Fonte: do autor.

Na análise dos espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Ru}(\text{II})$ (Figura 38) nota-se a banda do ânion $(\text{PF}_6)^{-1}$ em 830cm^{-1} e o alargamento dos estiramentos atribuídos a ligação C=N o que pode ser explicado por haver vários núcleos piridínicos no complexo com bandas próximas sobrepondo-se. Em relação à posição das bandas, verifica-se que elas ainda estão deslocadas para região de

maior energia em relação à pyterpy, como discutido acima. A variação estrutural de $[M(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ para $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ com o acréscimo do fragmento “[RuCl(dppb)(bipy)]” em cada extremidade de $[M(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ não proporciona mudanças abruptas nas posições das bandas, apenas seu alargamento, como já mencionado. Cabe ressaltar que no caso de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, todos núcleos piridínicos estão coordenados^{60,71}.

A síntese dos complexos $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, (M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II)) foi planejada para a investigação de sua capacidade em catalisar a clivagem da molécula de H₂O, logo, há necessidade de que esses complexos sejam solúveis em água ou em uma mistura de solventes que contenha água como DMSO/H₂O, CH₃CN/H₂O ou CH₃OH/H₂O. Os complexos obtidos mostraram-se insolúveis em água pura, mas solúveis nas misturas de água com solventes orgânicos. Entretanto, quando eles são solubilizados nesses meios, ocorre a solvólise do complexo como ilustrado na Figura 39.

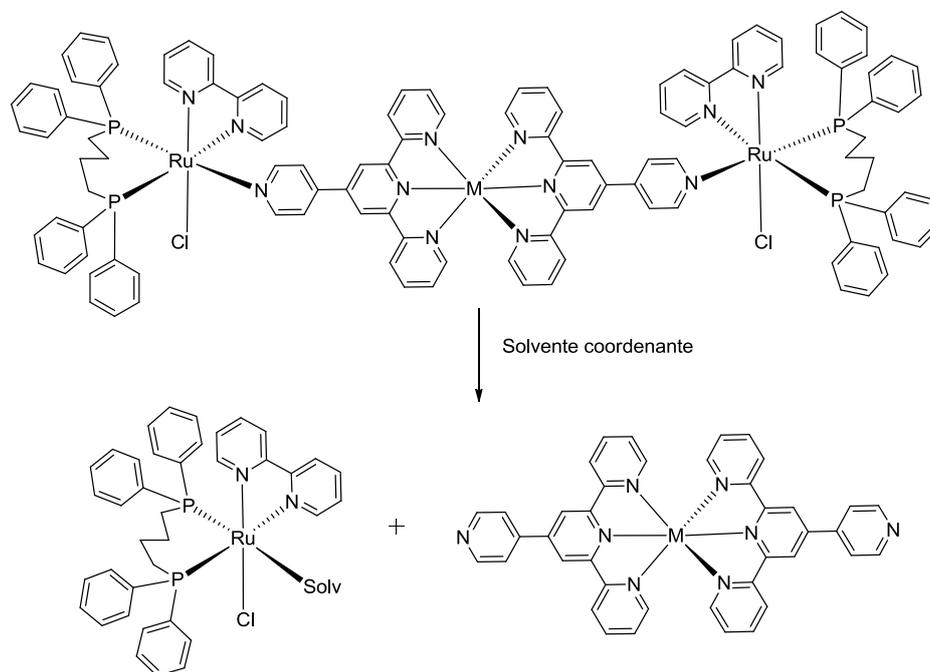


Figura 39 - Solvólise dos complexos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, (M = Mn(II), Co(II) ou Ru(II)).

Fonte: do autor.

Dessa forma, nos estudos de investigação da capacidade em clivar a molécula de água, os sistemas contendo esses complexos podem ser tratados como sistemas multicomponente, em que os centros fotossensibilizador e catalítico estão dispersos em

solução e não conectados por ligações químicas que os mantenham em uma mesma unidade estrutural.

Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ evidenciam a solvólise apresentando sinais de deslocamento químico plausíveis com a estrutura geral $[\text{cis-RuCl}(\text{Solv})(\text{dppb})(\text{bipy})]^+$, onde “Solv” é um solvente coordenante. Na Figura 40 é apresentado um espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de uma solução de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em acetonitrila.

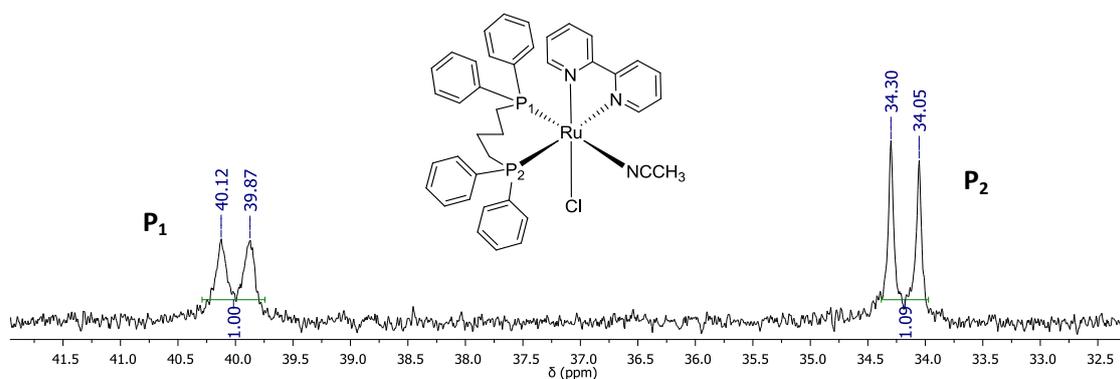


Figura 40 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em acetonitrila.
Fonte: do autor

Comportamento semelhante foi observado, no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, para os complexos onde $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$.

A solvólise dos complexos ocorre, invariavelmente, quando utilizados solventes como acetona, metanol, etanol, DMSO e acetonitrila. Isso é um demonstrativo de que o mecanismo da substituição no centro metálico ocorre por via dissociativa, pois não há dependência da natureza do ligante de entrada, segundo uma lei de velocidade de primeira ordem:

$$v = k[\text{complexo}]$$

Em vias dissociativas, a reação se processa passando por um intermediário de menor número de coordenação devido à saída de um dos ligantes (etapa determinante da velocidade de reação) e posterior entrada de um novo ligante, nesse caso, um solvente coordenante (Figura 41).

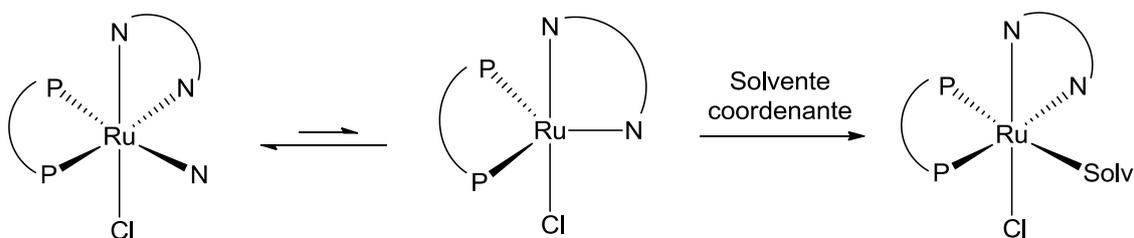


Figura 41 - Esquema de mecanismo de substituição por via dissociativa.
Fonte: do autor.

Caso, o mecanismo se processasse por via associativa, deveria ocorrer a formação de um intermediário com número de coordenação igual a sete, o que não seria uma opção energeticamente favorável devido aos efeitos estéricos repulsivos se tornarem muito acentuados^{33,34,72}.

Uma possível explicação para instabilidade dos complexos na presença de um solvente coordenante pode residir em dois aspectos relacionados à labilidade da ligação Ru-N que é substituída pela ligação Ru-Solv.

O primeiro deles é a influência do metal do fragmento que contém a pyterpy (Figura 42). O efeito retirador de elétrons exercido pelo metal é capaz de enfraquecer significativamente a ligação Ru-N tornando-a mais susceptível à substituição por uma molécula de solvente.

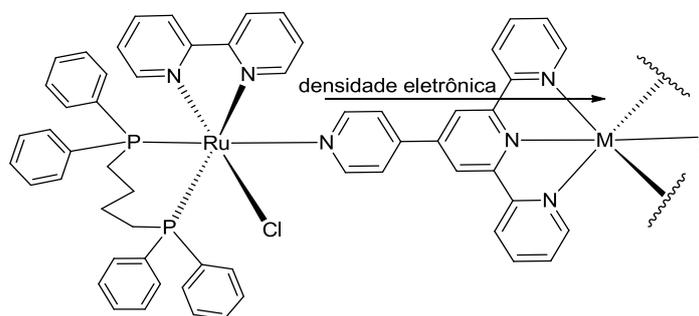


Figura 42 - Esquema representativo do efeito retirador de elétrons responsável pelo enfraquecimento da ligação Ru-N.
Fonte: do autor.

A fim de investigar o poder retirador de elétrons do metal central M, sintetizou-se o complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$. Tal estratégia foi adotada na expectativa de que a presença de um metal d^{10} , como $\text{Zn}(\text{II})$, diminuiria o efeito retirador de elétrons pressuposto para o $\text{Mn}(\text{II})$ (d^5), $\text{Ru}(\text{II})$ (d^6), e

Co(II) (d^7), não enfraquecendo a ligação Ru-N a ponto de ela ser estável na presença dos solventes supracitados. Na presença dos solventes coordenantes, o complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Zn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ mostrou-se também instável, como evidenciado pelos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ com o mesmo padrão mostrado anteriormente para o complexo de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em acetonitrila (Figuras 43 e 44).

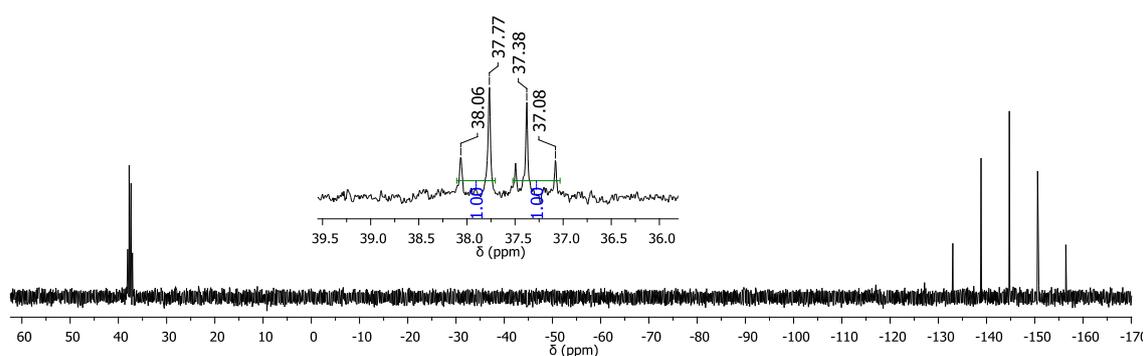


Figura 43 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Zn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em CH_2Cl_2 .

Fonte: do autor.

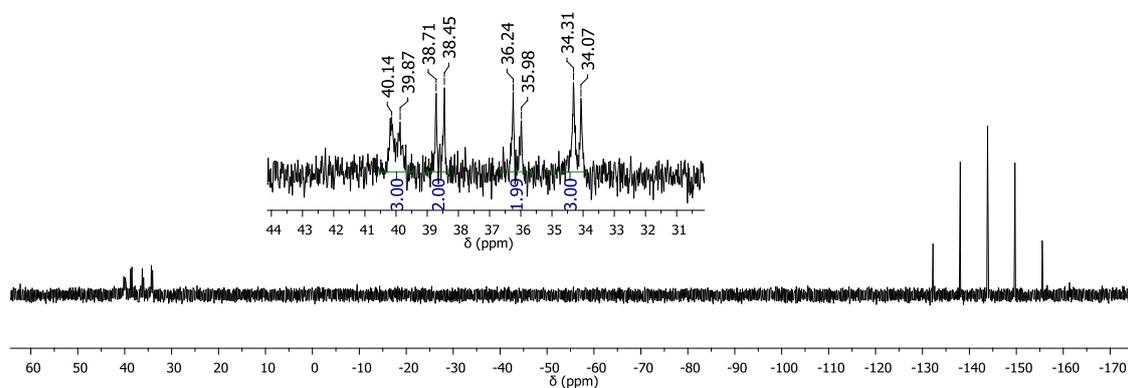


Figura 44 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo de $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Zn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em CH_3CN .

Fonte: do autor.

Entretanto, há um aumento na estabilidade do complexo com Zn(II) (d^{10}) em relação aos metais de configuração d^5 , d^6 e d^7 , pois nesses últimos casos a solvólise ocorre com maior velocidade não sendo possível a detecção do complexo trinuclear solubilizado em solventes coordenantes (Figura 40). A Figura 44, que apresenta o espectro do complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Zn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em acetonitrila, revela a presença de dois pares de dupletos que podem ser associados pelos valores de suas integrais. Os dupletos centrados em 40,00 ppm e 34,19 ppm⁷³ referem-se ao produto da solvólise $[\text{cis-RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppb})(\text{bipy})]^+$, enquanto os dupletos centrados em 38,58 ppm e 36,11 ppm referem-se ao complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-Zn}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)$ não solvolisado.

Outro fator que pode então explicar a instabilidade da ligação Ru-N seria o efeito *trans* gerado pelo fósforo da dppb, *trans* ao nitrogênio da pyterpy, conforme já discutido na seção 5.2. Para investigação desse fator foi sintetizado o complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, discutido na seção 5.7.

5.6 *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂

O complexo *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂ foi sintetizado como um precursor do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ por adaptação do procedimento descrito por Sullivan e colaboradores⁴⁷.

A reação foi conduzida em atmosfera de argônio, sob vigorosa agitação e refluxo. O Ru³⁺, proveniente do RuCl₃ x nH₂O, é reduzido a Ru²⁺ pela dimetilformamida utilizada como solvente. O uso do cloreto de lítio em excesso (5,4 equivalentes em relação ao RuCl₃ x nH₂O) funciona para aumentar a concentração de íons cloreto em solução de forma deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação do complexo que não possui todos Cl⁻ substituídos no sítio metálico⁷⁴, visto que poderia haver formação de espécies com o DMF coordenado ou até mesmo com três bipyridinas coordenadas.

5.7 [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄

O complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ foi sintetizado pela reação entre os precursores [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂ e *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂. Para sua caracterização foram adotados procedimentos semelhantes aos descritos na seção 5.5.

Após a precipitação do complexo com éter etílico e sua secagem, a cor apresentado pelo produto indica uma substituição de um cloreto do *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂ pelo fragmento piridínico do [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂ devido a substituição por ligante de campo mais forte, conforme discutido nas análises dos espectros UV-Vis na seção 5.5. O espectro eletrônico do [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ é apresentado na Figura 45.

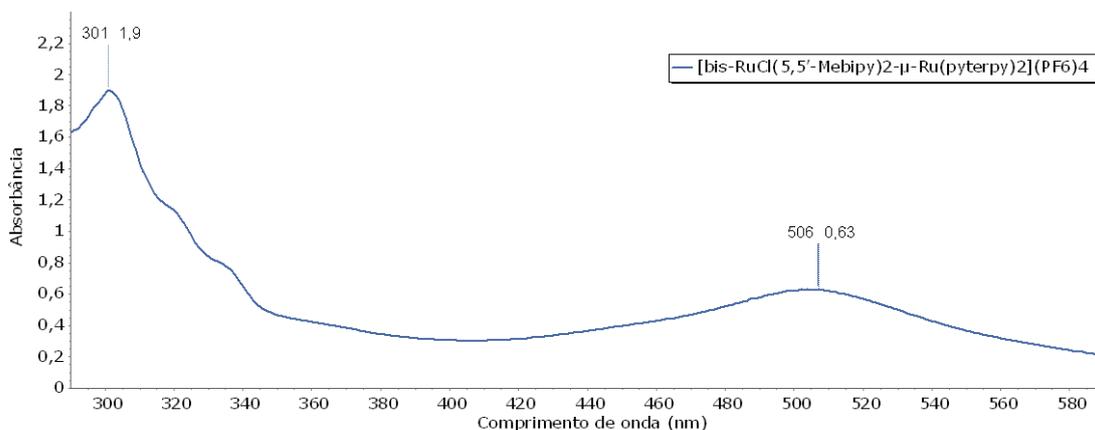


Figura 45 - Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível em CH₃CN do complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄.

Fonte: do autor.

A banda de absorção em 301 nm é atribuída às transições intraligante e a banda em 506 nm à transferência de carga do metal para o ligante com absorvidade molar de 39.799 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Uma sobreposição dos espectros dos precursores [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂ e *cis*-RuCl₂(5,5'-Mebipy)₂ e do complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ é apresentada na Figura 46.

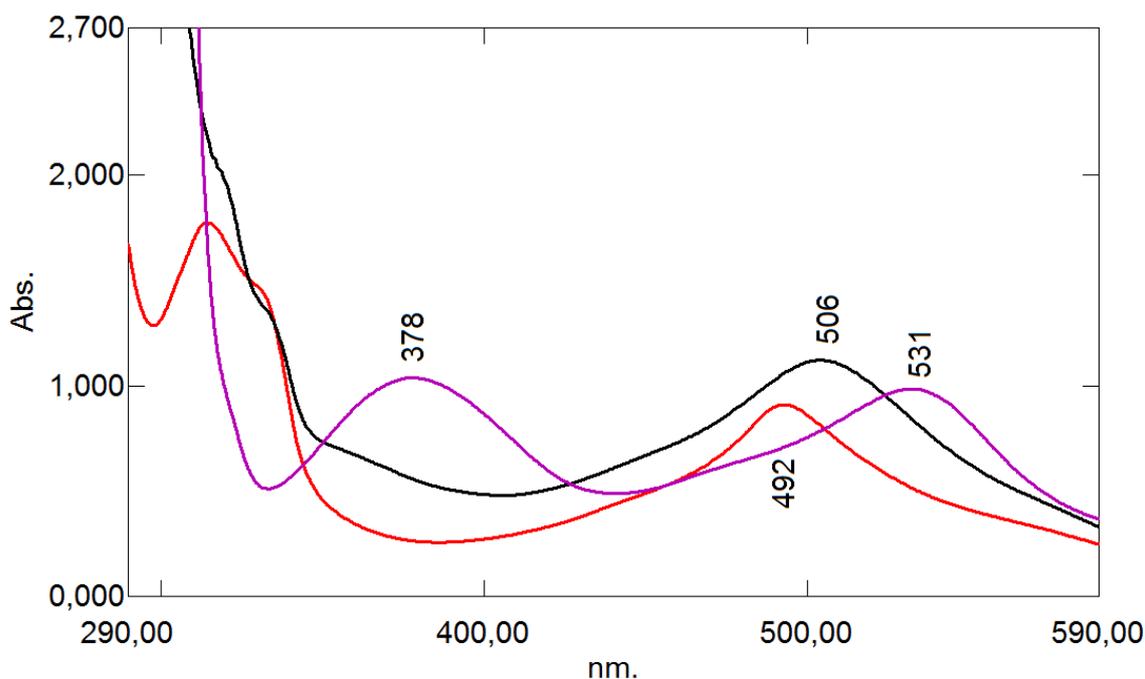


Figura 46 – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_3CN dos complexos *cis*- $\text{RuCl}_2(5,5'\text{-Mebipy})_2$ (violeta), $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (vermelho) e $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ (preto).

Fonte: do autor.

A semelhança entre o espectro do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ e do precursor $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ pode ser explicada pelo fato de que a absorção referente a transferência de carga do metal para o ligante do fragmento “ $\text{Ru}(\text{pyterpy})_2$ ” suprime as bandas de absorção das demais transições. No produto, essa banda ocorre em um comprimento de onda maior que no precursor, logo menos energia é envolvida no processo.

O espectro de RMN ^1H foi obtido para o complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ a fim de verificar o sucesso da reação. A escolha da 5-5'-dimetil-2,2'-bipiridina justifica-se nesse caso para facilitar a integração dos sinais, pois como a maioria dos núcleos de hidrogênio se encontra em ambiente aromático, a presença das metilas, que por sua vez possuem deslocamentos químicos característicos, favorece o processo de integração.

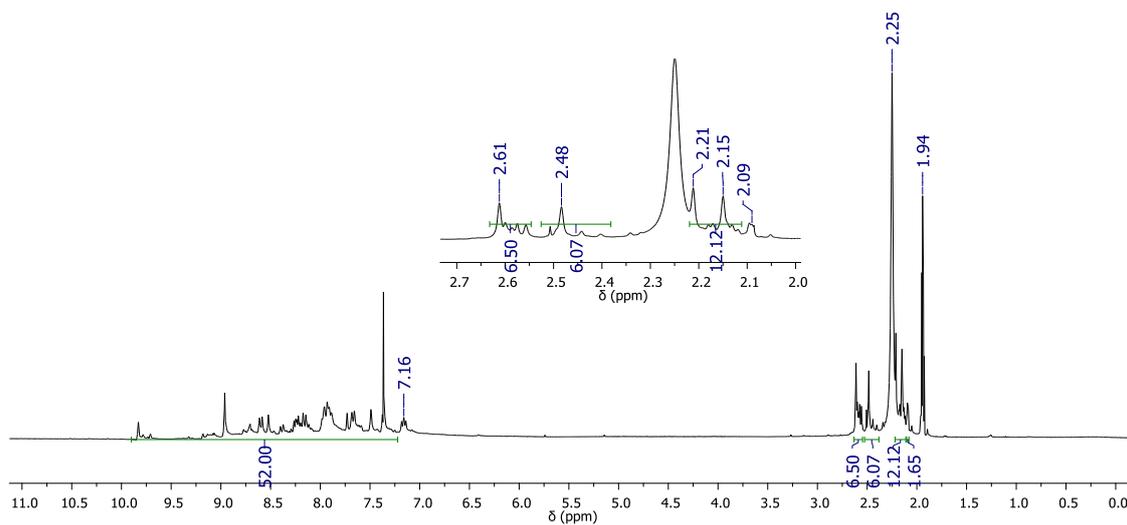


Figura 47 – Espectro de RMN ^1H do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em CD_3CN .

Fonte: do autor.

O espectro (Figura 47) apresenta a proporção de 52 hidrogênios aromáticos para 24 hidrogênios metílicos, sendo quatro ambientes químicos distintos para as metilas. Os sinais em 1,94 ppm, 2,25 ppm, 2,09 ppm e 7,16 ppm referem-se respectivamente a resquícios de acetonitrila, água, acetona e clorofórmio⁶³.

Para realização da atribuição dos sinais foi obtido um espectro bidimensional COSY, onde são analisadas interações homonucleares H-H.

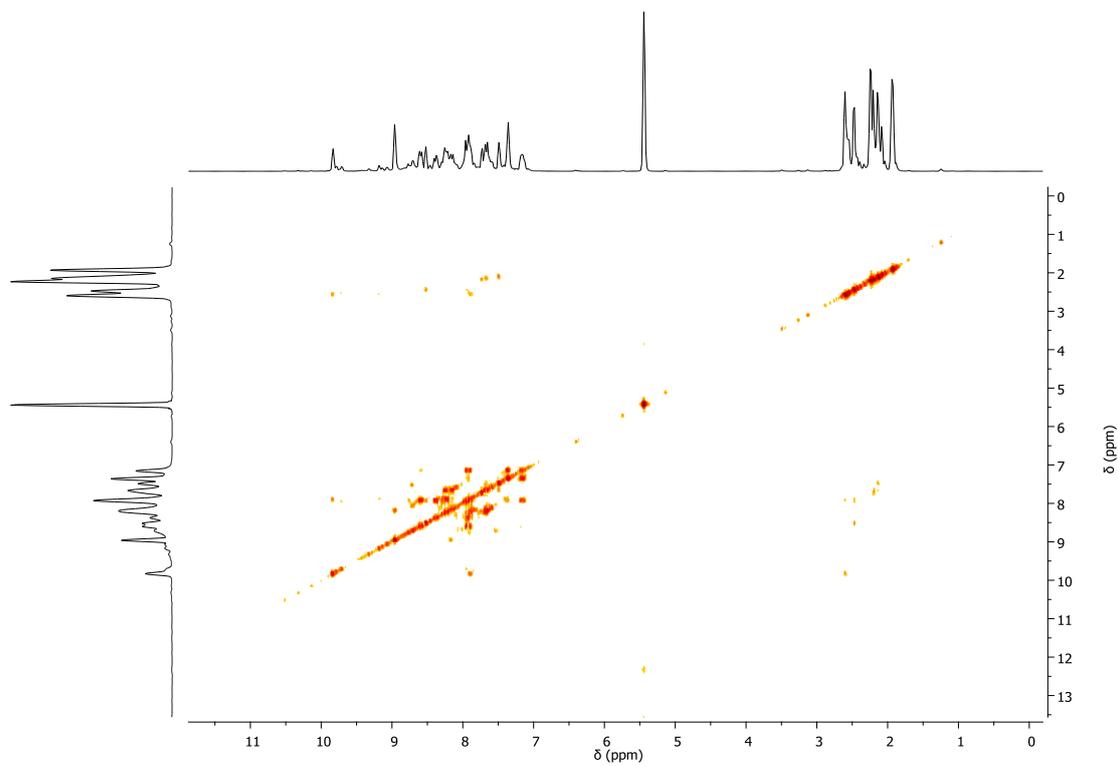


Figura 48 – Espectro COSY do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em CD_3CN .
Fonte: do autor.

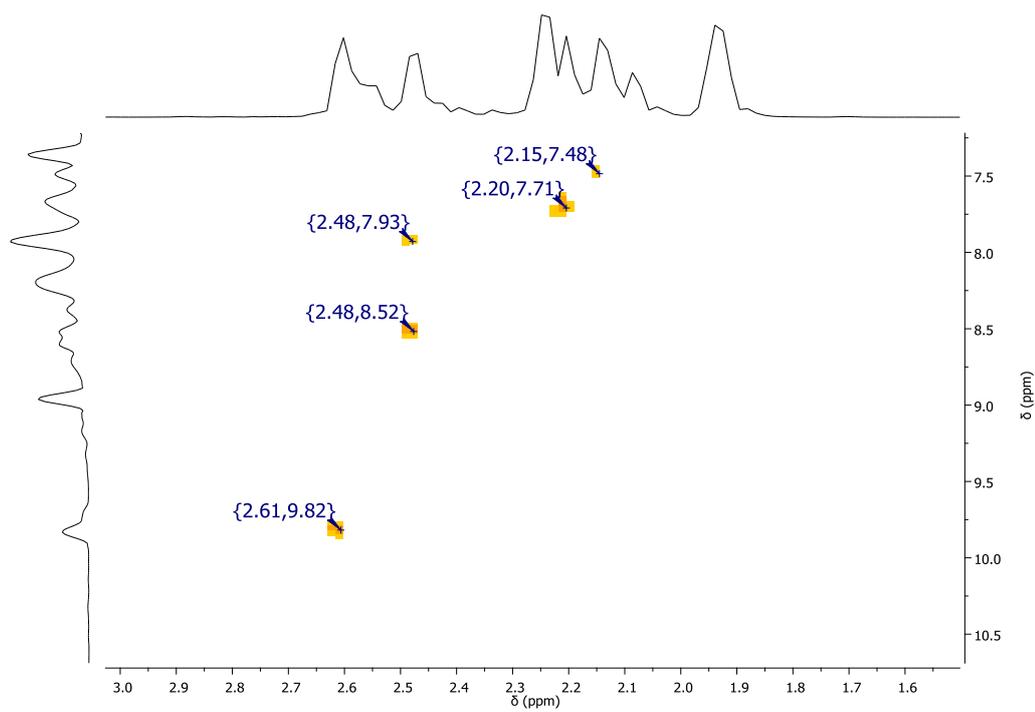


Figura 49 – Ampliação do espectro COSY do complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂- μ -Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄.

Fonte: do autor

destacada em azul foi atribuído o sinal 2,20 ppm e à metila destacada em verde, o sinal em 2,15 ppm. À metila destacada em vermelho, foi atribuído o sinal em 2,48 ppm.

A estabilidade do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ em solventes coordenantes, como acetonitrila, foi alcançada pela substituição da fosfina presente no complexo $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})\text{-}\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ ($\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ru}(\text{II})$ ou $\text{Zn}(\text{II})$) por uma bipyridina. Isso demonstra que o problema da labilidade da ligação Ru-N levantado na seção 5.5 sofre influência maior do efeito *trans* gerado pelo átomo de fósforo do que pela natureza do metal do fragmento $[\text{M}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$.

Para tal comprovação, inicialmente foram obtidos um espectro de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_2Cl_2 (solvente não coordenante) e outro em CH_3CN (solvente coordenante) (Figura 51). Como o perfil dos dois espectros é idêntico, não há ocorrência de solvólise na presença de acetonitrila e provavelmente em nenhum outro solvente coordenante admitindo-se que a solvólise ocorra por um mecanismo dissociativo.

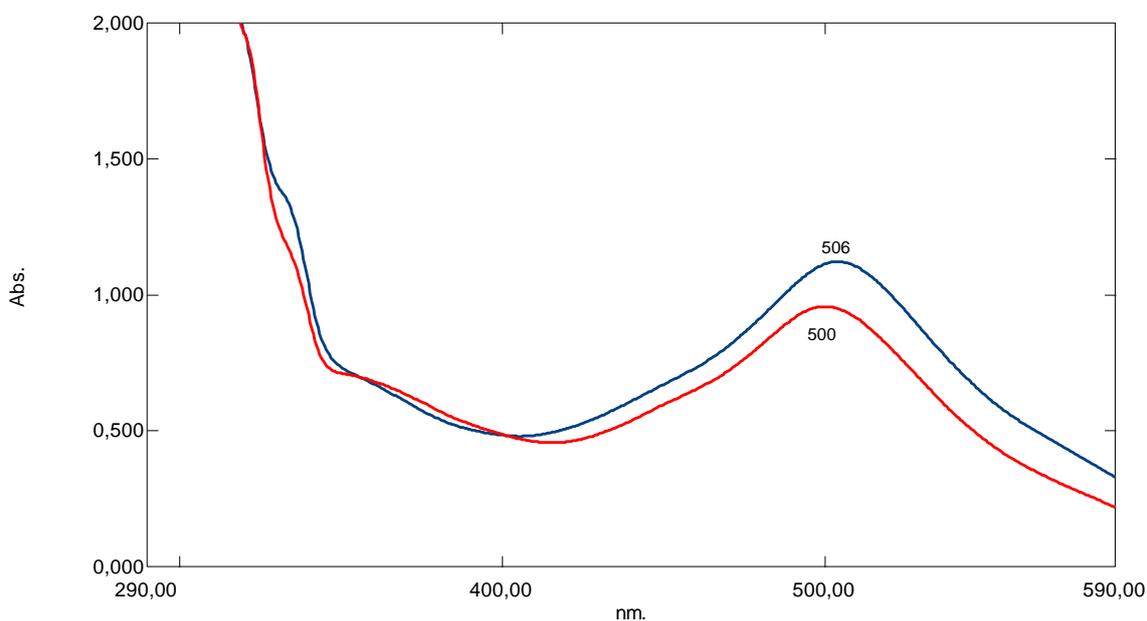


Figura 51 - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível em CH_3CN (azul) e CH_2Cl_2 (vermelho) do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$.

Fonte: do autor.

A pequena diferença do posicionamento da banda de transferência de carga do metal para o ligante deve-se à natureza do solvente empregado em cada análise. Como o estado excitado dessa absorção pode ser considerado como $[\text{Ru}^{3+}(\text{pyterpy})_2^*]^\ddagger$, o uso

de um solvente polar como CH_3CN estabiliza o estado excitado fazendo com que menos energia seja dispendida para alcançá-lo⁶⁰.

Para verificação dessa estabilidade ao longo do tempo, espectros de RMN ^1H de uma mesma solução foram obtidos em intervalos de até 30 dias, conforme a Figura 52. Como não há mudança no perfil dos espectros, o complexo apresenta-se estável mesmo que em solução por vários dias.

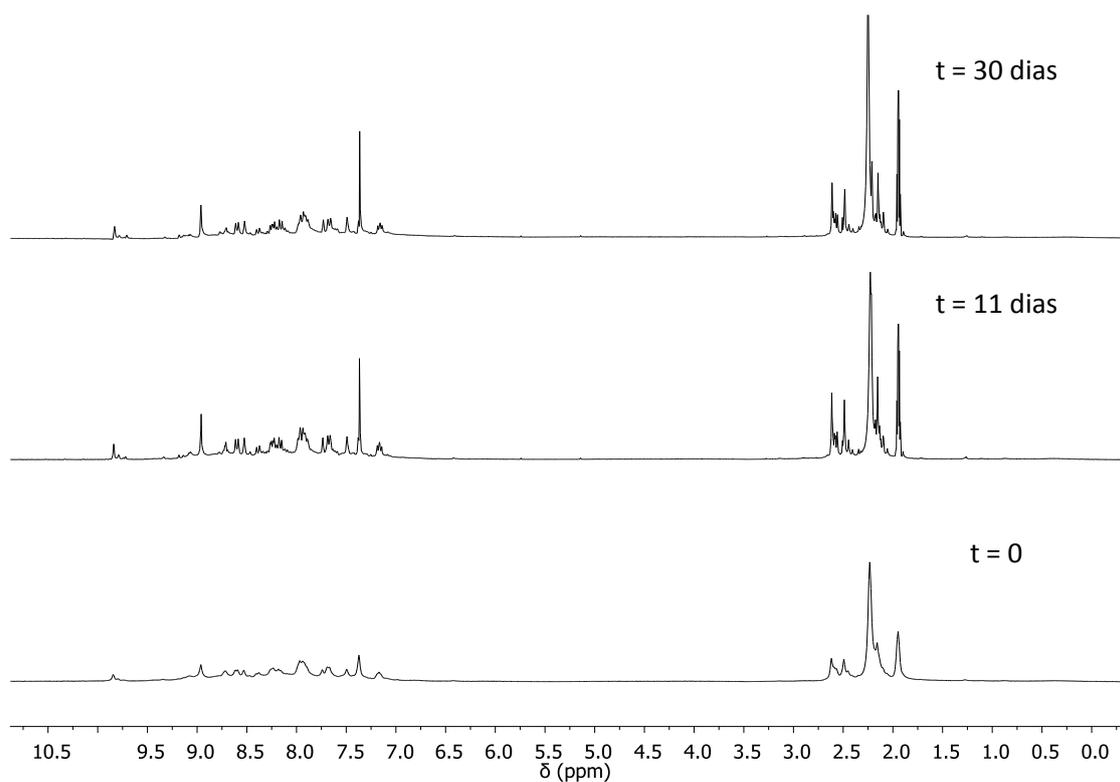
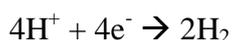


Figura 52 – Verificação da estabilidade do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ por RMN ^1H em CH_3CN .

Fonte: do autor.

5.8 FOTOQUÍMICA

Para que os complexos possuam capacidade em clivar a molécula de água há necessidade de que eles promovam transferência de elétrons, pois a reação de clivagem do H₂O e produção de H₂ é um processo que envolve quatro elétrons conforme as equações abaixo.



A seguir são apresentados os resultados obtidos para o complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ para exemplificação dos experimentos.

Inicialmente, para verificação da fotoestabilidade do complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ foi realizado um experimento de fotólise contínua com irradiação a 520 nm. A Figura 53 apresenta o conjunto de espectros obtidos.

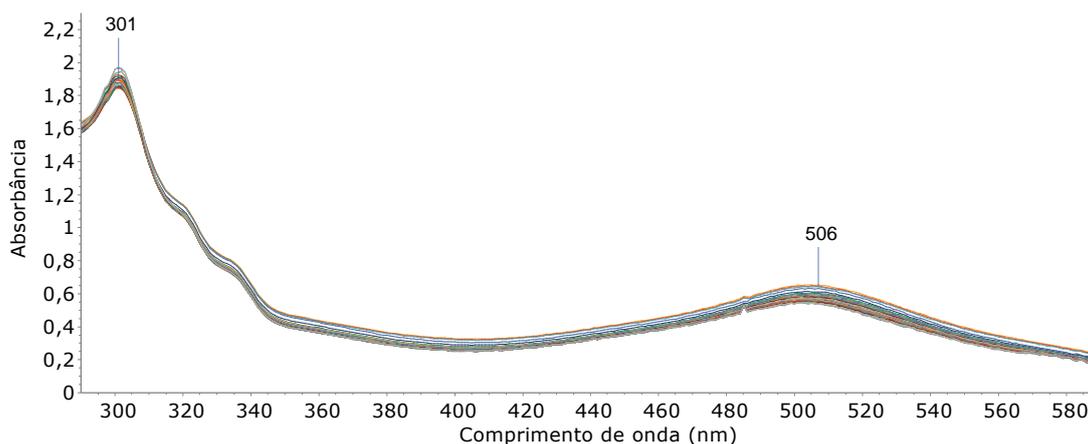


Figura 53 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ sob fotólise contínua em 520 nm obtidos em 80min em intervalos de 1min.

Fonte: do autor.

Como não ocorre mudança no perfil das absorções, pode-se dizer que o complexo [bis-RuCl(5,5'-Mebipy)₂-μ-Ru(pyterpy)₂](PF₆)₄ é estável mesmo sob irradiação por 80 min.

Verificada a fotoestabilidade, foi adicionado a 3 mL da solução do complexo (contração = $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) 0,5 mg de hexafluorofosfato de metilviologênio (MV^{2+}). A solução resultante foi mantida sob atmosfera inerte de N_2 e ao abrigo da luz e durante 1 hora foi realizado um acompanhamento por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para verificação da transferência de elétrons do complexo para o MV^{2+} .

Caso houvesse a transferência, o MV^{2+} seria reduzido a $\text{MV}^{\bullet+}$ e tal processo seria confirmado pelo surgimento de uma banda de absorção em 397 nm e outra 607 nm⁷⁵. A Figura 54 ilustra o que seria esperado.

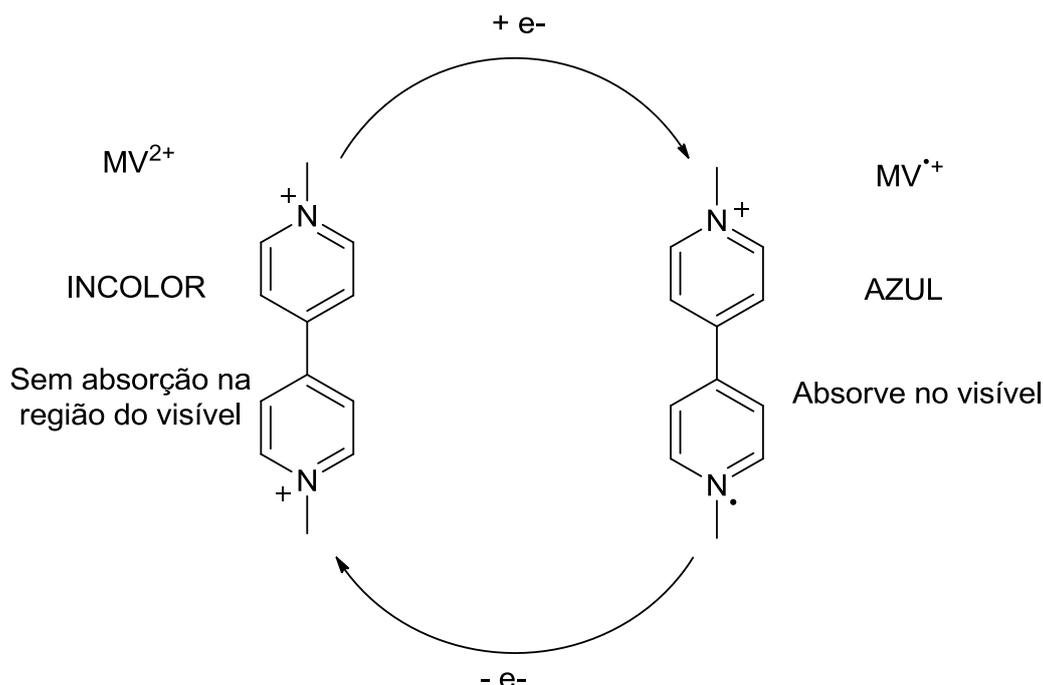


Figura 54 – Esquema da utilização de metilviologênio como marcador para verificação de transferência de elétrons.

Fonte: do autor.

O conjunto de espectros da Figura 55 revela que o complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ não foi capaz de transferir elétrons para o MV^{2+} em condições térmicas, pois as bandas características do $\text{MV}^{\bullet+}$ (397 nm e 607 nm) não surgiram.

Como a concentração do metilviologênio em solução foi 20 vezes maior ($3,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) que a concentração do complexo, caso houvesse ocorrido sua redução, as bandas formadas encobririam as bandas do complexo.

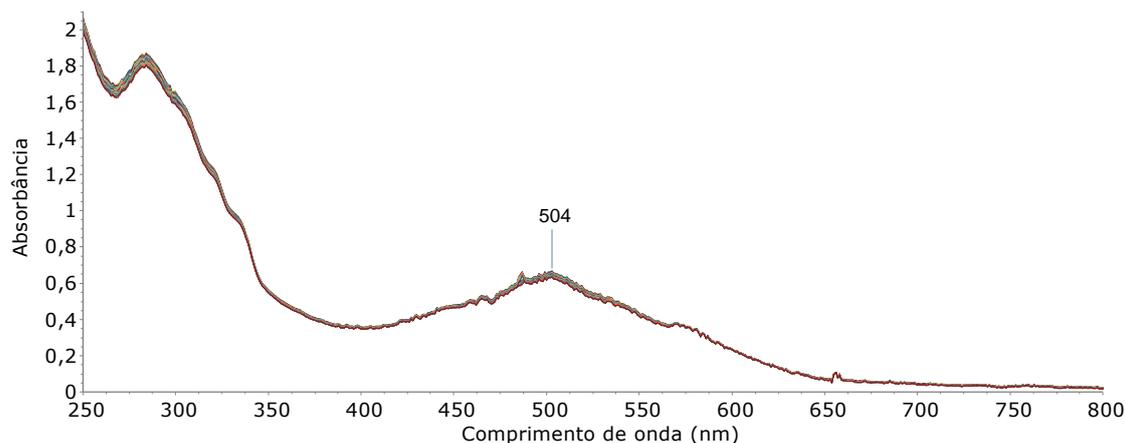


Figura 55 – Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos durante 1h ao abrigo da luz para a mistura do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ com $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN .

Fonte: do autor.

Como o complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ possui uma banda de absorção por volta de 500 nm, repetiu-se o experimento anterior dessa vez irradiando a mistura (complexo + MV^{2+}) por 1h em intervalos de 30s com comprimento de onda de 520 nm. O processo de irradiação foi feito em um trem óptico (Figura 56) com uma lâmpada de xenônio, onde o comprimento de onda desejado é obtido por utilização de um filtro monocromador.



Figura 56 - Trem óptico utilizado na fotólise contínua da mistura do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ com $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN .
Fonte: do autor.

O conjunto de espectros da Figura 57 não revela a formação da espécie MV^{++} , evidenciando que sob estímulo luminoso o complexo não é capaz de transferir elétrons.

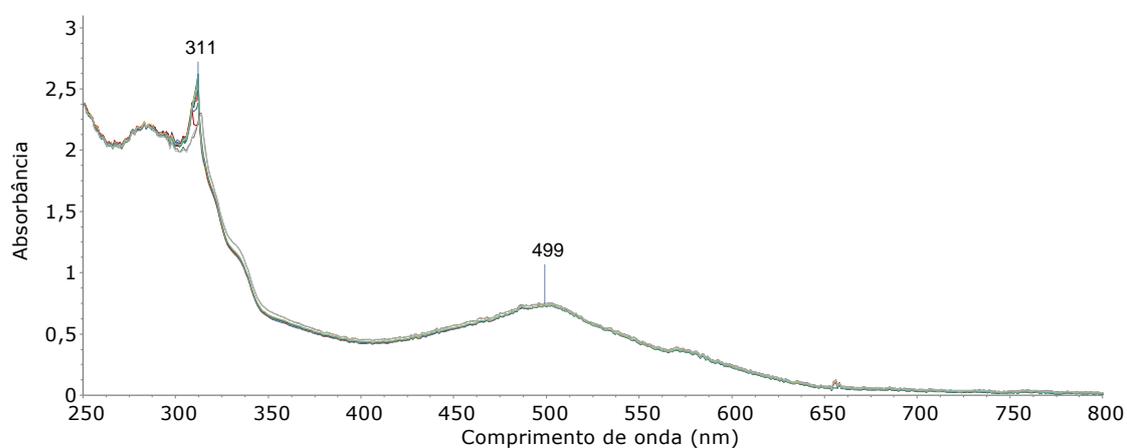


Figura 57 - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível obtidos durante 1h sob fotólise contínua em 520 nm para a mistura do complexo $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2\text{-}\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$ com $\text{MV}(\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN .
Fonte: do autor.

É possível então fazer algumas inferências sobre esses resultados.

Para que haja transferência eletrônica entre duas espécies mediante estímulo luminoso, é necessário que o elétron promovido ao estado excitado permaneça tempo suficiente em tal estado para que seja transferido e não retorne ao estado fundamental. Provavelmente, os tempos de vida dos estados excitados dos complexos estudados não são suficientes para que isso ocorra.

Uma maneira de se contornar esse tipo de problema seria aumentar a rigidez dos complexos de maneira que as dissipações de energia provenientes da grande liberdade conformacional dos complexos deste trabalho sejam diminuídas e os elétrons excitados possam então serem transferidos para outras espécies em solução.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados quatro complexos inéditos de fórmula geral $[\text{bis-RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})-\mu\text{-M}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$, onde $\text{M} = \text{Mn(II)}$, Co(II) , ou Ru(II) e $[\text{bis-RuCl}(5,5'\text{-Mebipy})_2-\mu\text{-Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_4$. Dentre as técnicas utilizadas, a Ressonância Magnética de Nuclear de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ desempenhou um papel chave para a caracterização e estudo da estabilidade dos complexos. Do ponto de vista sintético e de planejamento de novos compostos de coordenação, verificou-se que a influência da natureza dos ligantes e dos metais empregados devem ser levadas em conta para se alcançar sistemas estáveis, principalmente em se tratando de complexos polinucleares fosfínicos.

Apesar dos quatro complexos sintetizados não terem sido capazes de promover a transferência eletrônica, etapa chave para oxidação do H_2O ou redução do H^+ , variações estruturais foram então planejadas para obtenção de novos sistemas que possam propiciar a transferência de elétrons.

REFERÊNCIAS

1. SERTILLANGES, A. D. **A Vida Intelectual: Seu Espírito, Suas Condições, Seus Métodos**. 1. ed. São Paulo-SP: É Realizações, 2010.
2. CENTER FOR STRATEGIC AND INTERNATIONAL STUDIES, 2018, Washington-DC. International Energy Outlook 2018. 21p.
3. SPURGEON, J. M. Converting Sunlight to Clean Fuels : The Challenges of Artificial Photosynthesis and Progress at the Conn Center. **AIP Conference Proceedings**, v.1992, n.020002, 2018.
4. CIAMCIAN, G. The Photochemistry Of Tite Future. **Science**, v.80, p.385, 1912.
5. NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principios de Bioquímica de Lehninger**. 6.ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
6. BRINKERT, K. **Energy Conversion in Natural and Artificial Photosynthesis**. Gewerbestrasse: Springer Nature; 2018.
7. SKILLEN, N.; ROBERTSON, P. K. J. **Artificial Photosynthesis: Solar Energy**. London: World Scientific; 2016.
8. ZHOU, H; FAN, T.; ZHANG, D. An Insight into Artificial Leaves for Sustainable Energy Inspired by Natural Photosynthesis. **ChemCatChem**, v.3, p.513-528, 2011.
9. BARBER, J., TRAN, P. D. From natural to artificial photosynthesis. **J. R. Soc. Interface**, v.10, p.1-16, 2013.
10. ROMMEL, S. A. et al. Visible-light sensitized photocatalytic hydrogen generation using a dual emissive heterodinuclear cyclometalated iridium(III)/ruthenium(II) complex. **J Organomet Chem**, v.821, p.163-170, 2016.
11. ZHANG, B.; SUN, L. Why nature chose the Mn_4CaO_5 cluster as hypothesis for the mechanism of O – O bond. **Dalton Transactions**, v.47, p.14381-14387, 2018.
12. FERREIRA, K. N.; IVERSON, T. M.; Maghlaoui, K. Architecture of the Photosynthetic oxygen-Evolving Center. **Science**, v.303, p.1831-1839, 2004.
13. EBERHART, M. S. et al. Completing a Charge Transport Chain for Artificial Photosynthesis. **JACS**, v.140, p.9823-9826, 2018.
14. LE, T.; HUYNH, T.; The Combination of Hydrogen and Methanol Production through Artificial Photosynthesis: Are We Ready Yet?. **ChemSusChem**, v.11, p.2654-2672, 2018.

15. WATANABE, M. Dye-sensitized photocatalyst for effective water splitting catalyst. **Sci Technol Adv Mater**. v. 18, p. 705-723, 2017.
16. KOROIDOV, S. Water Splitting in Natural and Artificial Photosynthetic Systems. 2014. 96f. Tese doutoral - Química. Department of Chemistry, Umeå Universitet, Umeå, 2014.
17. CONSTABLE, E. C. et al. Preparation and structural characterisation of bis(4'-(3-pyridyl)-2, 2':6',2''-terpyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate. **Inorg Chem Commun**, v.9, p. 433-436, 2006.
18. SANTIAGO, M. O. Síntese, caracterização e estudos cinéticos da isomerização de compostos de Ru(II) contendo ligantes (X-bipy) (X=-H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe). 2003. 147f. Tese doutoral - Química. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
19. COOKE, M. W. et al. Self-Assembled Light-Harvesting Systems: Ru(II) Complexes Assembled about Rh - Rh Cores. **JACS**, v.129, p.10479-10488, 2007.
20. MAESTRI, M. et al. Complexes of the Ruthenium(II)-2,2'/6',2''-Terpyridine Family - Effect of Electron-Accepting and Electron-Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties. **Inorg Chem**, v.34, p.2759-2767, 1995.
21. SCHULZE, B. et al. 2,2':6',2''-Terpyridine meets 2,6-bis(1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine: tuning the electro-optical properties of ruthenium(II) complexes. **Dalton Transactions**, v.5, p.787-794, 2009.
22. BEVES, J. E. et al. Expanding the 4,4'-bipyridine ligand: Structural variation in {M(pytpy)₂}²⁺ complexes (pytpy = 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine, M = Fe, Ni, Ru) and assembly of the hydrogen-bonded, one-dimensional polymer {[Ru(pytpy)(Hpytpy)]_n}³ⁿ⁺. **Inorganica Chim Acta**, v.361, p.2582-2590, 2008.
23. BALZANI, V. J. et al. Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Eletrochemistry, And Chemiluminescence. **Coord Chem Rev**, v.84, p.85-277, 1988.
24. ABRAHAMSSON, M. L. A. et al. Ruthenium – Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis : Factors Controlling Intramolecular Electron Transfer and Excited-State Quenching Reactions. **Inorg Chem**, v.41, p.1534-1544, 2002.
25. SCHUBERT, U. S. et al. 2,2':6',2''-Terpyridine metal complexes as building blocks for extended functional metallo-supramolecular assemblies and polymers. **Synth Met**, v.121 p.1249-1252, 2001.
26. HOU, H. J. M. Manganese-based Materials Inspired by Photosynthesis for Water-Splitting. **Materials**, v.4, p.1693-1704, 2011.
27. CHAI, L. et al. An unexpected cobalt(III) complex containing a Schiff base ligand: Synthesis, crystal structure, spectroscopic behavior, electrochemical

- property and SOD-like activity. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v.15, n.131, p.526-33, 2014.
28. BEYENE, B. B.; HUNG, C. Photocatalytic hydrogen evolution from neutral aqueous solution by a water-soluble cobalt (II) porphyrin. **Sustain Energy Fuels**, v.2 p.2036-2043, 2018.
 29. SUGA, M. et al. Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses. **Nature**, v.517, p. 99-103, 2014.
 30. FIHRI, A. et al. Cobaloxime-based photocatalytic devices for hydrogen production. **Angew Chemie - Int Ed**, v.47, p.564-567, 2008.
 31. SEDDON, E. A.; SEDDON, K.R. **THE CHEMISTRY OF RUTHENIUM**. Amsterdam: Elsevier, 1984.
 32. COTTON, F. A.; Wilkinson, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 4.ed. New York: John Wiley and Sons, 1980.
 33. MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5.ed. São Paulo-SP: Pearson Education do Brasil, 2014.
 34. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry**. 4.ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.
 35. SANTOS, E. R. D. et al. New ruthenium (II)/ phosphines / diimines complexes : Promising antitumor (human breast cancer) and Mycobacterium tuberculosis fighting agents. **Polyhedron**, v.51, p.292-297, 2013.
 36. HOFMEIER, H.; SCHUBERT, U. S. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine-metal complexes. **Chem Soc Rev**, v.33, p.373-399, 2004.
 37. SCHUBERT, U. S. et al. 2,2':6',2''-Terpyridine metal complexes as building blocks for extended functional metallo-supramolecular assemblies and polymers. **Synth Met**, v.12, p.1249-1252, 2001.
 38. GAFNEY, H. D.; ADAMSON, A. W. Excited State Ru(bipyridine)₃²⁺ as an electron-transfer reductant. **JACS**, v.94, n.23, p.8238-8239, 1972.
 39. SANTOS, E. R. D. et al. Energy and Electron-Transfer Reactions by Polypyridine Ruthenium(II) Complexes Containing a Derivatized Perylene Diimide. **J Phys Chem C**, v.120, p.22831-22843, 2016.
 40. CHONG, D.; WAN, X.; ZHANG, J. Charge-transfer complexes of dinuclear ruthenium compounds/polyoxometalates for multistate electrochromism covering ultraviolet, visible, and near-infrared region. **J Mater Chem C**, v.5, p.6442-6449, 2017.
 41. SHEN, J. J.; ZHONG, Y. W. Long-Range Ruthenium-Amine Electronic

- Communication through the para-Oligophenylene Wire. **Sci Rep**, v.5, n.13835, 2015.
42. WU, S. H. et al. Asymmetric mixed-valence complexes that consist of cyclometalated ruthenium and ferrocene: Synthesis, characterization, and electronic-coupling studies. **Chem - An Asian J**, v.8, p.138-147, 2013.
 43. SCHILDEN, K. V. D. et al.. A highly flexible dinuclear ruthenium(II)-platinum(II) complex: Crystal structure and binding to 9-ethylguanine. **Angew Chemie - Int Ed**, v.43, p.5668-5670, 2004.
 44. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **J. Inorg. Nucl. Chem**, v.28, p.945-956, 1966.
 45. BRESSAN, M.; RIGO, P. Five-Coordinate Complexes of Ruthenium(II) with Di(tertiary phosphines). **Inorg. Chem**, v.14, p.1-3, 1975.
 46. QUEIROZ, S. L. et al. The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(*o*-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine. **Inorganica Chim Acta**, v.267, p.209-221, 1998.
 47. SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. **Inorg Chem**. v.17, p.3334-3341, 1978.
 48. NAKAHARA, R. et al. Molecular Assemblies and Spin-Crossover Behaviour of Cobalt(II) Complexes with Terpyridine Incorporating Different Nitrogen Positions in Pyridine Rings. **Aust J Chem**, v.70, p.494-498, 2017.
 49. VALLE, E. M. A. Sobre uma Degenerescência Acidental nos Deslocamentos Químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Em Complexos Difosfínicos de Rutênio. **Química Nova**, v.31, p.807-812, 2008.
 50. LA PLACA, S. J.; IBERS, J. A. A Five-Coordinated d^6 Complex : Structure of Dichloro tris (triphenylphosphine)ruthenium(II). **Inorg Chem**, v. 4, n.6, p.778-783, 1965.
 51. STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine triphenylarsine trichlorostannate pyridine and other ligands. **J Inorg Nucl Chem**. v.28, p.945-956, 1966.
 52. SAMOUEI H. et al. Solid-State Structure and Solution Reactivity of $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ru}(\text{H})_2]$ and Related Ru(II) Complexes Used in Catalysis: A Reinvestigation. **Organometallics**, v. 33, n.24, p.7279-7283, 2014.
 53. COWLEY, A. R. et al. Dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium(II) dichloromethane hemisolvate. **Acta Crystallographica E**, v.61, p.m1237-m1239, 2005.

54. SANTIAGO, M. O. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR as a tool for identification of ruthenium isomers containing PPh_3 or 1,4-bis(diphenylphosphino)butane ligands. X-ray structures of the cis- $\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2[4,4'-(\text{-X})2-2,2'\text{-bipy}]\}$ complexes [X = -H, -Me, -SMe, and (-Cl, -Me)]. **Transit Met Chem**, v.2, p.170-175, 2005.
55. SANTIAGO, M. O. et al. Photochemical isomerization of trans- to cis- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4,4'\text{-X}2-2,2'\text{-bipy})]$ (X = -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -O=SMe, -Cl, -OMe) complexes. **Polyhedron**, v.22, p.3205-3211, 2003.
56. MANN, J. B.; MEEK, T. L.; ALLEN, L. C. Configuration energies of the main group elements. **JACS**, v.122, p.2780-2783, 2000.
57. TOLMAN, C. A. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. **Chem Rev**, v.77, p.313-348, 1977.
58. KUHL, O. **Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist**. Berlin: Springer, 2008.
59. KEMP, W. **NMR in Chemistry: A Multinuclear Introduction**. London: Macmillan Education LTD, 1986.
60. PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4.ed. São Paulo: Cengage Learning; 2015.
61. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2.ed. New York: Oxford University Press, 2012.
62. CHAGAS, A. P. **Termodinâmica Química**. Campinas: Editora da Unicamp, 1999.
63. GOTTLIEB, H.E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **J Org Chem**, v.62, n.21, p.7512-7515, 1997.
64. CONSTABLE, E. C. et al. Development of supramolecular structure through alkylation of pendant pyridyl functionality. **Dalton Transactions**, v.13, p.2219-2228, 2000.
65. PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **JACS**, v.85, n.22, p.3533-3539, 1963.
66. GEARY, W. J. The Use Of Conductivity Measurements In Organic Solvents. **Coord Chem Rev**, v.7, p.81-122, 1971.
67. VELHO, R. G. Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos : um levantamento bibliográfico. 2006. 203f. Dissertação mestrado - Química. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

68. ARIFIN, K. et al. Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production : A review. **Int J Hydrogen Energy**, v.37, p.3066-3087, 2011.
69. LEDEZMA-GAIRAUD, M. et al. Direct Functionalization Of Mn 12 - (Methacrylate) Clusters On Si (100): Surface Characterization And Electrochemical Properties. **Ciencia y Tecnología**, v.31, p.26-37, 2015.
70. PACHECO, W. F. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **RVQ**, v.5, p.516-537, 2013.
71. HOUSECROFT, C. E.; Sharpe, A. G. **Química Inorgânica**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
72. MONTEIRO, M. C. R. et al. Experimental and theoretical study of the kinetics of dissociation in cis-[RuCl₂(P-P)(N-N)] type complexes. **J Braz Chem Soc**. v.21, p.992-1999, 2010.
73. RIBEIRO, M. C. et al. Synthesis, characterization and reactivity of halides/pseudohalides and their complexes containing ruthenium II in the hydrogenation of cyclohexene. **Polyhedron**, v.137, p.311-320, 2017.
74. CORRAL, E. et al. Ruthenium polypyridyl complexes containing the bischelating ligand 2,2'-azobispyridine. Synthesis, characterization and crystal structures. **Inorganica Chim Acta**, v.359, p.830-838, 2006.
75. WATANABE, T.; HONDA, K. Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologen cation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis. **J Phys Chem**, v.86, p.2617-2619, 1982.