



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATHEUS ALLEN PESTANA DA SILVA

**Síntese e caracterização de complexos de Rutênio(II) contendo ligantes  
 $\alpha$ -diimínicos para estudo da fotoliberação de CO**

Florianópolis

2024

Matheus Allen Pestana da Silva  
Bolsista FAPESC

**Síntese e caracterização de complexos de  
Rutênio(II) contendo ligantes  $\alpha$ -diimínicos para  
estudo da fotoliberação de CO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade Federal  
de Santa Catarina como requisito parcial para a  
obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dr<sup>a</sup>. Juliana Paula da Silva

Florianópolis

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.  
Dados inseridos pelo próprio autor.

Silva, Matheus Allen Pestana da  
Síntese e caracterização de complexos de Rutênio(II)  
contendo ligantes  $\alpha$ -diimínicos para estudo da  
fotoliberação de CO / Matheus Allen Pestana da Silva ;  
orientador, Juliana Paula da Silva, 2024.  
165 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Rutênio(II). 3.  $\alpha$ -diimínicos. 4.  
Carbonila. 5. Fotoliberação. I. Silva, Juliana Paula da .  
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Química. III. Título.

Matheus Allen Pestana da Silva

**Título: Síntese e caracterização de complexos de Rutênio(II) contendo ligantes  $\alpha$ -diimínicos para estudo da fotoliberação de CO**

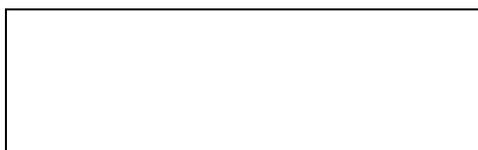
O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof<sup>a</sup>. Adriana Passarella Gerola, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

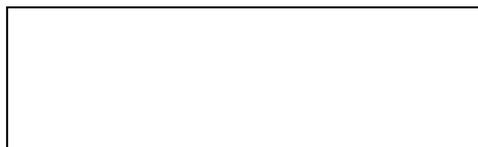
Prof. Fernando Roberto Xavier, Dr.  
Universidade do Estado de Santa Catarina

João Paulo Winiarski Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Química atribuído pelo Programa de Pós-Graduação.



Prof. Daniel Lázaro Galindo Borges, Dr.  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Profª. Juliana Paula da Silva, Dra.  
Orientador(a)

Florianópolis, 2024.

Dedico esse trabalho aos jovens que não tiveram a oportunidade de continuar seus estudos e que são vítimas da crueldade do sucateamento da educação no Brasil.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade conquistada e por me dar força e coragem nos momentos mais difíceis, por guiar nas realizações dos meus sonhos.

Nathália Freitas, a pessoa maravilhosa que tive o prazer de conhecer e amar muito. Nesta estrada da vida, você esteve ao meu lado, mesmo separados pela distância *minha pessoa*. Agradeço por sempre ser sensata e falar as coisas certas; seus conselhos sempre me fizeram ter atitude de buscar meu caminho. Você, sem perceber, me faz ser melhor.

Aos meus avós, Vilma Nolasco da Silva e Estevam Coelho da Silva, que me ensinaram, educaram e me acolheram como filho. Também por sempre acreditarem em mim, incentivando e sendo sempre meu porto seguro nos bons e maus momentos. Amo-os muito.

A minha mãe Dulce e minha bisá Maria Vieira, agradeço por toda ternura e amor que vocês nutriram em mim.

Ao meu companheiro Everton, por toda a assistência que você me proporcionou. Parte deste trabalho teve grande ajuda sua, pois sem o seu auxílio, não teria conseguido.

À Dona Conceição, por me ajudar e acolher, proporcionando chegar até aqui. Pela sua eterna paciência e pelos bons conselhos.

Ao quarteto: Andressa, Elias e Carlos, meus amigos desta jornada, que sempre torceram pela concretização dos meus sonhos e pelas lembranças dos programas mais aleatórios já feitos. Vocês são os melhores!

Aos meus amigos do GSIMC, pela contribuição aos meus conhecimentos. Em especial, a Indianara e Julia, por todo o companheirismo nas lutas diárias e por todo suporte emocional, principalmente quando precisávamos extravasar um pouco, apoiando um ao outro. Sem a amizade de vocês, tudo seria mais difícil.

Aos meus amigos Daniel, Carina, Suelly Fernandes que com certeza fizeram os meus dias melhores.

À minha orientadora, Juliana, pelo auxílio, paciência, orientações e todo o aprendizado construído a partir do que você conseguiu ensinar para que eu alcançasse este momento. Obrigado por tudo!

A todos os meus professores que contribuíram, dividindo seus conhecimentos e sendo peça fundamental na minha formação, agradeço. Aos

laboratórios de pesquisa LABIC Prof. Ademir Neves, MatChemSus e LACFI pelo suporte nas análises realizadas nesse trabalho.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC, FAPESC, CNPq, CAPES.

Veni, Vidi, Vici  
Júlio César 47 a.C.

## RESUMO

Os complexos de rutênio têm se demonstrado plataformas versáteis para modulação do perfil de liberação de CO, o que aumenta o interesse na aplicação desses compostos como agentes terapêuticos para diversas doenças, tais como malária, hipertensão e câncer ou como agentes para o tratamento de doenças bacterianas, cardiovasculares e pulmonares. O presente trabalho desenvolveu a síntese, caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de cinco novos complexos de rutênio(II) de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  (onde R= Ph-OMe [1a], Ph-Me [1b], Ph [1c], Ph-Br [1d] e Ph-I [1e]), visando a aplicação destes na fotoliberação de CO. Para um entendimento mais aperfeiçoado das propriedades eletrônicas dos complexos obtidos foram realizados cálculos de DFT utilizando o pacote computacional orca Versão 5.0.1. Os resultados obtidos acerca dos orbitais de fronteira permitiram uma correlação com as transições eletrônicas observadas por espectroscopia na região do UV-visível. Além disso, realizou-se a variação dos substituintes R nas estruturas dos ligantes  $\alpha$ -diimínicos (DAB), para verificar se estes têm influência na composição dos orbitais de fronteira e, conseqüentemente, no comprimento de onda utilizado para fotoliberação. As análises de espectroscopia eletrônica na ausência de luz apresentaram uma banda de maior intensidade que foi atribuída a uma transição metal-ligante dos orbitais  $\pi^* \text{C}=\text{N}_{\alpha\text{-diimina}} \leftarrow \pi\text{RuCl}$ . Observou-se que a região fotoativa está dentro do visível e que substituintes mais eletro-doadores/retiradores deslocam a banda referente a transição  $d-d$  da região do azul para o verde. Dos cinco complexos sintetizados, quatro tiveram sua estrutura resolvida a partir da análise de difração de raios X, confirmando a estrutura proposta a partir dos dados de RMN e FTIR. Os testes de fotoliberação de CO na presença de LED azul foram acompanhados por espectroscopia eletrônica, FTIR em solução e RMN de  $^1\text{H}$ . Os dados obtidos demonstraram que todos os complexos foram capazes de atuar como moléculas fotoliberadoras de CO e que a liberação levou a formação de um complexo solvato. Os resultados obtidos até o momento indicam que os complexos estudados podem ser candidatos promissores para aplicações biológicas.

**Palavras-chave:** Rutênio(II), Carbonila,  $\alpha$ -diimínicos, Fotoliberação.

## ABSTRACT

Ruthenium complexes have proven to be versatile platforms for modulating the CO release profile, which increases interest in the application of these compounds as therapeutic agents for various diseases, such as malaria, hypertension and cancer or as agents for the treatment of bacterial, cardiovascular and pulmonary diseases. This work developed the synthesis, characterization and study of the electronic properties of five new ruthenium II complexes with general formula  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  (where R= Ph-OMe [1a], Ph-Me [1b], Ph [1c], Ph-Br [1d] e Ph-I [1e]), with the goal of applying as CO photorelease molecules. To better understand the electronic properties of the complexes obtained, DFT calculations were carried out using the orca Version 5.0.1 computational package. The results obtained for the frontier orbitals allowed a correlation with the electronic transitions observed by spectroscopy in the UV-visible region. In addition, the R substituents in the structures of the  $\alpha$ -diimine (DAB) ligands were modulated to verify whether they have an influence on the frontier orbitals composition and, consequently, on the photorelease wavelength. Electronic spectroscopy analyses in the absence of light showed a band of higher intensity which was attributed to a metal-ligand transition of the  $\pi^* \text{C=N}\alpha\text{-diimine} \leftarrow \pi\text{RuCl}$  orbitals. It was observed that the photoactive region is within the visible range and that more electronegative substituents shift the band referring to the d-d transition from the blue to the green region. Of the five complexes synthesized, four had their structure solved from X-ray diffraction analysis, confirming the structure proposed from NMR and FTIR data. The CO photorelease tests in the presence of a blue LED were accompanied by electronic spectroscopy, FTIR in solution and  $^1\text{H}$  NMR. The data obtained show that all the complexes are capable of acting as CO photorelease molecules and that the release leads to the formation of a solvate complex. The results obtained so far indicate that the complexes studied could be good candidates for future biological applications

**Keywords:** Ruthenium, Carbonyl,  $\alpha$ -diimines, Photorelease.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de ligantes $\alpha$ -diimínicos .....	27
Figura 2. Representação simplificada das interações entre o ligante DAB e o metal: ligação $\sigma$ e retroligação $\pi$ .....	28
Figura 3. Representação estrutural do complexo RAPTA-C .....	29
Figura 4. Diagrama molecular do monóxido de carbono .....	30
Figura 5. Processo de degradação do grupo Heme e produção endógena de CO. ....	32
Figura 6. Potencial terapêutico do CO.....	33
Figura 7. Representação dos estímulos de liberação de CO .....	34
Figura 8. Representação da doação $\sigma$ e da retroligação $\pi$ . ....	35
Figura 9. Exemplos de moléculas liberadoras de CO desencadeada por solvente. ....	36
Figura 10. Liberação de CO desencadeada por Enzima.....	37
Figura 11. <i>Photo</i> -CORMs promissores para liberação de CO.....	38
Figura 12. Diagramas de orbitais moleculares dos complexos <i>trans</i> -Cl-[RuLCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (L = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, ácido 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carboxílico ou ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico).....	40
Figura 13. Rota genérica dos ligantes $\alpha$ -diimínicos .....	46
Figura 14. Rota genérica dos ligantes $\alpha$ -diimínicos .....	47
Figura 15. Rota genérica dos complexos. ....	49
Figura 16. Esquema geral da rota sintética para obtenção dos ligantes R-DAB. ....	52
Figura 17. Espectros de IR dos ligante [a], [b], [c], [d] e [e], obtidos em ATR. ....	53
Figura 18. Comparação entre os espectros de RMN de <sup>1</sup> H dos ligantes R-DAB com TMS em $\delta=0,00$ ppm em CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz.....	55
Figura 19. Representação das energias do HOMO-LUMO dos ligantes R-DAB. ....	57
Figura 20. Proposta estrutural dos isômeros geométricos possíveis.....	58
Figura 21. Valores da energia livre de Gibbs dos isômeros simulados [1a], [1a'], [1a''], [1b], [1b'], [1b''].....	59

Figura 22. Valores da energia livre de Gibbs dos isômeros simulados [1c], [1c'], [1c''], [1d], [1d'], [1d''].....	60
Figura 23. Valores da energia livre de Gibbs dos isômeros simulados [1e], [1e'], [1e''].....	61
Figura 24. Espectros vibracionais na região do infravermelho do precursor e dos complexos de fórmula geral $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$ . ....	63
Figura 25. Comparação entre os espectros de RMN de $^1\text{H}$ dos complexos, [1a], [1b], [1c], [1d] e [1e] com TMS em $\delta=0,00$ ppm em $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz...66	66
Figura 26. Estruturas otimizadas dos complexos [1a -1e] calculadas por DFT. ....	68
Figura 27. Representação ORTEP das estruturas obtidas por DRX dos complexos [1a], [1b], [1d] e [1e] com elipsoides com 50% de probabilidade. ....	69
Figura 28. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos [1a – 1e], em cloreto de metileno em uma faixa de concentração de $3 \times 10^{-5}$ mol $\text{L}^{-1}$ a $4 \times 10^{-6}$ mol $\text{L}^{-1}$ , a temperatura de 25 °C.....	73
Figura 29. Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições para os complexos [1a], [1b], [1c], [1d] e [1e] (dados obtidos por DFT). ....	77
Figura 30. Orbitais moleculares envolvidos nas transições d-d para os complexos [1a], [1b], [1c], [1d] e [1e] (dados obtidos por DFT). ....	78
Figura 31. Estabilidades dos complexos, acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis no intervalo 03h. $[\text{C}] = 3 \times 10^{-5}$ mol $\text{L}^{-1}$ em $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	79
Figura 32. Estabilidades dos complexos, acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis no intervalo 03h. $[\text{C}] = 3 \times 10^{-5}$ mol $\text{L}^{-1}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ....	80
Figura 33. Comportamento das estabilidades dos complexos [1a-1e] no intervalo 03h.....	81
Figura 34. Variação no espectro eletrônico dos complexos [1a] durante irradiação utilizando LED azul $450-490 \pm 10$ nm no intervalo de 15 min. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis em acetonitrila. Concentração de $3 \times 10^{-5}$ mol $\text{L}^{-1}$ .....	82
Figura 35. Variação no espectro eletrônico dos complexos [1b-1c] durante irradiação utilizando LED azul $450-490 \pm 10$ nm no intervalo de 15 e 14 min.	

Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos [1b], [1c], em acetonitrila. Concentração de $3 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .	83
Figura 36. Variação no espectro eletrônico dos complexos [1d-1e] durante irradiação utilizando LED azul 450-490 ± 10 nm no intervalo de 18 e 20 min. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos [1d], [1e], em acetonitrila e para [1e] em cloreto de metileno. Concentração de $3 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .	84
Figura 37. Espetros de FTIR dos complexos [1a-1d] em acetonitrila e [1e] em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> com foco na região entre 2200 e 1900 cm <sup>-1</sup> durante irradiação com LED azul.	86
Figura 38. Acompanhamento por RMN de <sup>1</sup> H da reatividade do complexo [1a] durante irradiação com LED azul no intervalo 1h. (CD <sub>3</sub> CN, 200 MHz).	88
Figura 39. Mecanismos de fotoliberação de CO proposto para os compostos sintetizados neste trabalho.	90
Figura 40. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H após a exposição do complexo [1a] por 1 h ao LED azul em CD <sub>3</sub> CN.	91
Figura 41. Os orbitais moleculares envolvidos nas transições da banda de menor probabilidade para o complexo [1e].	93
Figura 42. Variação do espectro de IR do complexo [1e] em cloreto de metileno, com foco na região entre 2200 e 1900 cm <sup>-1</sup> durante irradiação com LED verde.	94
Figura 43. Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>trans</i> -CO [1a].	107
Figura 44 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>trans</i> -CO [1b].	108
Figura 45 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>trans</i> -CO [1c].	109
Figura 46 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>trans</i> -CO [1d].	110
Figura 47 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>trans</i> -CO [1e].	111
Figura 48 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>cis</i> -Cl-CO [1a].	112

Figura 49 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>cis</i> -Cl-CO [1b].	113
Figura 50 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>cis</i> -Cl-CO [1c].	114
Figura 51 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>cis</i> -Cl-CO [1d].	115
Figura 52 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero <i>cis</i> -Cl-CO [1e].	116
Figura 53 Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [a].	117
Figura 54 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1a].	118
Figura 55 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1a].	119
Figura 56 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [b].	120
Figura 57 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1b].	121
Figura 58 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1b].	122
Figura 59 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [c].	123
Figura 60 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1c].	124
Figura 61 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1c].	125
Figura 62 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [d].	126
Figura 63 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1d].	127
Figura 64 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1d].	128
Figura 65 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [e].	129

Figura 66 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1e].....	130
Figura 67 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1e].....	131
Figura 68 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [a]. .....	132
Figura 69 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [b]. .....	132
Figura 70 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [c].....	133
Figura 71 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [d]. .....	133
Figura 72 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [e]. .....	134
Figura 73 - Dados cristalográficos complexo [1a]. Elipsoides com 50% de	135
Figura 74 - Dados cristalográficos complexo [1b]. Elipsoides com 50% de	136
Figura 75 - Dados cristalográficos complexo [1d]. Elipsoides com 50% de probabilidade. ....	137
Figura 76 - Dados cristalográficos complexo [1e].Elipsoides com 50% de.	138
Figura 77 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -CO [1a]. .....	139
Figura 78 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -CO [1b]. .....	140
Figura 79 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -CO [1c].....	141
Figura 80 Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -CO [1d]. .....	142
Figura 81 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -CO [1e]. .....	143
Figura 82 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -CO [1a].....	144
Figura 83 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -CO [1b].....	145
Figura 84 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -CO [1c].....	146
Figura 85 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -CO [1d].....	147
Figura 86 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -CO [1e].....	148

Figura 87 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -Cl [1a].	149
Figura 88 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -Cl [1b].	150
Figura 89 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -Cl [1c].	151
Figura 90 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -Cl [1d].	152
Figura 91 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>trans</i> -Cl [1e].	153
Figura 92 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -Cl [1a].	154
Figura 93 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -Cl [1b].	155
Figura 94 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -Cl [1c].	156
Figura 95 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -Cl [1d].	157
Figura 96 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol- <i>cis</i> -Cl [1e].	158
Figura 97. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ligante OMe-DAB e do complexo[1a] em CDCl <sub>3</sub> , com TMS em δ=0,00 ppm	159
Figura 98. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ligante Me-DAB e do complexo[1b] em CDCl <sub>3</sub> , com TMS em δ=0,00 ppm	160
Figura 99. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ligante H-DAB e do complexo[1c] em CDCl <sub>3</sub> , com TMS em δ=0,00 ppm	161
Figura 100. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ligante Br-DAB e do complexo[1d] em CDCl <sub>3</sub> , com TMS em δ=0,00 ppm	162
Figura 101. Espectro de RMN <sup>1</sup> H do ligante I-DAB e do complexo[1e] em CDCl <sub>3</sub> , com TMS em δ=0,00 ppm	163

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais bandas e atribuições em $\text{cm}^{-1}$ dos espectros no IR para os ligantes R-DAB sintetizados e calculados corrigidos pelo fator 0,965. ....	54
Tabela 2. Deslocamentos químicos, em ppm, dos espectros de RMN $^1\text{H}$ para os ligantes R-DAB em $\text{CDCl}_3$ , com TMS em $\delta=0,00$ ppm, 200 MHz. ....	55
Tabela 3. Principais atribuições das transições eletrônicas dos ligantes R-DAB. ....	56
Tabela 4. Valores calculados de frequência de estiramento CO dos três possíveis isômeros .....	64
Tabela 5 Calculado e experimental (Sólido/Solução) $\nu(\text{CO})$ observado por análise FTIR. ....	65
Tabela 6. Dados experimentais e calculados do IR das bandas dos complexos e suas principais atribuições em $\text{cm}^{-1}$ .....	65
Tabela 7. Valores de deslocamento químico ( $\delta/\text{ppm}$ ) dos sinais observados nos espectros de RMN $^1\text{H}$ para os complexos sintetizados. ....	67
Tabela 8. Principais distâncias de ligação experimental e calculado para os complexos [1a], [1b], [1d] e [1e]. ....	71
Tabela 9. Valores de comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{max}}$ ), coeficiente de absorvidade ( $\epsilon$ ) e transições eletrônicas. ....	74
Tabela 10. Dados comprimentos de onda máximo ( $\lambda_{\text{max}}$ ) experimentais e calculados, força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) das transições envolvidas. ....	75
Tabela 11. Dados das análises das principais contribuições correspondente as transições eletrônicas. ....	76
Tabela 12. Valores de frequência de estiramento da ligação CO em $\text{cm}^{-1}$ observados a partir das análises de FTIR (sólido/solução) dos complexos [1a-1e] e do produto da fotólise .....	87
Tabela 13. Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) na região do infravermelho dos produtos da fotólise dos complexos [1a] a [1e] e dos possíveis isômeros simulados. ....	92
Tabela 14 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1a]. ....	135
Tabela 15 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1b]. ....	136
Tabela 16 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1d]. ....	137
Tabela 17 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1e]. ....	138

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	– Reflectância total atenuada, do inglês, <i>attenuated total reflectance</i> .
bipy	– 2,2'-biperidina.
B3LYP	– <i>Funcional Híbrido de Becke, Lee, Yang e Parr</i> .
COHb	– carboxihemoglobina.
CO	– Monóxido de carbono.
CORM	– Molécula liberadora de monóxido de carbono, do inglês, <i>carbon monoxide releasing molecule</i> .
CPCM	– Do inglês “ <i>conductor-like polarizable continuum model</i> ”.
DCM	– Diclorometano.
ACN	– Acetonitrila.
CDCl <sub>3</sub>	– Clorofórmio Deuterado.
CD <sub>3</sub> CN	– Acetonitrila Deuterada.
DAB	– Diazabutadieno.
DFT	– Teoria do funcional da densidade, do inglês, <i>density functional theory</i> .
DRX	– Difractometria de raios X, do inglês, <i>X ray diffractometry</i> .
ET-CORM	– Moléculas liberadora de monóxido de carbono ativada por enzima, do inglês, <i>enzyme-triggered CO-releasing molecules</i> .
FotoCORM	– Molécula liberadora de monóxido de carbono ativada por luz, do inglês, <i>Light-triggered carbon monoxide release</i>
Hb	– Hemoglobina.
HO	– Hemeoxigenase.
HOMO	– Orbital molecular de maior nível de energia ocupado, do inglês, <i>highest occupied molecular orbital</i> .
IR	– Espectroscopia na região do infravermelho, do inglês, <i>infrared spectroscopy</i> .
LUMO	– Orbital molecular desocupado de menor energia, do inglês, <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> .
LEDs	– Diodos emissores de luz, do inglês, <i>light emitting diodes</i> .
MLCT	– Transição de carga metal ligante, do inglês, <i>metal to ligand charge transfer</i> .
NADPH	– Fosfato de dinucleotídeo de adenina e nicotinamida, do inglês, <i>nicotinamide adenine dinucleotide phosphate</i> .
NAMI-A	– <i>New Anti-timour Matastasis Inhibitor-A</i> .
PBE0	– Funcional de Correlação de Perdum, Burke e Ernzerhof.

- NMR – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear, do inglês, *nuclear magnetic resonance spectroscopy*.
- SCF – *Self Consistent Field*.
- TD-DFT – Teoria do funcional da densidade dependente do tempo, do inglês, *time dependent density functional theory*.
- UV-Vis – Ultravioleta e visível.
- ZORA – *Zero-Order Regular Approximation*.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	RUTÊNIO .....	25
2.2	LIGANTES $\alpha$ -DIIMÍNICOS .....	26
2.3	QUÍMICA ORGANOMETÁLICA .....	28
2.4	MONÓXIDO DE CARBONO .....	29
<b>2.4.1</b>	<b>Produção endógena de CO</b> .....	<b>31</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Atividade terapêutica de CO</b> .....	<b>32</b>
2.5	MOLÉCULAS LIBERADORAS DE CO (CORMS).....	34
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	42
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	42
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>42</b>
4.1	MATERIAIS E REAGENTES .....	42
4.2	INSTRUMENTAÇÃO E CONDUTA EXPERIMENTAL.....	43
<b>4.2.1</b>	<b>Teoria Funcional da Densidade</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho</b> .....	<b>43</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do Ultravioleta-Visível</b> 44	
<b>4.2.5</b>	<b>DRX - Difractometria de Raios X</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Estudo de Estabilidade dos Complexos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis</b> .....	<b>45</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Estudo da fotoliberação de CO por espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	<b>45</b>
4.3	ROTA SÍNTÉTICA PARA OBTENÇÃO DOS LIGANTES E COMPLEXOS	46
<b>4.3.1</b>	<b>Síntese dos ligantes <math>\alpha</math>-diiminas R-DAB (R = -OMe, -Me, -H)</b> .....	<b>46</b>
4.3.1.1	<i>Ligante 1,4-di-4-metóxilfenil-1,4-di-aza-1,3-butadieno [a]</i> .....	47
4.3.1.2	<i>Ligante 1,4-di-4-metilfenil-1,4-di-aza-1,3-butadieno [b]</i> .....	47
4.3.1.3	<i>Ligante N,N'-difeniletano-1,2-diimina [c]</i> .....	47
<b>4.3.2</b>	<b>Síntese dos ligantes <math>\alpha</math>-diiminas R-DAB (R = -Br, -I)</b> .....	<b>47</b>

4.3.2.1	Ligante 1,3-Bis-4-bromofenil 1,4-di-aza-1,3-butadieno [d] .....	48
4.3.2.2	Ligante 1,3-Bis-4-iodofenil 1,4-di-aza-1,3-butadieno [e].....	48
4.4	SÍNTESE DO COMPLEXO PRECURSOR [RUCL <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]N.....	48
4.5	SÍNTESE DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO .....	49
4.5.1	<b>Complexo RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(OMe-DAB) – [1a].....</b>	<b>50</b>
4.5.2	<b>Complexo de RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(Me-DAB) – [1b] .....</b>	<b>50</b>
4.5.3	<b>Complexo de RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(H-DAB) - [1c] .....</b>	<b>50</b>
4.5.4	<b>Complexo de RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(Br-DAB) – [d]. .....</b>	<b>51</b>
4.5.5	<b>Complexo de RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(I-DAB) –[1e]. .....</b>	<b>51</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES .....	52
5.1.1	<b>Espectroscopia no Infravermelho .....</b>	<b>53</b>
5.1.2	<b>Espectroscopia na Região do UV-Vis dos ligantes R-DAB .....</b>	<b>56</b>
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS .....	57
5.2.1	<b>Estruturas possíveis para os complexos RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>L-DAB.....</b>	<b>58</b>
5.2.2	<b>Espectroscopia no Infravermelho .....</b>	<b>62</b>
5.2.3	<b>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio....</b>	<b>66</b>
5.2.4	<b>As estruturas dos complexos otimizadas .....</b>	<b>68</b>
5.2.5	<b>Difração de raios X para os complexos [1a], [1b], [1d] e [1e].....</b>	<b>69</b>
5.3	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA .....	72
5.3.1	<b>Espectrometria eletrônica na região do ultravioleta-visível.....</b>	<b>72</b>
5.3.2	<b>Estudos de estabilidade dos compostos organometálicos a partir de análises de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. ....</b>	<b>79</b>
5.4	ESTUDO DA FOTOLIBERAÇÃO DE CO A PARTIR DA IRRADIAÇÃO COM LED AZUL .....	81
5.4.1	<b>Exposição dos compostos organometálicos ao led azul acompanhado por espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível ..</b>	<b>81</b>
5.4.2	<b>Exposição dos compostos organometálicos ao led azul acompanhado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....</b>	<b>85</b>
5.4.3	<b>Exposição dos compostos organometálicos ao LED azul acompanhado por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio .....</b>	<b>88</b>
6	<b>ENSAIOS PRELIMINARES DA FOTOLIBERAÇÃO DE CO A PARTIR DA IRRADIAÇÃO COM LED VERDE.....</b>	<b>92</b>

7	CONCLUSÃO .....	96
8	PERSPECTIVAS .....	98
	REFERÊNCIAS .....	99
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ISÔMEROS SIMULADOS.....	107
	APÊNDICE B - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO E UV-VIS SIMULADOS DOS LIGANTES E COMPLEXOS <i>CIS-CO</i> .....	117
	APÊNDICE C - ESPECTROS UV-VIS EXPERIMENTAL DOS LIGANTES .....	132
	APÊNDICE D - DADOS CRISTALOGRAFICOS.....	135
	APÊNDICE E - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS POSSÍVEIS PRODUTOS DA FOTÓLISE SIMULADOS .....	139
	APÊNDICE F - ESPECTROS DE RMN DE <sup>1</sup> H DOS LIGANTES E COMPLEXOS COM AS INTEGRAÇÕES DOS RESOECTIVOS SINAIS	159
	APÊNDICE G – FICHA DE DADOS DOS COMPLEXOS .....	164

## 1 INTRODUÇÃO

O monóxido de carbono é um poluente atmosférico, que pode causar doenças crônicas ou agudas dependendo do tempo de exposição, pois é uma substância letal, devido sua toxicidade quando inalado. O CO na atmosfera surge principalmente como produto de processos de combustão orgânica, incluindo a queima de madeira, carvão, gás e tabaco. No entanto, na última década, estudos demonstraram seu envolvimento em vários processos fisiológicos, incluindo sua atividade como neurotransmissor, vasodilatador e regulador endócrino. Destaca-se a produção endógena desse gás, que ocorre pela degradação de proteínas por enzimas chamadas heme oxigenases. Essa degradação ocorre por oxidação na posição  $\alpha$  do anel ferroprotoporfirina. O CO, assim como o íon ferroso e a biliverdina, são os produtos iniciais do catabolismo do grupo heme, subsequentemente a biliverdina é reduzida a bilirrubina e o Fe(II) é transferido para a transferrina e armazenado nas ferritinas. A produção desse gás na superfície celular e seu direcionamento para regiões específicas desempenham um papel na sinalização celular. Em particular, o monóxido de carbono é produzido nas células reticuloendoteliais do fígado e baço. Essa degradação enzimática é capaz de regular as funções celulares, estimulando as propriedades anti-inflamatórias, apoptose celular e anti-tumorais.

Alguns estudos vêm demonstrando que o CO possui papel na sinalização celular, sugerindo que esse processo é decorrente da produção endógena. As células transmissoras de gás que apresentam propriedades sinalizadoras na presença de certos gases, como por exemplo o óxido nítrico (NO), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), monóxido de carbono (CO), estão presentes em todo o sistema fisiológico. Ao longo da história esses gases intitulados como gasotransmissores, foram rotulados de maneira generalizada de tóxicos e inúteis. A relação da toxicidade desses gases é um exemplo clássico de hormese que é um fenômeno de dose-resposta, de modo que uma dose baixa é benéfica, enquanto a ausência ou dosagem excessiva é tóxica.

Com base nessas descobertas, os pesquisadores começaram a usar monóxido de carbono para ativar funções celulares em sistemas fisiológicos. No entanto, o uso de CO para tratar doenças é perigoso, pois a dosagem não controlada pode leva-lo para corrente sanguínea, onde o CO se liga ao centro de

Fe(II) da hemoglobina e prejudica o suprimento de oxigênio no sangue. Portanto, vem sendo desenvolvidas plataformas de compostos moleculares que podem liberar CO em forma de gás, apenas quando são ativadas. Essas moléculas liberadoras de CO que são chamadas de CORMs do inglês (*carbono oxide release molecules*). Hoje, o estímulo mais comum utilizado para o desenvolvimento dos CORMs é a radiação eletromagnética, que permite um melhor controle e monitoramento da liberação porque o estímulo é externo ao organismo.

Sistemas que atuam na fotoliberação de CO estão sendo amplamente estudados com o intuito de controlar a liberação desse gás no meio biológico, além de modular a janela terapêutica. Nesse sentido, os complexos organometálicos têm se mostrado uma interface promissora para esses sistemas e, dentre os metais já testados, os complexos de rutênio são considerados plataformas versáteis na modulação do perfil para liberação de CO.

Diante desse interesse, este trabalho busca a síntese, caracterização e estudo das propriedades eletrônicas de novos complexos carbonílicos de rutênio(II), contendo ligantes  $\alpha$ -diimínicos visando a aplicação na fotoliberação de CO.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RUTÊNIO

O rutênio é um metal pouco abundante que geralmente é encontrado na natureza junto com outros metais do grupo da platina (Pt, Pd, Ir, Os e Rh). Sendo o último a ser descoberto dos seis elementos do grupo da platina. O rutênio, cuja configuração eletrônica é  $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ , é um metal duro, quebradiço, brilhante, resistente à corrosão e ponto de fusão elevado. Possui boa condutividade elétrica e excelentes propriedades catalíticas, além de assumir vários estados de oxidação, que vão de -II a +VIII sendo os estados mais comuns +II e +III (BRUNEAU et al., 2012; SEDDON, 1985). Essa ampla faixa de estados de oxidação faz com que este metal apresente uma versatilidade estrutural assumindo diferentes geometrias e se coordenando tanto a ligantes duros quanto macios, pois é um metal que se encontra no meio da série de transição possuindo um caráter intermediário.

O interesse nesse metal vem ganhando espaço no meio científico e tecnológico, devido a suas diversas aplicações tanto em catalisadores ou em sistemas biológicos. Na catálise pode ser utilizado como sensibilizador em células solares e em processos de degradação fotocatalítica, envolvendo compostos orgânicos como por exemplo a  $\alpha$ -alquilação homogênea catalisada por metais (CHELUCCI, 2017). Nas últimas décadas, vem se tornando notória a importância dos catalisadores de rutênio, utilizados tanto em catálise homogênea quanto heterogênea, em processos de hidrogenação de compostos orgânicos ou na oxidação de compostos inorgânicos como na remoção de sulfeto de hidrogênio nas refinarias de petróleo, utilizando óxido de rutênio (IV) (JING et al. 2023; NOYORI et al. 2005) apresentando atividades catalíticas similares a outros metais relevantes nesse campo, como o paládio, mas com a vantagem de ser um metal de mais baixo custo quando comparado com os demais do grupo da platina (ALVES et al., 2010; REEK et al., 2022).

Assim como os complexos de platina, cujo potencial citotóxico vem sendo explorado desde a descoberta acidental da atividade biológica do complexo cisplatina, os complexos de rutênio também tem sido alvo de estudos quanto ao seu potencial biológico como agente terapêutico para diferentes doenças (PRAGTI et al., 2021). Nesse sentido, o rutênio é um dos metais que mais tem atraído atenção, pois

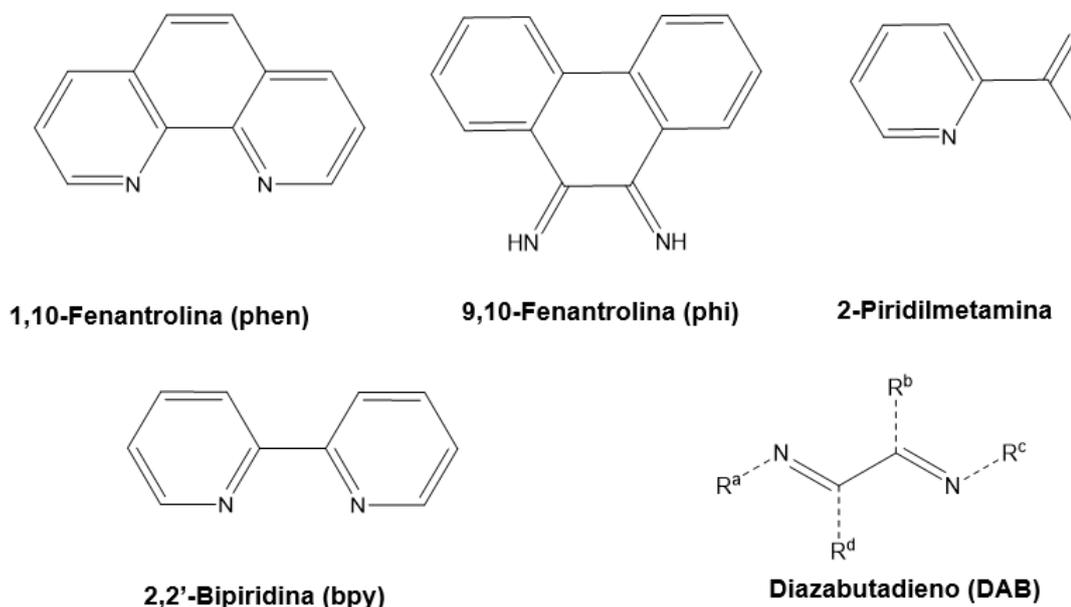
apresenta características interessantes como sua versatilidade estrutural, capacidade de “mimetizar” o ferro e a existência de dois estados de oxidação acessíveis, III e IV pois o Ru(III), assim como Pt(IV), possa ser reduzido por ascorbato ou glutatona em condições fisiológicas, os complexos Ru(II) resultantes mantêm seu conjunto de ligantes octaédricos. (GRAF et al., 2012; KARATI et al., 2024) Esses compostos estão sendo avaliados como potenciais agentes antitumorais, pois além de serem ativos, muitos destes complexos de rutênio são bem menos tóxicos quando comparados aos de platina (SHIMAZAKI et al., 2012). Essa baixa toxicidade pode ser atribuída a facilidade desse metal em interagir com os mesmos centros de interação do ferro com as biomoléculas, assim o rutênio utiliza os mecanismos que o corpo desenvolveu para o transporte não tóxico de ferro, devido a alta divisão celular, aumentando assim ação seletiva dos compostos de rutênio em células cancerígenas (ALLARDYCE et al., 2001). É importante ressaltar que dois complexos de rutênio (III), denominados NAMI-A e KP1019, atraíram atenção na química inorgânica medicinal em virtude de terem apresentado resultados promissores de atividade antitumoral (BASHIR et al., 2023). Uma nova fase de testes clínicos mostrou uma atividade insuficiente, além de apresentar uma baixa solubilidade e o aparecimento de bolhas dolorosas em doses mais altas foi descontinuado, visto que não foi possível medir uma dosagem máxima tolerada. O KP1019 seguiu os mesmos passos do NAMI-A sendo substituído pelo seu análogo BOLD-100 mais solúvel (BAIER et al., 2022).

## 2.2 LIGANTES $\alpha$ -DIIMÍNICOS

Os ligantes do tipo N,N se coordenam ao centro metálico principalmente na forma bidentada, aumentando a estabilidade dos compostos de coordenação. A estabilidade citada se deve ao fato de que o complexo quelato apresenta energias livres de Gibbs mais negativas, tal fato é justificado pelo efeito entrópico que contribui de forma mais relevante do que o efeito entálpico (BACCHI et al. 2021).

A família dos ligantes  $\alpha$ -diimínicos, apresentam uma estrutura contendo a unidade " $N=C-C=N$ " e atuam como ligantes bidentados formando anéis quelatos de cinco membros ilustrados na Figura 1. Os ligantes N-heterocíclicos possuem propriedades versáteis, tanto estrutural quanto e propriedades eletrônicas interessantes (C. CONSTABLE, 1989; BIANCALANA et al., 2018).

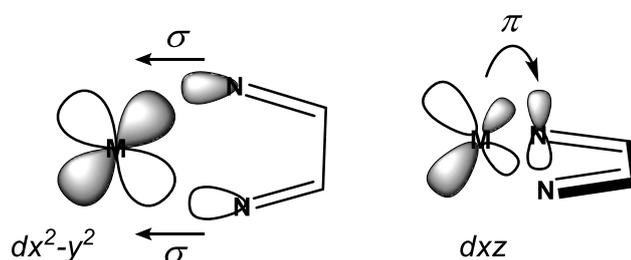
Figura 1. Exemplos de ligantes  $\alpha$ -diimínicos



Fonte: elaborado pelo autor

Os ligantes diimínicos como apresentados na Figura 1, apresentam propriedades de estabilizar metais de baixo estados de oxidação (GALLATTI et al., 2007), apesar de tais ligantes serem  $\sigma$ -doadores os mesmos também apresentam caráter  $\pi$  receptor, resultando na capacidade de diminuir a densidade eletrônica no centro metálico. Isso está relacionado com os orbitais vazios da diimina que são energeticamente baixos e que permitem uma retrodoação de elétrons a partir dos orbitais  $d$  de simetria  $t_{2g}$  do metal. A química dos ligantes diimínicos, favorece a modulação das propriedades eletrônicas e estéricas conforme os substituintes auxiliares, presentes na estrutura dos ligantes (FOMENKO et al., 2024). Esses ligantes interagem com orbitais  $d$  do metal conforme ilustrado de modo simplificado na Figura 2, onde apenas as interações  $\pi$  envolvendo um dos átomos de nitrogênio do ligante DAB foi representada, para maior clareza da representação.

Figura 2. Representação simplificada das interações entre o ligante DAB e o metal: ligação  $\sigma$  e retroligação  $\pi$ .



Fonte: elaborado pelo autor

Os grupos imínicos demonstram um importante papel na composição estrutural quando coordenado ao metal, visto que, a distribuição de carga pela combinação dos orbitais do íon metálico e da imina promovem uma estabilidade adicional pelo efeito sinérgico proporcionado pela retroligação (BACCHI et al. 2021). Estes complexos com ligantes de diazadienos, podem agir como controladores de reação catalíticas formando adutos (TAY et al., 2019; TOM DIECK, 1982; ZHOU et al., 2021; PANKOV et al., 2024).

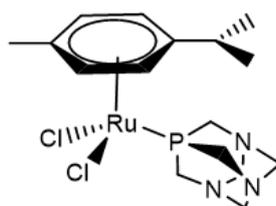
### 2.3 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

A química organometálica, é a química de compostos que apresentam ligações metal-carbono, ou seja, uma porção orgânica coordenada a um íon metálico. Teve seu desenvolvimento como campo de estudo desde meados do século XX. Esse campo de estudo engloba uma ampla variedade de compostos e suas reações, incluindo muitos ligantes que interagem nos modos  $\sigma$  e  $\pi$  com átomos e íons metálicos (MIESSLER et al., 2014; PFENNIG, 2022).

Compostos que possuem ligações metal-carbono estão presentes no nosso cotidiano como em tintas, plantas, medicamentos e também em nosso corpo, desempenhando papel importante no funcionamento fisiológico. Desta forma, a aplicação de complexos organometálicos em sistemas biológicos é denominada de química bio-organometálica e essa vertente da química dedica-se ao desenvolvimento de complexos organometálicos que sejam biologicamente ativos (JAOUEN, 2005).

A compreensão da estrutura destes compostos permite avançar no desenvolvimento de agentes terapêuticos utilizados em combate a certos tipos de doenças. Tal campo de pesquisa tem crescido nos últimos anos principalmente devido às aplicações recentes como agentes antitumorais, anti-inflamatórios e apoptóticos. Dentre os complexos organometálicos de rutênio destacam-se aqueles pertencentes a classe dos “Ru-arenos” representado na Figura 3, especialmente o complexo RAPTA-C, por seus resultados promissores como agente antitumoral demonstrando exercer atividade antimetastática e reduzindo o crescimento de tumores primários em modelos pré-clínicos para carcinomas ovarianos e colorretais (BASHIR et al., 2023; WEISS et al., 2014)

Figura 3. Representação estrutural do complexo RAPTA-C



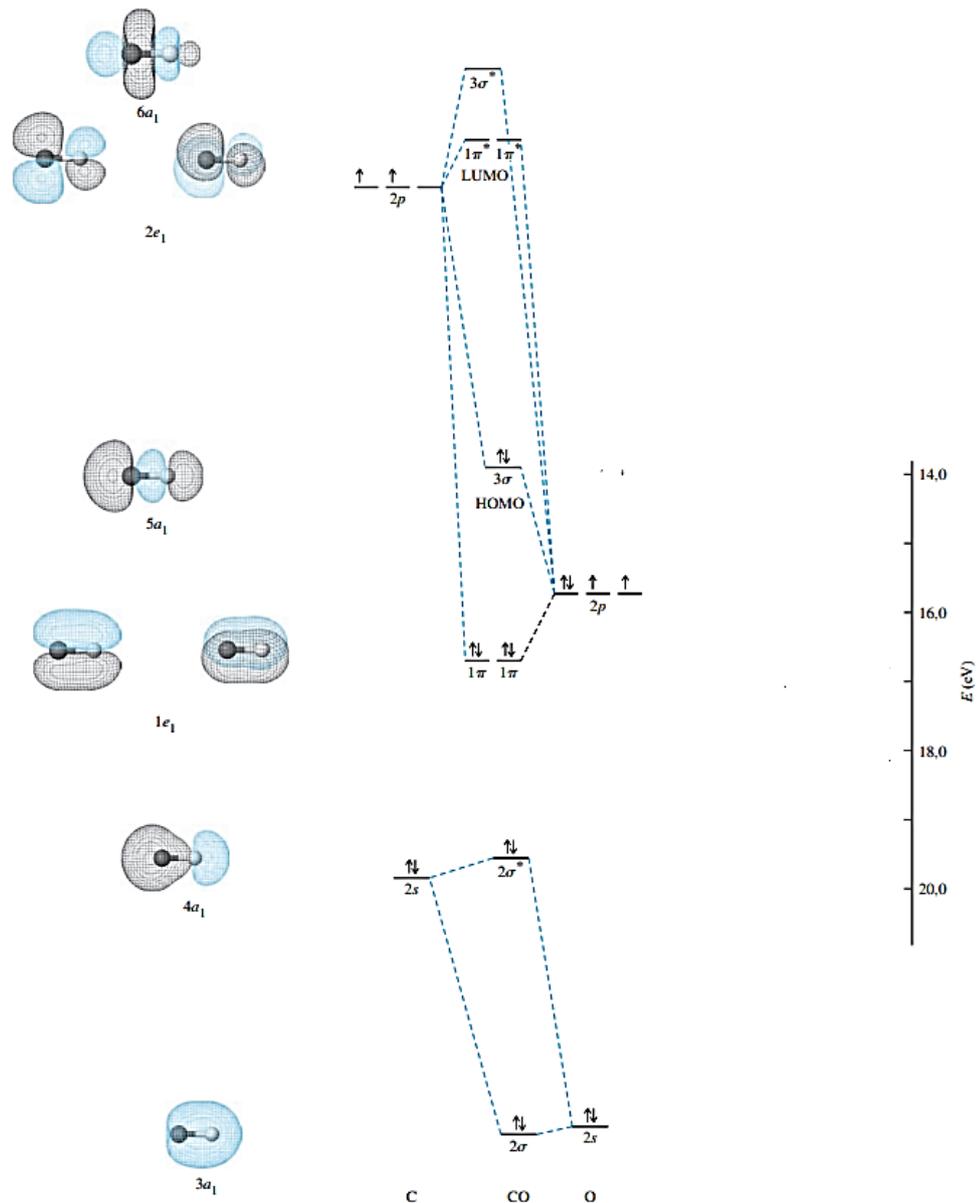
Fonte: BASHIR et al. 2023

## 2.4 MONÓXIDO DE CARBONO

O monóxido de carbono é uma molécula diatômica heteronuclear, que apresenta diferentes cargas nucleares nos átomos que a compõe, fazendo com que as interações entre eles sejam desiguais, resultando na diferenciação entre a energia dos seus orbitais. De acordo com a Teoria de Ligação de Valência (TLV), presumia-se que o CO formasse compostos de coordenação mediante a formação de uma ligação química entre o átomo de oxigênio e o metal, uma vez que o oxigênio é mais eletronegativo do que carbono, porém observa-se o contrário (MIESSLER et al., 2014).

O monóxido de carbono é uma molécula estável pouco reativa quimicamente, sendo isoeletrônico ao  $N_2$ ,  $CN^-$  e  $NO^+$ , apresentando dez elétrons na sua estrutura. O diagrama de orbital molecular do CO ajuda a entender suas características como ligante na química de coordenação e é representado na Figura 4.

Figura 4. Diagrama molecular do monóxido de carbono



Fonte: Química inorgânica; Gary L. Miessler, Paul J. Fischer, Donald A. Tarr; 2014

Analisando-se o recorte do OM do CO acima descrito, verifica-se que o oxigênio apresenta energia mais baixa para os orbitais  $2s$  e  $2p$  em relação ao carbono, isso resulta em uma maior contribuição dos orbitais do carbono tanto no orbital  $3\sigma$  (HOMO) quanto no orbital  $1\pi^*$  (LUMO) do CO, o que justifica o fato de que o carbono no CO, é o elemento que atua como átomo doador.

A doação de densidade eletrônica para o metal via interação  $\sigma$  associada a presença dos orbitais  $\pi^*$  vazios do CO capazes de receber densidade eletrônica via retroligação, conferem maior estabilização às espécies M-CO que são normalmente

favorecidas por metais em baixos estados de oxidação devido ao caráter  $\pi$  ácido do ligante. Todas essas características são vitais para o entendimento do CO como ligante e sua reatividade frente aos diferentes centros metálicos (HOUSECROFT et al., 2004; MIESSLER et al., 2014).

#### **2.4.1 Produção endógena de CO**

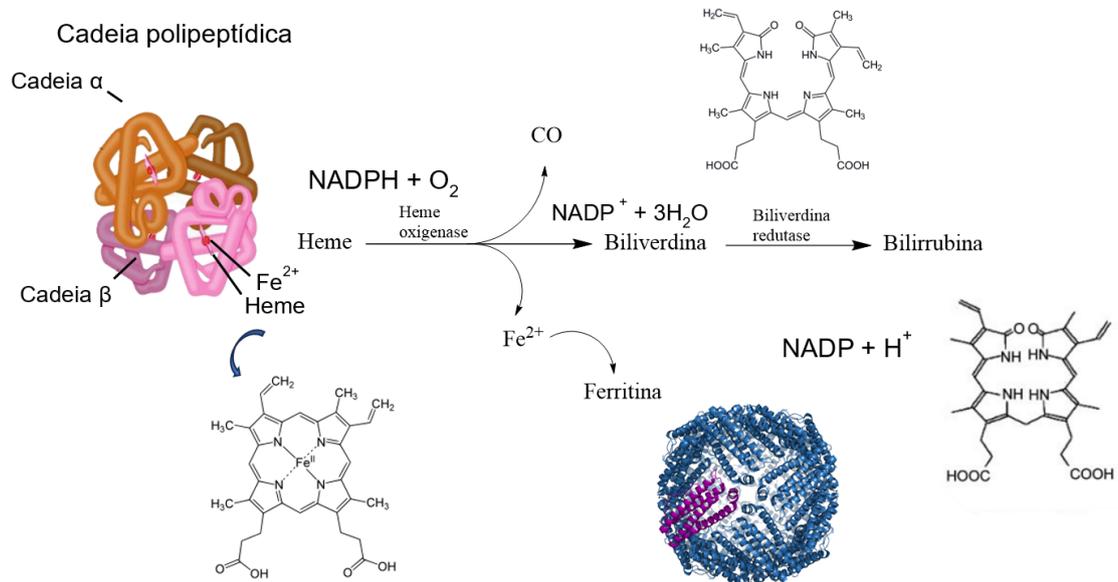
Os níveis de CO no organismo variam de 0,5 a 5 partes por milhão (ppm), mas podem atingir valores mais elevados de até 30 ppm. Os valores de CO no meio ambiente podem ser mais elevados próximo a fontes de combustão, ao longo de estradas ou em áreas urbanas densamente povoadas. A fumaça do cigarro (que contém aproximadamente 4% de CO por volume) representa uma fonte significativa de CO ambiente, que pode render até 20 mg de CO por cigarro, dependendo do tipo de cigarro (World Health Organization 2010).

Contraopondo a capacidade do oxigênio e do monóxido de carbono de serem absorvidos no meio celular, observa-se que o CO apresenta uma difusão maior (BILSKA-WILKOSZ et al., 2022), além de uma afinidade pela hemoglobina, que leva a formação da carboxiemoglobina (COHb) (MOTTERLINI et al., 2010). Essa facilidade de formar a carboxiemoglobina é o que torna um gás tóxico aos seres humanos, visto que este gás é incolor e inodoro e dependendo do tempo de exposição pode causar asfixia e levar à morte (ADACH et al., 2020). A razão pela qual esse gás causa asfixia é que ao se coordenar à hemoglobina reduz a capacidade de transporte de oxigênio para os tecidos, causando hipóxia (SAVIOLI et al., 2024; WEAVER, 2020).

Por outro lado, o monóxido de carbono desempenha algumas ações fisiológicas relacionadas a sua produção endógena, que ocorre no organismo durante a degradação natural das enzimas heme oxigenase (MAO et al., 2021; ROMÃO et al., 2012). O processo de degradação da heme e o desencadeamento da produção de monóxido de carbono ocorre quando grupo heme é catalisado por hemeoxigenases (HOs) (SARABI et al., 2022) . De forma rigorosa e controlada, o anel de porfirina é clivado na presença dos cofatores NADP e O<sub>2</sub> equimolares para produzir CO, Fe<sup>2+</sup>, biliverdina (produto da primeira etapa). A bilirrubina (produto da segunda etapa) é formada pelo processo da biliverdina redutase, que ocorre na

presença de NADPH e  $H^+$ .(MOTTERLINI et al., 2010). O processo de degradação da Heme e produção endógena de CO é representado na Figura 5.

Figura 5. Processo de degradação do grupo Heme e produção endógena de CO.



\*NADPH - fosfato de nicotinamida adenina dinucleotídeo

Fonte: Adaptada do LING et al. 2018

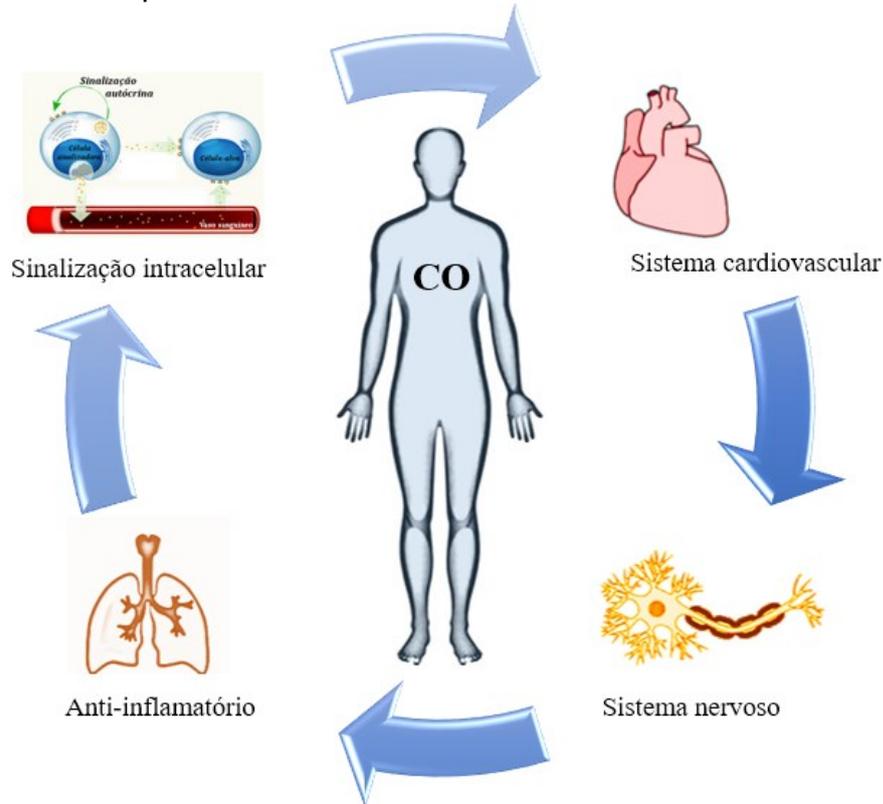
Os recursos biossintéticos e catabólicos do grupo heme formam compostos pró antioxidantes e, conseqüentemente, influenciam a sensibilidade celular aos oxidantes. O grupo Heme é um quelato de ferro essencial, atuando na respiração e transporte de oxigênio (RYTER et al., 2000). O monóxido de carbono é liberado na degradação da heme durante a atividade HO, podendo funcionar como um segundo mensageiro de uma forma semelhante ao radical livre, NO. Ambas as moléculas se ligam ao ferro heme para formar complexos hexa e penta-coordenados, respectivamente (HEINEMANN et al., 2014). Por isso, NO e CO podem funcionar a nível celular na regulação negativa da degradação deste grupo (DURANTE et al., 1998; FUGANTI et al., 2020).

#### 2.4.2 Atividade terapêutica de CO

A eficácia anti-inflamatória do monóxido de carbono foi observada em modelos *in vivo*. Estudos vem sugerindo que o CO reduz a neuroinflamação autoimune e tem aplicações potenciais como abordagem terapêutica para o

tratamento da esclerose múltipla. A molécula de CO exibe potencial terapêutico em vários modelos de doenças relacionadas a processos inflamatórios, incluindo anemia falciforme, DPOC (Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica), asma, rinite, entre outras (CARROLA et al., 2023; RYTER, 2022). O esquema da Figura 6 demonstra as principais atuações do monóxido de carbono no organismo.

Figura 6. Potencial terapêutico do CO.



Fonte: Adaptada do LING et al. 2018; Paqui et al. 2023

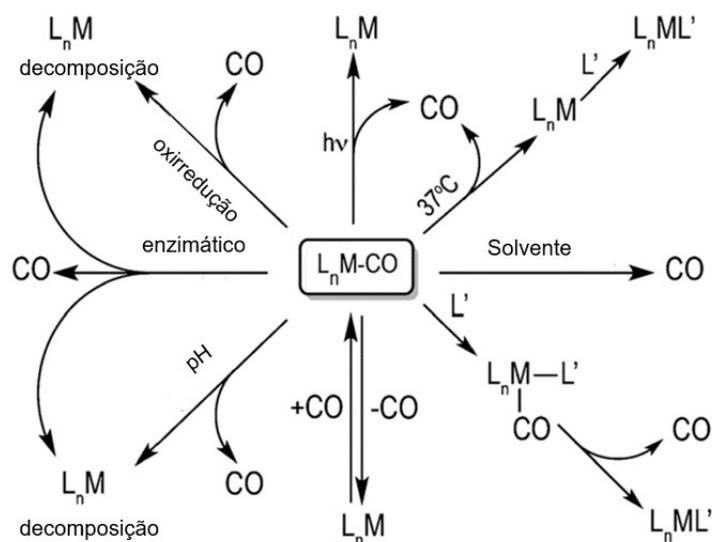
A aplicação de CO em um contexto médico alcançou progressos consideráveis no transplante de órgãos, incluindo coração, pulmão, rim, fígado, intestino delgado e ilhota pancreática (MCRAE et al., 2019). Foi relatado que o CO funciona como protetor de órgãos, reduzindo a lesão de isquemia/ reperfusão (IRI) durante o transplante (PIANTADOSI, 2002; THOM, 2011). Em um estudo no qual rins suínos foram submetidos a 10 minutos de isquemia e 18 horas de armazenamento refrigerado, o tratamento com CO restaurou o fluxo sanguíneo renal (RBF) e melhorou os índices de função renal. Estes resultados indicaram o potencial do uso de gás CO como adjuvantes protetores em soluções de preservação de órgãos (BAGUL et al., 2008; DUBUIS et al., 2005).

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos por grupos de pesquisas com o objetivo de formular possíveis fármacos, aplicando o princípio da produção endógena e relacionando-o na utilização de fármacos de liberação controlada. Uma das possibilidades é o uso de compostos fotoativos, esse processo pode liberar monóxido de carbono para o meio através do método de excitação de elétrons (ZHOU et al., 2020). Essa técnica pode trazer alguns riscos, por consequência dos seus compostos apresentarem uma toxicidade no organismo. A solução para diminuir esse problema é utilizar ligantes orgânicos para atender às necessidades no meio biológico, amenizando possíveis intoxicações (WANG et al., 2014).

## 2.5 MOLÉCULAS LIBERADORAS DE CO (CORMS)

Uma característica marcante dos elementos do bloco *d* é apresentar uma variedade de estados de oxidação, proporcionando aos mesmos uma grande versatilidade em processos reacionais. Os complexos que apresentam CO como ligante são possíveis candidatos a liberar o monóxido de carbono através de algum estímulo, como: mudança de pH, ativação por enzima, troca de solvente, substituição de ligantes, temperatura, oxirredução e luz, conforme ilustrado na Figura 7. (ROMÃO et al., 2012).

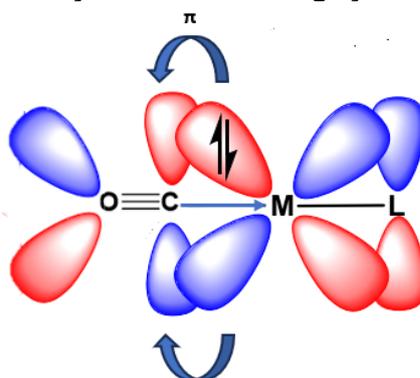
Figura 7. Representação dos estímulos de liberação de CO



Fonte: Adaptada do ROMÃO et al. 2012

A ligação metal-carbono configura-se pelo fato que o CO apresenta fraca propriedade  $\sigma$  doadora e forte característica  $\pi$  receptora formando um caráter sinérgica, pois a doação  $\sigma$  é reforçada pela retrodoação  $\pi$  do metal que transfere densidade eletrônica para os orbitais  $\pi^*$  vazios do ligante CO, como podemos observar na Figura 8. A intensidade dessa interação depende de vários fatores, o que inclui a carga do metal e a combinação de ligantes presentes no complexo.

Figura 8. Representação da doação  $\sigma$  e da retroligação  $\pi$ .



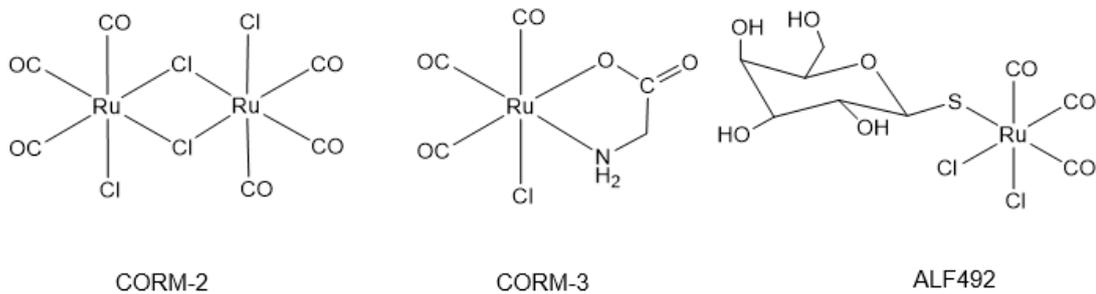
Fonte: elaborado pelo autor

Metais coordenados com ligantes carbonila podem ser identificados por apresentar evidências experimentais a partir da espectroscopia na região do infravermelho, pois a variação significativa no momento de dipolo elétrico da molécula gera uma banda de alta intensidade em espectros no infravermelho (MCMURRY, J. E., 2010). A molécula de CO livre, possui um estiramento em  $2143\text{ cm}^{-1}$ , já em compostos organometálicos, o estiramento normalmente é deslocado para regiões de menor energia, essa variação na frequência de estiramento é decorrente da retroligação com o metal que enfraquece a ligação  $\text{C}\equiv\text{O}$  (HOUSECROFT et al., 2004)

O processo de labilizar o CO em complexos pode ser estimulado a partir da desestabilização da molécula, o que leva a modificações no estado eletrônico, induzindo a capacidade de liberar monóxido de carbono. Uma série de compostos carbonílicos metálicos tem sido desenvolvida para esta aplicação, nas últimas décadas novos CORMs baseados em metais do bloco *d* foram desenvolvidos com objetivo de mimetizar a heme oxigenase (ISMAILOVA et al., 2018; LING et al., 2018). Trabalhos realizados com complexos de carbonila de Mn(I) com ligantes *N,N* bidentados, promoveram a labilização de CO na luz visível (PINTO et al., 2020).

Motterlini e colaboradores foram um dos pioneiros a demonstrar atividade terapêutica com uso farmacêutico de moléculas liberadoras de monóxido de carbono (CORMs). Dentre as primeiras moléculas liberadoras de CO a serem estudadas, destacam-se as que possuem mecanismos de troca simples de ligante, onde a troca ocorre entre as carbonila da primeira esfera de coordenação por moléculas coordenantes presentes no meio, podendo ocorrer via mecanismo associativo ou dissociativo (Schatzschneider, 2014).

Figura 9. Exemplos de moléculas liberadoras de CO desencadeada por solvente.



Fonte: Adaptada do LING et al., 2018

O dímero de tricarbonildiclororutênio(II)  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ , o CORM-2, é estável sob condições aeróbicas e o tempo de meia vida da liberação de CO é de cerca de 1 minuto. A análise de RMN de  $^1\text{H}$  desse complexo revela que, durante o processo de solubilização, o DMSO coordena ao rutênio promovendo a clivagem de algumas ligações, formando um solvato complexo com DMSO. A formação do solvato complexo desencadeia na formação de monômeros dicarbonilo e promove a liberação do CO. (MOTTERLINI et al., 2002).

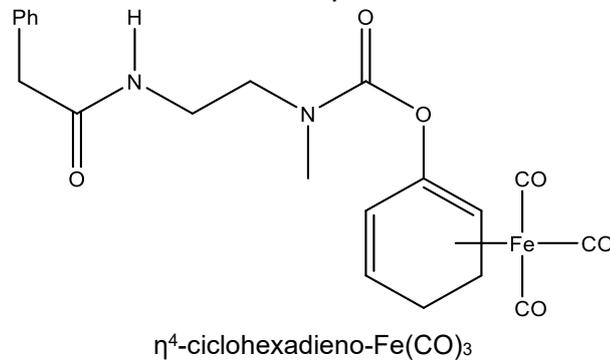
O CORM-3,  $[\text{RuCl}(\text{glicinato})(\text{CO})_3]$ , tem um tempo de meia-vida de 98 h em água destilada a  $37^\circ\text{C}$  e durante testes *in vitro*. CORM-3 foi testado como agente de manipulação na lesão de reperfusão em um modelo de rins controlados. O estudo em rins suínos hemoperfundidos demonstrou melhores parâmetros funcionais renais segundo Bagul et al. 2008.

O composto ALF492 apresentou excelentes propriedades medicinais e perfis de liberação de CO, apresentando uma solubilidade em água, sendo capaz de transferir CO para proteínas heme, não induzindo a formação de níveis mensuráveis de HbCO. A biocompatibilidade e solubilidade do ALF492 em água são derivadas da

ligação de ligantes de S-modificada ao núcleo metálico (WAREHAM et al., 2015);NOBRE et al., 2007).

A liberação de CO desencadeada por enzimas (ET-CORMs) foi reportada por Romanski et al., 2011 ao qual reportou moléculas liberadoras específicas de tecidos ou células permitindo a liberação de monóxido de carbono em resposta a uma enzima tanto extracelularmente quanto intracelularmente. A Figura 10 ilustra um exemplo de CORM cuja liberação é estimulada por enzima (STAMELLOU et al., 2014).

Figura 10. Liberação de CO desencadeada por Enzima.

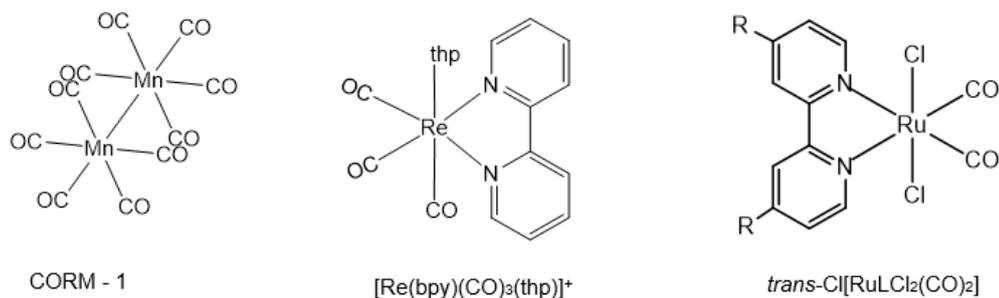


Fonte: Adaptada do LING et al., 2018

O CORM  $\eta^4$ -ciclohexadieno-Fe(CO)<sub>3</sub> é estável em solução tampão sendo ativado por uma esterase que são enzimas pertencentes à classe das hidrolases que catalisam a reação de hidrólises de ligações éster. Este processo leva a um intermediário tautomérico dienol-Fe(CO)<sub>3</sub>, que quebra a ligação Fe-CO e induz o processo de liberação de CO (SITNIKOV et al., 2015; BOTOV et al., 2013).

Mediante aos estímulos citados nesse trabalho, uma outra forma promissora de mediar o efeito de liberação do CO é a utilização de luz, permitindo o controle preciso da liberação do monóxido de carbono, possibilitando regular tanto a região de entrega quanto a concentração aplicada. Estes compostos foram denominados photo-CORMs (do inglês, *Photoinduced carbon monoxide releasing molecules*). Contudo, grande parte das photo-CORMs propostas são ativas apenas em comprimentos de onda com baixa penetração da epiderme, entre 300 a 450 nm. Com isso, muitas pesquisas tem tido como objetivo desenvolver novos compostos que possam deslocar de forma batocromica para a fotoliberação (WEISSLEDER, 2001; Wright et al., 2016).

Figura 11. *Photo-CORMs* promissores para liberação de CO.



Fonte: Adaptada do Motterlini *et al.*, 2002; Pierri *et al.*, 2012; Kubeil *et al.*, 2017.

Motterlini *et al.* 2002, desenvolveu pela primeira vez o uso de moléculas liberadoras de CO (CORMs) como agentes terapêuticos. O decacarbonildimanganês(0) CORM-1 é solúvel em DMSO e água; libera CO de maneira dependente da concentração por fotodissociação na região do violeta (RIMMER *et al.*, 2010). Apesar da capacidade de liberação de CO desse complexo, devido à elevada toxicidade do composto, os estudos não foram continuados. Apesar dos estudos que vem sendo desenvolvidos, os pesquisadores estão buscando sintetizar compostos carbonílicos que podem liberar moléculas de CO em comprimentos de onda mais próximos da região visível. Logo complexos de manganês foram desenvolvidos tendo como base o CORM-1, neste contexto, foi relatado diversos complexos de Mn(II) como por exemplo dois novos fotoCORMs,  $[\text{Mn}(\text{Oxa-H})(\text{CO})_3\text{Br}]$  e  $[\text{Mn}(\text{Oxa-NMe}_2)(\text{CO})_3\text{Br}]$  que apresentaram comprimentos de onda na região visível durante a exposição à 453 nm (WEISS *et al.*, 2020).

O complexo de rênio(I), o *fac*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{thp})]^+$ , é solúvel em água, sendo fotoativo no comprimento de onda de 405 nm apresenta ser estável em meio aquoso e os testes de toxicidade foram sondadas utilizando a incubação de células humanas. Além disso, o fotoproduto da liberação de CO é um solvento dicarbonil complexo de Re(I), (sol = H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN), e este é um candidato muito promissor como molécula liberadora de CO para aplicações terapêuticas (PIERRI *et al.*, 2012). O desenvolvimento de novos compostos carbonílicos metálicos contendo rênio, vindo sendo explorados devido sua capacidade luminescente, propriedade essa que pode ser usada como uma forma promissora de monitorar a liberação intracelular de CO para um alvo, como reportados complexos de formula geral  $[\text{MX}(\text{CO})_3(\beta\text{-diimina})]$ , onde M = Re(I) e  $\beta$ -diimina é um ligante bidentado como bipyridina (bpy),

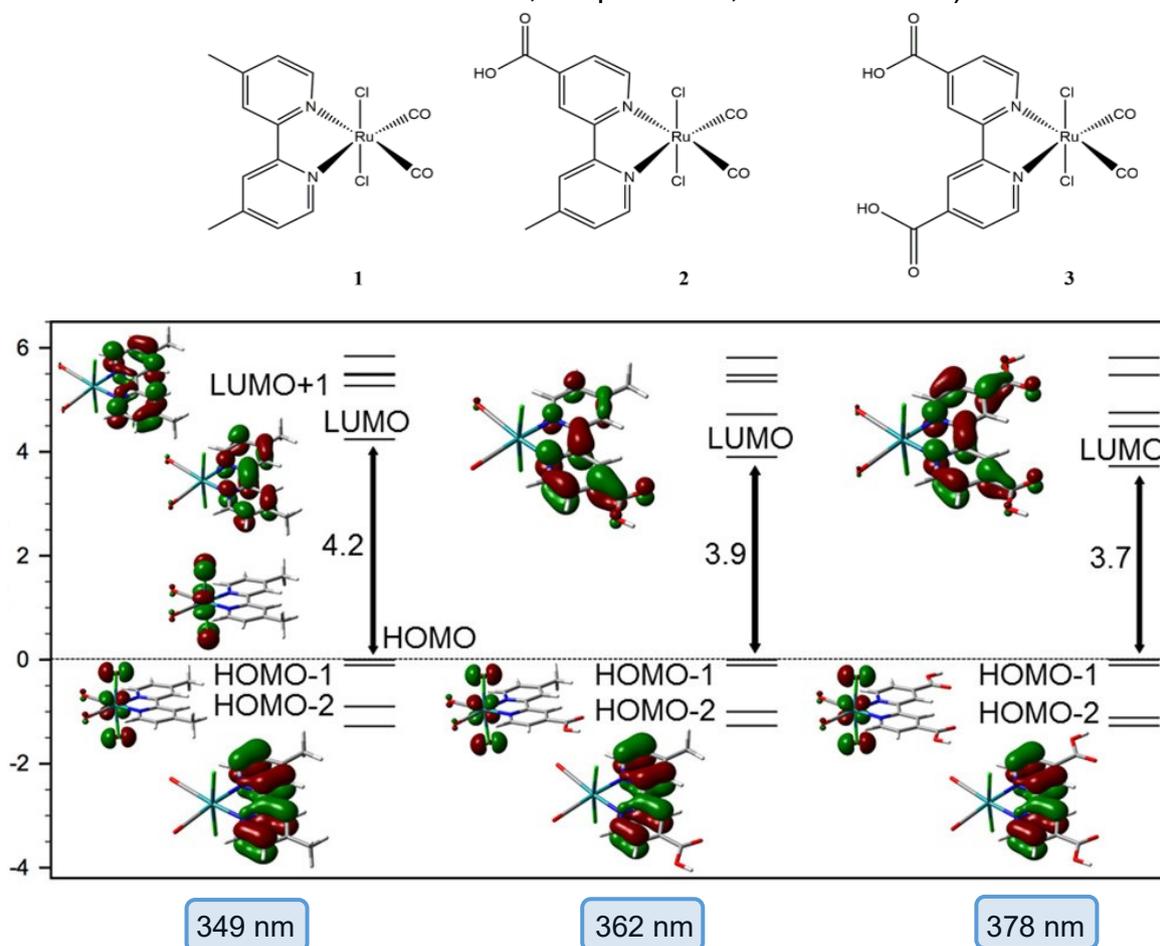
1,10-fenantrolina (phen) ou 2-(2-piridil)benzotiazol (pbt) (CHAKRABORTY et al., 2017).

A presença de substituintes com caráter doador ou retirador de densidade eletrônica em ligantes coordenados ao metal, é capaz de influenciar na cinética de liberação de CO, uma vez que ligantes com substituintes em posições diferentes podem modular de maior ou menor grau o caráter  $\sigma$ -doador ou  $\pi$ -receptor, resultando na diminuição ou aumento da densidade eletrônica sobre o centro metálico. As investigações voltadas para a compreensão dos efeitos dos ligantes nas transições HOMO/LUMO pode estar relacionadas a modulação das propriedades eletrônicas na liberação de CO. As transições decorrentes da MLCT são de extrema importância para o processo de foto-labilização (MIESSLER et al., 2014).

As características de liberação de CO induzidas por luz dos complexos de fórmula geral *trans*-Cl-[RuLCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] (L = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, ácido 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carboxílico ou ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico) apresentaram solubilidade em acetonitrila e em 1% de dimetilsulfóxido (DMSO) em H<sub>2</sub>O. Estudos foram realizados com complexos dessa série visando examinar a influência de grupos doadores/retiradores de elétrons ligados ao ligante bipiridina sobre as taxas de fotodescarbonilação, no intuito de modular a região fotoativa. A liberação de CO fotoinduzida foi monitorada por espectroscopia de absorção eletrônica a partir da qual foi possível observar uma variação no perfil espectral após a exposição à radiação de 350 nm (KUBEIL et al., 2017).

A transição de menor energia relatada por Kubeil *et al.* 2017 para os complexos de *trans*-Cl-[RuLCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] investigados por UV-vis foram observadas em 349, 362 e 378 nm nos dados experimentais e em 364, 399 e 423 nm, nos dados obtidos a partir de cálculos teóricos. Nesse trabalho foram realizados cálculos DFT que permitiram determinar a energia e a composição dos orbitais de fronteira para os complexos estudados, conforme representado nos diagramas da Figura 12.

Figura 12. Diagramas de orbitais moleculares dos complexos *trans*-Cl-[RuLCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] (L = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, ácido 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carboxílico ou ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico)



Fonte: Adaptada do Kubeil *et al.*, 2017.

Como pode-se observar na Figura 12, o orbital HOMO-1 está centrado no rutênio e no cloreto enquanto o LUMO está deslocalizado pelo anel biperidínico. Sendo assim, atribuiu-se a transição como sendo bandas de caráter mista do Ru,Cl para os orbitais  $\pi^*$  da bpy caracterizadas como bandas de transferência de carga de metal para ligante e de ligante para ligante (MLCT/LLCT). Neste trabalho, o autor observa que a diferença de energia entre o orbital HOMO-1 e o LUMO diminui com a introdução de grupos carboxila retiradores de elétrons no ligante biperidina, o que está de acordo com o deslocamento da banda referente a MLCT para o vermelho, conforme observado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (KUBEIL *et al.*, 2017).

Complexos com ligantes do tipo  $\alpha$ -diimínicos tendo monóxidos coordenados, são caracterizados por uma intensa banda de absorção na região visível. Pode-se

relacionar o estado excitado mais baixo com a dependência da composição real da esfera de coordenação. Logo, ele pode ser amplamente ajustado por uma escolha criteriosa dos seus coligantes, e assim fazer o ajuste da fotoliberação (MANSOUR et al., 2022; AARNTS et al., 1997).

Portanto, neste trabalho pretende-se sintetizar novos complexos carbonilos de rutênio(II) com ligante  $\alpha$ -diimínico e diferentes substituintes na posição para do anel. Caracterizando e com o intuito de verificar se os mesmos têm influência na composição dos orbitais de fronteira e, conseqüentemente, na cinética e mecanismo de liberação de CO.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo qual a síntese e caracterização de novos complexos carbonilo de rutênio II com ligantes diazabutadienos (DAB) para o estudo do potencial como espécies fotoliberadoras de CO.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os ligantes R-DAB pelas técnicas RMN de  $^1\text{H}$ , FTIR e UV-Vis.
- Sintetizar e caracterizar os complexos de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  a partir das técnicas RMN de  $^1\text{H}$ , FTIR, UV-Vis.
- Estudar o efeito da variação do substituinte R nas propriedades eletrônicas dos ligantes e nos complexos a partir de cálculos DFT correlacionado a técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis).
- Estudar o perfil de liberação de CO dos complexos, a partir da irradiação de luz, por meio de espectroscopia eletrônica, FTIR em solução e RMN de  $^1\text{H}$

### 4 PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os solventes, reagentes, gases e materiais utilizados nas sínteses e análises são provenientes de fontes comerciais. As sínteses dos complexos foram realizadas em atmosfera de argônio, de procedência White Martins, tratado por uma coluna de Sílica, Cloreto de Cálcio e Óxido de Manganês II. Os solventes utilizados sem purificação prévia sendo todos eles adquiridos pelo Grupo de Síntese Inorgânica Medicinal e Catalise no Departamento de Química da UFSC. Entretanto, os solventes de grau analítico foram adequadamente secos e destilados de acordo com a literatura (ARMAREGO et al., 2005). O polímero foi sintetizado de acordo com procedimentos publicados na literatura (BALDUCCI et al., 2015), utilizando-se o  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  como precursor para a rota sintética. Os ligantes R-DAB utilizados no

trabalho foram sintetizados seguindo procedimentos já descritos na literatura (RICCI et al., 2013; TAY et al., 2019). Os reagentes são: *p*-Anisidina (CAS 104-94-9), *p*-Toluidina (CAS 106-49-0), Anilina (CAS 62-53-3), 4-Bromoanilina (CAS 106-40-1), 4-Iodoanilina (CAS 540-37-4), Solução de glioxal (CAS 107-22-2), Paraformaldeído (CAS 30525-89-4), Ácido fórmico (CAS 64-18-6). Solventes utilizados são: Etanol (CAS 64-17-5), Éter dietílico (CAS 60-29-7), Metanol (CAS 67-56-1), Hexano (CAS 110-54-3), sílica 230 mesh e água deionizada. Para a caracterização dos ligantes e dos compostos organometálicos foram utilizados os seguintes solventes: Clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) com tetrametilsilano (TMS) (CAS 865-49-6), Acetonitrila-d<sub>3</sub> (CD<sub>3</sub>CN) (CAS 2206-26-0).

## 4.2 INSTRUMENTAÇÃO E CONDUÇÃO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Teoria Funcional da Densidade

Todos os cálculos foram feitos em nível DFT, implementado no cálculo teórico a aproximação relativística utilizando um conjunto de bases mistas (B3LYP, ZORA-def2-TZVP) devido ao seu bem conhecido ajuste às propriedades experimentais de moléculas orgânicas e complexos metálicos. Os cálculos foram realizados utilizando o software Orca versão 5.0.1 com o funcional PBE0 (NEESE, 2012) com o uso do funcional híbrido (B3LYP) (BECKE, 1993). As transições eletrônicas foram simuladas utilizando o TD-DFT e CPCM (MARENICH et al., 2009) utilizando programa Avogadro para renderizar os orbitais moleculares.

### 4.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram realizados no espectrofotômetro PerkinElmer FT-IR Spectrophotometer Spectrum 100, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> localizado no Laboratório de Química Bioinorgânica e Cristalografia, no modo de reflectância total atenuada (ATR) na região de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

### **4.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de  $^1\text{H}$ ) foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AC 200, na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, em 200 MHz. A análise foi realizada utilizando solventes deuterados clorofórmio e acetonitrila os sinais no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  foram relatados como os seus respectivos deslocamentos químicos em ppm ( $\delta$ ) e multiplicidade (s: simpleto e d: duplete, t: tripleto, m: multiplete) além das constantes de acoplamento obtidas em (Hz) com referência interna o tetrametilsilano (TMS, Chemical Shift = 0,00 ppm).

### **4.2.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do Ultravioleta-Visível**

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram efetuadas utilizando-se um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50 BIO). Nas análises foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e capacidade de 1,5 mL. Os compostos foram preparados em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de modo a obter soluções de concentração da ordem de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos na faixa de 200-1000 nm, realizadas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves.

### **4.2.5 DRX - Difractometria de Raios X**

As análises de difração de raios X em monocristal dos complexos obtidos foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os dados foram coletados em difratômetro APEX II DUO da Bruker. Os cristais foram analisados a 173 K, equipado com tubo de molibdênio ( $\text{MoK}\alpha$ ;  $\lambda=0,71073 \text{ \AA}$ ). Os dados foram elucidados através do software próprio da Bruker e o refinamento dos parâmetros foi realizado com o auxílio do programa SHELX.(BURLA et al., 2005; SHELDRICK, 2015) Tanto a coleta quanto a resolução das estruturas foram realizadas pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi.

#### **4.2.6 Estudo de Estabilidade dos Complexos por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis**

A estabilidade dos compostos organometálicos foi realizada no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves, utilizando o espectrofotômetro UV-vis Cary 50 BIO em uma cubeta de quartzo de 3 mL. As soluções dos complexos foram preparadas em cloreto de metileno e acetonitrila na ausência de luz. Preparou-se uma solução de concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (estoque) que foi posteriormente diluída para  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Foram realizadas 36 varreduras entre 200 a 800 nm durante o período de 3 h. A faixa entre 200 a 800 nm foi escolhida com o intuito de analisar a banda de transferência de carga dos complexos, assim como as bandas provenientes do ligante, com o intuito de observar a possível liberação de CO na ausência de irradiação.

#### **4.2.7 Estudo da fotoliberação de CO por espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

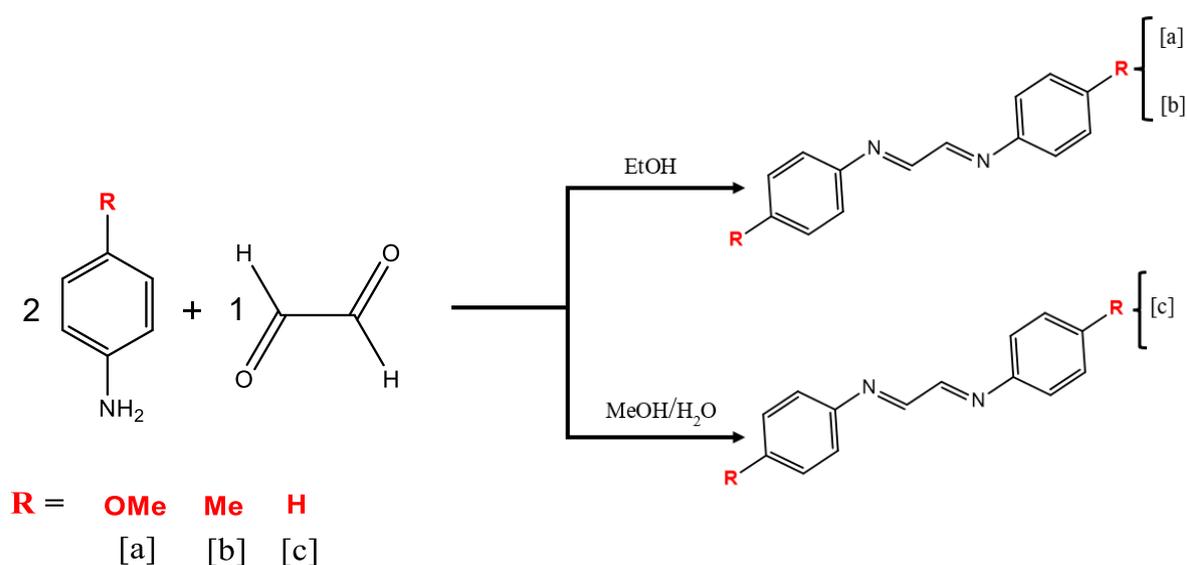
O perfil de liberação de CO na presença de LED azul ( $490 \pm 10$  nm) foi acompanhado por espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível utilizando-se um espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50 BIO) realizadas no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, realizadas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia Prof. Ademir Neves. O acompanhamento da liberação de monóxido de carbono dos complexos de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  foram conduzidos em dois solventes distintos de acordo com a estabilidade dos compostos. Preparou-se uma solução mãe de concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, utilizou uma alíquota de 1 mL transferindo para cubeta onde o experimento da fotólise é realizado. O acompanhamento do experimento é executado a cada 1 min, período durante o qual a celinha do equipamento com solução do complexo é irradiada com o LED. A cinética de liberação foi realizada na ausência de luz ambiente. O perfil de liberação de CO na presença de LED verde para o complexo [1e] foi conduzida utilizando a mesma metodologia do LED azul. A fonte de luz LEDs azul/verde empregada para realizar a

liberação foi um refletor LED BLR-30G PT/VD da marca CTB com potência nominal de 22,5 – 30 W, Lúmens 100lm/w. A distância entre o analito e a lâmpada foi fixada em 3,0 cm e o feixe de luz foi incidido paralelo à cubeta.

#### 4.3 ROTA SÍNTÉTICA PARA OBTENÇÃO DOS LIGANTES E COMPLEXOS

##### 4.3.1 Síntese dos ligantes $\alpha$ -diimínicos R-DAB (R = -OMe, -Me, -H)

Figura 13. Rota genérica dos ligantes  $\alpha$ -diimínicos



Fonte: elaborado pelo autor

Em um tubo Schlenk foram adicionados, gota a gota, 8,77 mmol de glicoxal MM= 58,04 g/mol e 17,5 mmol da anilina correspondente sendo que para R = OMe; MM= 268,13 g/mol, R = Me; MM= 236,13 g/mol utilizou-se 10 mL de etanol e para R= H; MM= 208,10 g/mol utilizou-se uma mistura de 1:2 de metanol/água. O sistema ficou sob agitação magnética à temperatura ambiente por 4h, até a ocorrência de precipitado. O sólido formado foi filtrado em um funil de placa sinterizada e lavado com etanol (RICCI GIOVANNI et al., 2013; TAY et al., 2019).

#### 4.3.1.1 Ligante 1,4-di-4-metóxfenil-1,4-di-aza-1,3-butadieno [a]

Foram obtidos 4,23 g, MM= 268,13 g/mol com rendimento de 90%. IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>Ar</sub>) 2956;  $\nu$  (C=N) 1608;  $\nu$  (C=C) 1500;  $\nu$  (C-N) 1302;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1111;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 822. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,41 (s, 2H, NCH); 7,36 (d,  $J = 8,88$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 6,98 (d,  $J = 8,88$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 3,84 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}$ /nm): 366 nm.

#### 4.3.1.2 Ligante 1,4-di-4-metilfenil-1,4-di-aza-1,3-butadieno [b]

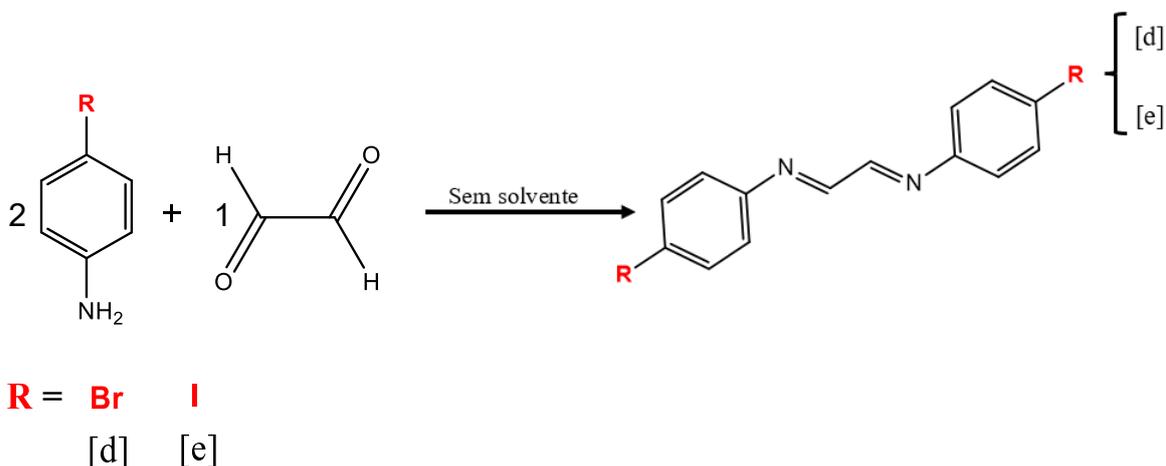
Foram obtidos 3,32 g, MM= 236,13 g/mol com rendimento de 80%. IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>Ar</sub>) 2964;  $\nu$  (C=N) 1608;  $\nu$  (C=C) 1501;  $\nu$  (C-N) 1287;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1112;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 822. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,41 (s, 2H, NCH); 7,21 (d, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,26 (d, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 2,39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}$ /nm): 350 nm.

#### 4.3.1.3 Ligante N,N'-difeniletano-1,2-diimina [c]

Foram obtidos 2,55 g, MM= 208,10 g/mol com rendimento de 70%. IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>Ar</sub>) 3070;  $\nu$  (C=N) 1600;  $\nu$  (C=C) 1500;  $\nu$  (C-N) 1287;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1090;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 747-692. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,42 (s, 2H, NCH); 7,34 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}$ /nm): 339 nm.

### 4.3.2 Síntese dos ligantes $\alpha$ -diimínicos R-DAB (R = -Br, -I)

Figura 14. Rota genérica dos ligantes  $\alpha$ -diimínicos



Fonte: elaborado pelo autor

Em um almofariz foram macerados 2,90 mmol de glioxal MM= 58,04 g/mol e 5.80 mmol da anilina correspondente sendo R = Br; MM= 363,92 g/mol e R= I; MM= 459,89. A mistura foi então transferida para um balão de fundo redondo e aquecida a 50 °C até o material fundir e deixada sob vácuo para solidificar. Foi então lavado com éter dietílico seco e frio para remover a anilina não reagida. O sólido formado foi filtrado em um funil de placa sinterizada e lavado com éter seco (IKHILE et al., 2011).

#### 4.3.2.1 *Ligante 1,3-Bis-4-bromofenil 1,4-di-aza-1,3-butadieno [d]*

Foram obtidos 1,26 g, MM= 363,92 g/mol com rendimento de 60% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>Ar</sub>) 3016;  $\nu$  (C=N) 1603;  $\nu$  (C=C) 1480;  $\nu$  (C-N) 1295;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1124;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 830  $\nu$  (C-Br) 656. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,36 (s, 2H, NCH); 7,58 (d,  $J = 8,70$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,15 (d,  $J = 8,70$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}$ /nm): 284 e 346 nm.

#### 4.3.2.2 *Ligante 1,3-Bis-4-iodofenil 1,4-di-aza-1,3-butadieno [e]*

Foram obtidos 1,60 g, MM= 459,89 g/mol com rendimento de 60% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>Ar</sub>) 2979;  $\nu$  (C=N) 1588;  $\nu$  (C=C) 1488;  $\nu$  (C-N) 1287;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1090;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 747  $\nu$  (C-I) 1062. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,34 (s, 2H, NCH); 7,78 (d,  $J = 7,81$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,05 (d,  $J = 7,81$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}$ /nm): 284 e 352 nm.

### 4.4 SÍNTESE DO COMPLEXO PRECURSOR $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$

Para síntese do complexo precursor foi utilizado um tubo Schlenk no qual foram adicionados 1 g, 3,87 mmol de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e 0,5 g, 16,6 mmol de paraformaldeído em uma solução de ácido fórmico a 90% sob atmosfera de argônio. A reação foi deixada em agitação e refluxo por 6h. A solução mudou de cor de amarelo-avermelhado para verde-escuro ao longo de 1 h. O aquecimento adicional resultou em uma mudança de verde para amarelo-laranja em 4 h e uma mudança

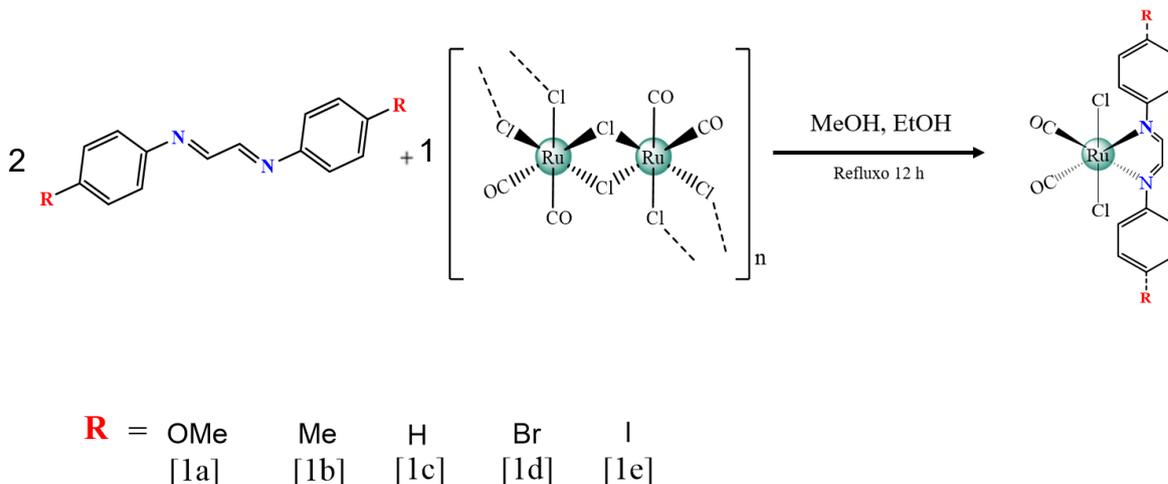
para amarelo pálido em 6 h. O balão de Schlenk foi resfriado em temperatura ambiente e logo após foi armazenado a uma temperatura de  $-4^{\circ}\text{C}$  durante a noite para a conversão total do polímero. A solução então foi seca em banho de óleo de sílica, o produto formado foi lavado com hexano e filtrado sob pressão reduzida (ANDERSON et al., 1995; BALDUCCI et al., 2015).

Foram obtidos 1,65 g, MM= 456 g/mol com rendimento de 95% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (CO) 2071 - 2014;  $\nu$  (Ru-C) 619 – 569.

#### 4.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS DE RUTÊNIO

As sínteses dos complexos organometálicos de rutênio foram realizadas conforme esquema descrito na Figura 15 sendo todo o procedimento realizado na ausência de luz.

Figura 15. Rota genérica dos complexos.



Fonte: elaborado pelo autor

Em um balão de Schlenk foram adicionados 0,066 mmol do precursor de MM= 455,88 g/mol em 5 mL de metanol para os complexos [1a], [1d] e [1e] os complexos [1b] e [1c] utilizou-se 5 mL de etanol, agitou-se durante 6 h sob aquecimento a  $70^{\circ}\text{C}$ . Após o aquecimento adicionou-se 0,14 mmol do ligante R-DAB (onde R= OMe [a]; MM= 268,13 g/mol, Me [b]; MM= 236,13 g/mol, [c]; MM=

208,10 g/mol, Br [d]; MM= 363,92 g/mol e I [e]; MM= 459,89 g/mol) em agitação e aquecimento por 4 h. A reação foi resfriada em temperatura ambiente e armazenada a -4 °C para a formação do precipitado. Filtrou-se o precipitado em funil de placa sinterizada e o sólido foi lavado com metanol, obtendo-se o complexo (TAY et al., 2019).

#### 4.5.1 Complexo $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{OMe-DAB})$ – [1a].

Foram obtidos 0,028 g, MM= 496,31 g/mol com rendimento de 90% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H<sub>Ar</sub>) 2979;  $\nu$  (CO) 2061 – 2003;  $\nu$  (C=N) 1607;  $\nu$  (C=C) 1515;  $\nu$  (C-N) 1442;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1026;  $\nu$  (C<sub>Ar</sub>-O-CH<sub>3</sub>) 1165;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 834;  $\nu$  (Ru-C) 630 - 558. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,27 (s, 2H, NCH); 7,68 (d,  $J = 8,96$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,05 (d,  $J = 8,96$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 3,92 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 229, 269, 439 e 459 nm.

#### 4.5.2 Complexo de $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Me-DAB})$ – [1b]

Foram obtidos 0,026 g, MM= 464,31 g/mol com rendimento de 85% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H) 3047;  $\nu$  (CO) 2059 – 1995;  $\nu$  (C=N) 1592;  $\nu$  (C=C) 1500;  $\nu$  (C-N) 1459;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1114;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 813;  $\nu$  (Ru-C) 628 - 595. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,31 (s, 2H, NCH); 7,36 (d,  $J = 8,85$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 7,60 (d,  $J = 8,85$  Hz, 4H, CH<sub>Ar</sub>); 2,45 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 228, 255, 303, 383, 404, 425 e 494 nm.

#### 4.5.3 Complexo de $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{H-DAB})$ - [1c]

Foram obtidos 0,021 g, MM= 436,25 g/mol com rendimento de 73% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H) 3129;  $\nu$  (CO) 2059 – 2000;  $\nu$  (C=N) 1604;  $\nu$  (C=C) 11493;  $\nu$  (C-N) 1377;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1104;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 757;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 686;  $\nu$  (Ru-C) 628 - 554. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,38 (s, 2H, NCH); 7,66 (m, 10H, CH<sub>Ar</sub>). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 251, 368 e 459 nm.

#### 4.5.4 Complexo de $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Br-DAB}) - [\text{d}]$ .

Foram obtidos 0,028 g, MM= 594,05 g/mol com rendimento de 72% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H) 2919;  $\nu$  (CO) 2074 – 2030;  $\nu$  (C=N) 1581;  $\nu$  (C=C) 1478;  $\nu$  (C-N) 1354;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1010;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 819;  $\nu$  (C-Br) 626;  $\nu$  (Ru-C) 625 - 573. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,36 (s, 2H, NCH); 7,67 (d,  $J = 8,81$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,57 (d,  $J = 8,81$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 236, 258, 312, 382, 401, 422 e 501 nm.

#### 4.5.5 Complexo de $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{I-DAB}) - [1\text{e}]$ .

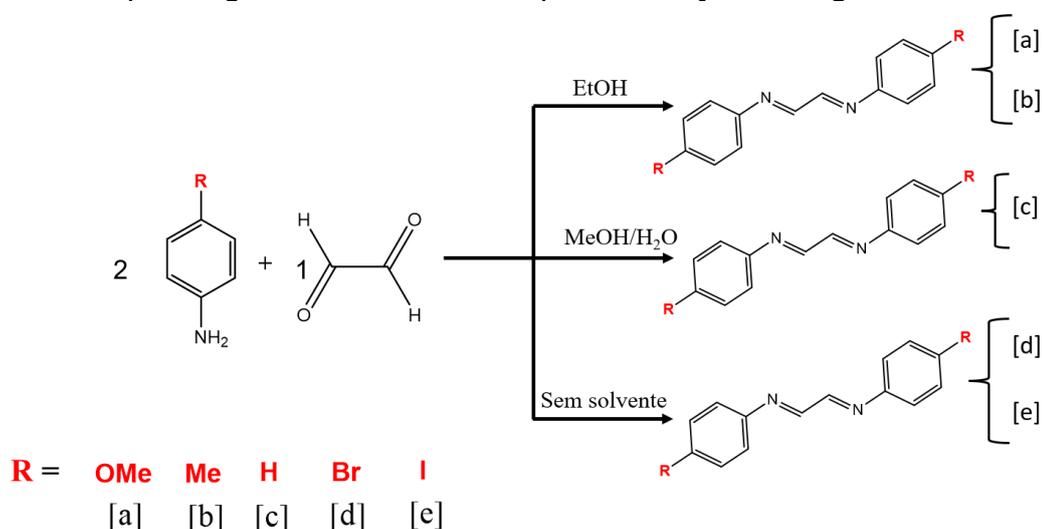
Foram obtidos 0,032 g, MM= 688,05 g/mol com rendimento de 70% IR (ATR) em  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu$  (C-H) 3129;  $\nu$  (CO) 2059 – 2000;  $\nu$  (C=N) 1604;  $\nu$  (C=C) 1493;  $\nu$  (C-N) 1399;  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) 1005;  $\delta$  (C-H<sub>Ar</sub>Ph-R) 817;  $\nu$  (C-I) 622;  $\nu$  (Ru-C) 628 - 554. RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) em ppm: 8,37 (s, 2H, NCH); 7,43 (d,  $J = 8,0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ); 7,93 (d,  $J = 8,0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ). UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}$   $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 261, 390, 410, 436 e 509.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

Os ligantes  $\alpha$ -diimínicos, mas especificamente os 1,4-diaza-1,3-butadieno (DAB) foram sintetizados a partir da reação entre o glicoxal e uma anilinas *p*-substituídas. As rotas para cada substituinte R variam em função da utilização de diferentes solventes, como no caso dos ligantes [a], [b] e [c] ou na ausência de solventes para os ligantes [d] e [e], conforme representado na Figura 16. Os ligantes OMe-DAB [a] e Me-DAB [b], foram obtidos com rendimentos superiores a 70% comprovando a eficácia das rotas sintéticas utilizadas, para o H-DAB [c] apesar de apresentar um rendimento bruto alto, as análises de RMN de  $^1\text{H}$  mostraram presença do material de partida, isso se deve a ineficiência da agitação no processo de síntese. A rota sintética dos ligantes Br-DAB e I-DAB, levaram a formação de produtos com rendimentos menores, tal fato pode ser explicado pelo método de obtenção e purificação. Um fator pertinente foi a presença de umidade, que leva a degradação do produto. A umidade contida no reagente não foi reduzida de forma substancial mesmo com o uso de processos prévios de purificação. Por tal motivo, durante o procedimento de síntese desses ligantes optou-se pelo uso de éter seco gelado no momento da purificação, a modificação facilitou o processo de síntese dos mesmos sem acarretar diferença significativa nos rendimentos das sínteses.

Figura 16. Esquema geral da rota sintética para obtenção dos ligantes R-DAB.

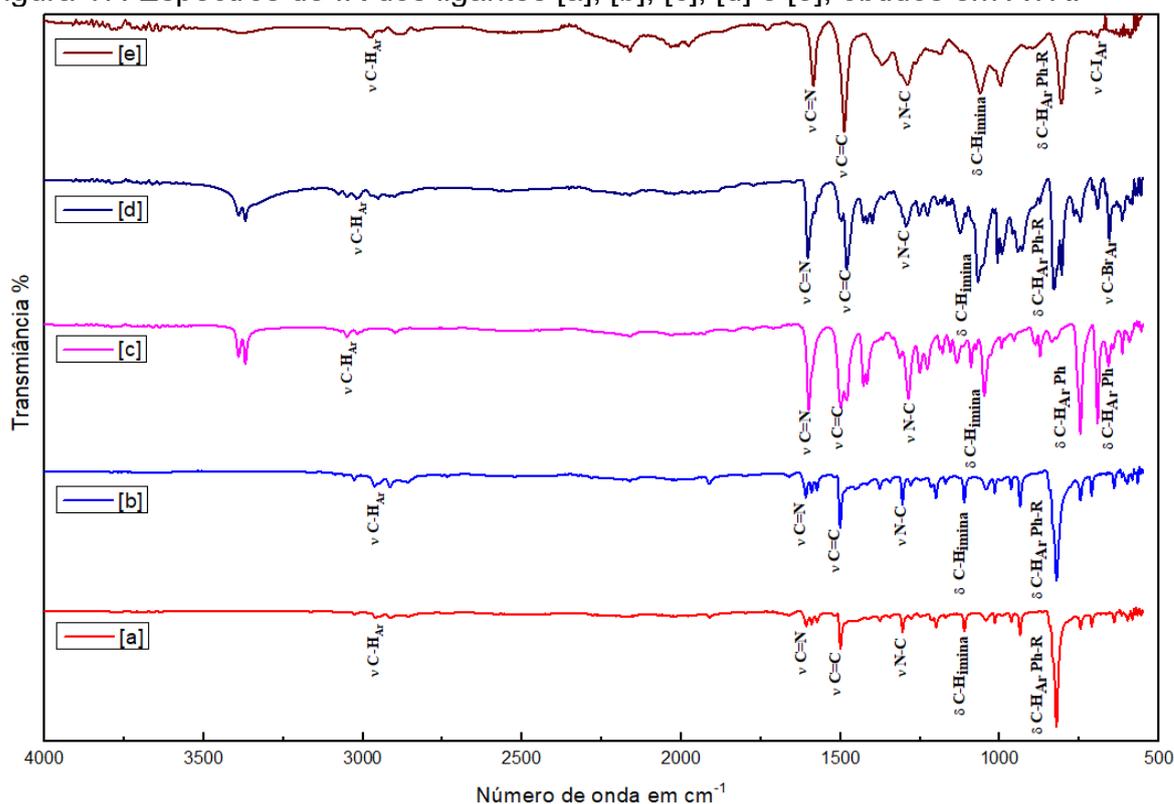


### 5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

Ligantes R-DAB foram analisados por espectroscopia de região infravermelho, a partir da qual podem ser feitas atribuições dos principais modos vibracionais pertinentes aos compostos. As ligações dos grupos presentes nos ligantes DAB substituídos possuem estiramento similar ao qual foi relatado por Tseriotou *et al.* 2018 que realizaram estudos com uma série de compostos de cobre(I) com ligantes  $\alpha$ -diimínicos e trifenilfosfina.

Os espectros de infravermelho para os ligante R-DAB são representados na Figura 17. As frequências de vibração obtidas pelo cálculo teórico, corroboram com os dados experimentais, indicando confiabilidade dos resultados.

Figura 17. Espectros de IR dos ligantes [a], [b], [c], [d] e [e], obtidos em ATR.



Fonte: elaborado pelo autor

Os espectros de FTIR dos ligantes DAB mostram bandas fracas que podem ser observadas na faixa de 3072 - 2968  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação C-H dos anéis aromáticos dos ligantes. Os espectros apresentam também bandas entre 1459 - 1354 pertencente ao estiramento  $\nu$  (C-N), outra banda bem pronunciada são entre 800 e 860  $\text{cm}^{-1}$  características de deformação angular da

ligação CH do anel *para*-dissubstituído presente em todos os ligantes para substituídos sintetizados assim como também para  $\delta$  (C-H<sub>imina</sub>) entre 747-692 (SAMMON et al. 2000). Apresenta-se também uma banda média/fraca em aproximadamente 1609 a 1585 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento antissimétrico do fragmento N=C-C=N (PAVIA et al., 2015).

Observa-se que o comportamento da ligação C=N nas bandas associadas aos grupos doadores de densidade eletrônica e os retiradores, não seguem uma tendência na variação da frequência. Dispondo da geometria otimizada através de cálculos computacionais, é possível obter os espectros de IR dos ligantes, os quais podem ser correlacionados com os obtidos experimentalmente, conforme mostra a Tabela 1. Comparando os valores obtidos experimentalmente das frequências vibracionais com os valores teóricos corrigidos, esses estiramentos são próximos demonstrando que o estudo teórico corrobora o resultado experimental. Foi utilizado um fator de correção de 0,965 para os dados calculados conforme descrito em (TEIXEIRA et al., 2010). Informações adicionais dos espectros calculados para os cinco ligantes são mostrados no Apêndice B

Tabela 1. Principais bandas e atribuições em cm<sup>-1</sup> dos espectros no IR para os ligantes R-DAB sintetizados e calculados corrigidos pelo fator 0,965.

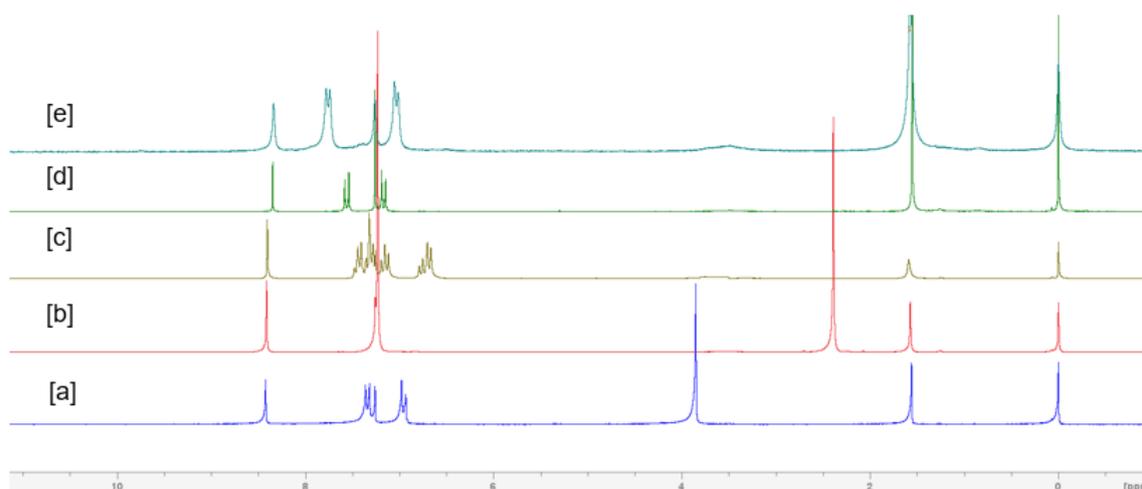
Ligantes	$\nu$ C-H <sub>Ar</sub>	$\nu$ C=N	$\nu$ C=C	$\delta$ C-H <sub>Ar</sub> Ph-R
[a] <sub>exp.</sub>	2961	1608	1500	822
[a] <sub>calc.</sub>	3006	1613	1539	854
[b] <sub>exp.</sub>	2964	1609	1501	822
[b] <sub>calc.</sub>	3022	1619	1539	847
[c] <sub>exp.</sub>	3051	1600	1499	747-692
[c] <sub>calc.</sub>	3050	1622	1522	882-838
[d] <sub>exp.</sub>	3021	1603	1481	830
[d] <sub>calc.</sub>	3051	1619	1515	854
[e] <sub>exp.</sub>	2979	1585	1488	806
[e] <sub>calc.</sub>	3052	1618	1514	849

Fonte: elaborado pelo autor

Analisando-se os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos ligantes na Figura 18 é possível observar que todos apresentam um perfil semelhante, com a presença de dois dupletos na região entre 6,7 a 7,8 ppm referente aos quatros H do anel aromático *p*-substituído, exceto para o ligante [c] que não apresenta substituinte na posição *para* do anel e, portanto, apresenta um maior número de sinais nessa região. Os ligantes [a] e [b] apresentam um simpleto em 2,39 e em 3,84 referentes aos três hidrogênios do grupamento metil e metóxi na posição *para* do anel,

respectivamente. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o ligante [c] apresenta um maior número de sinais devido a presença de anilina que não foi possível remover durante o processo de purificação do ligante. Entretanto, esta impureza não interferiu nas etapas subsequentes uma vez que na síntese do complexo somente o produto desejado foi observado. Além dos sinais citados, todos os espectros apresentaram um simpleto acima de 8 ppm referente ao hidrogênio do C-H imínico. Complexos de rutênio com ligantes do tipo  $\pi$  ácidos já reportados por Mukherjee et al., 2023 de formula geral  $\text{RuCl}_2(\alpha\text{-diimínicos})_2$  utilizados em desidrogenação catalítica apresentaram deslocamento químico similares com os obtidos nesse trabalho.

Figura 18. Comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos ligantes R-DAB com TMS em  $\delta=0,00$  ppm em  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz.



Em 1,56 ppm sinal de água residual do clorofórmio deuterado

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 2. Deslocamentos químicos, em ppm, dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os ligantes R-DAB em  $\text{CDCl}_3$ , com TMS em  $\delta=0,00$  ppm, 200 MHz.

Ligantes	N=CH	CH <sub>Ar</sub>	CH <sub>3</sub>
OMe-DAB - [a]	8,41 (s, 2H)	7,36 (d, 4H) 6,98 (d, 4H)	3,84 (s, 6H)
Me-DAB - [b]	8,41 (s, 2H)	7,21 (d, 4H) 7,26 (d, 4H)	2,39 (s, 6H)
H-DAB - [c]	8,42 (s, 2H)	7,34 a 7,20 (m, 10H)	---
Br-DAB - [e]	8,36 (s, 2H)	7,58 (d, 4H) 7,15 (d, 4H)	---
I-DAB - [e]	8,34 (s, 2H)	7,78 (d, 4H) 7,05 (d, 4H)	---

Fonte: elaborado pelo autor

### 5.1.2 Espectroscopia na Região do UV-Vis dos ligantes R-DAB

Os espectros eletrônicos dos ligantes sintetizados apresentam bandas na região do UV próximo que são características das transições do tipo  $\pi$ - $\pi$ , tendo em vista que os orbitais moleculares podem estar localizados nos anéis aromáticos ou imínicos. As bandas observadas para estes ligantes têm característica de transferência de carga como pode-se observar na Tabela 3. Os espectros de UV-Vis são mostrados no Apêndice C.

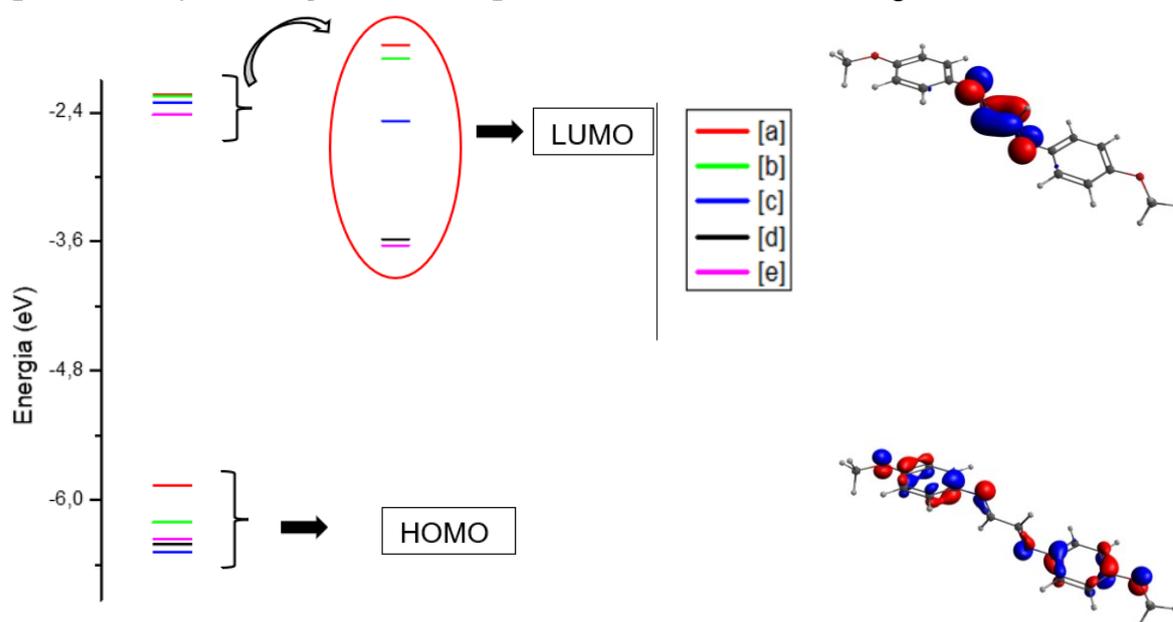
Tabela 3. Principais atribuições das transições eletrônicas dos ligantes R-DAB.

Ligante	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
[a]	366	$2,35 \times 10^4$
[b]	350	$2,8 \times 10^4$
[c]	339	$2,4 \times 10^4$
[d]	346	$2,1 \times 10^4$
[e]	352	$2,36 \times 10^4$

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados encontrados experimentalmente na espectroscopia eletrônica na região UV visível para estes compostos R-DAB, estão de acordo com os valores típicos de comprimento de onda e de coeficientes de absorção encontrados para ligantes  $\alpha$ -diimínicos (VAN KOTEN et al., 1982). Foram realizados cálculos pelo método TD-DFT em acetonitrila para estes ligantes, onde foi possível observar que essas bandas correspondem a transição do HOMO centrado nos anéis aromáticos para o LUMO centrada na imina. Pela representação da Figura 19 é possível notar que a energia do HOMO para os grupos retiradores (R = I e Br) é bem próxima entre elas, enquanto o ligante com o grupo mais doador R = OMe apresenta o HOMO mais desestabilizado. Esses valores de distância HOMO/LUMO são importantes quando se fala em atribuições de transições eletrônicas e processos redox das espécies (PAULO COSTA et al., 2005). Inclusive, a maior energia do HOMO para o ligante MeO-DAB indica um maior caráter básico de Lewis, que leva a um aumento da densidade eletrônica no metal e, por consequência, enfraquece a ligação  $C \equiv O$ .

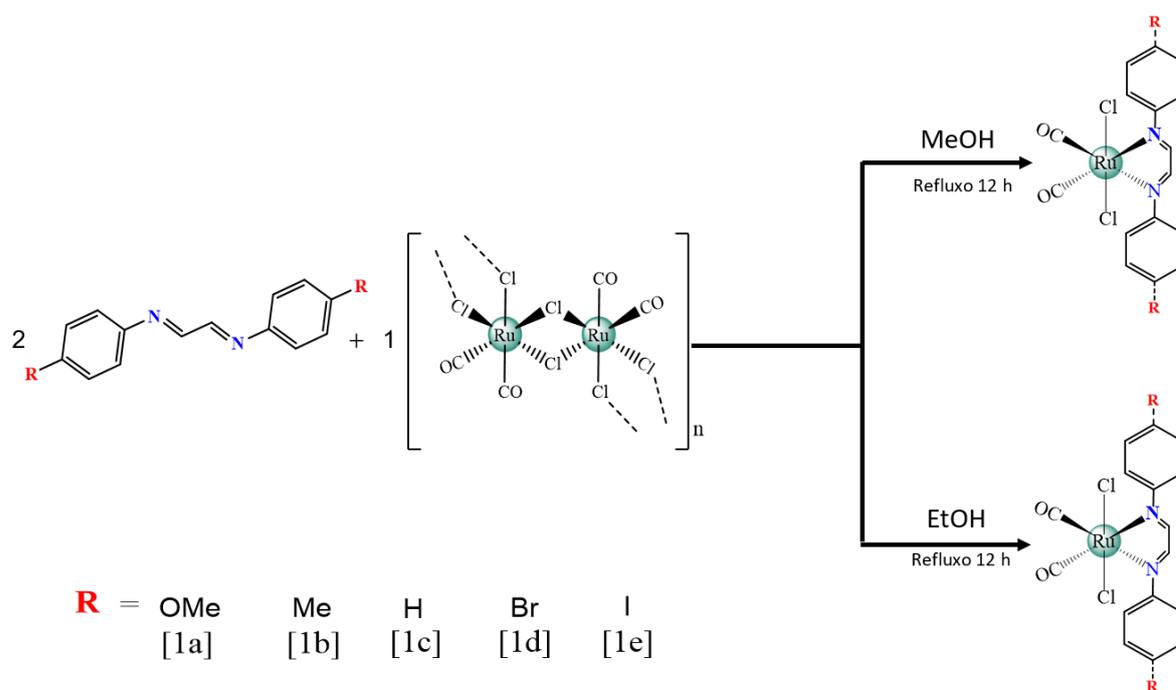
Figura 19. Representação das energias do HOMO-LUMO dos ligantes R-DAB.



Fonte: elaborado pelo autor

## 5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  foram sintetizados conforme descrito no esquema a seguir.



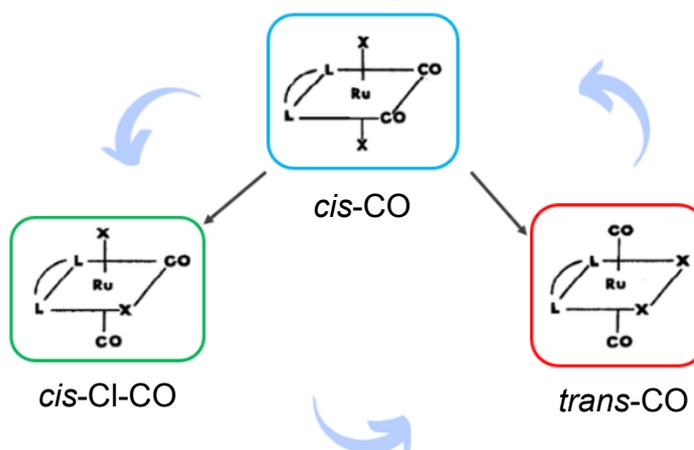
Fonte: elaborado pelo autor

A principal diferença nas rotas sintéticas se deu pelo fato de que os complexos com o substituinte  $R = \text{OMe}$ ,  $\text{Br}$  e  $\text{I}$  foram sintetizados usando solvente metanol e com substituinte  $R = \text{Me}$  e  $\text{H}$  com solvente etanol. A síntese desses complexos pode levar a formação de possíveis isômeros geométricos e essa questão será discutida nas seções a seguir.

### 5.2.1 Estruturas possíveis para os complexos $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L-DAB}$ .

A síntese dos complexos de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  poderia dar origem a vários isômeros conforme representado na Figura 20, onde o ligante bidentado L-L corresponde ao ligante R-DAB e X refere-se aos ligantes clorido.

Figura 20. Proposta estrutural dos isômeros geométricos possíveis.

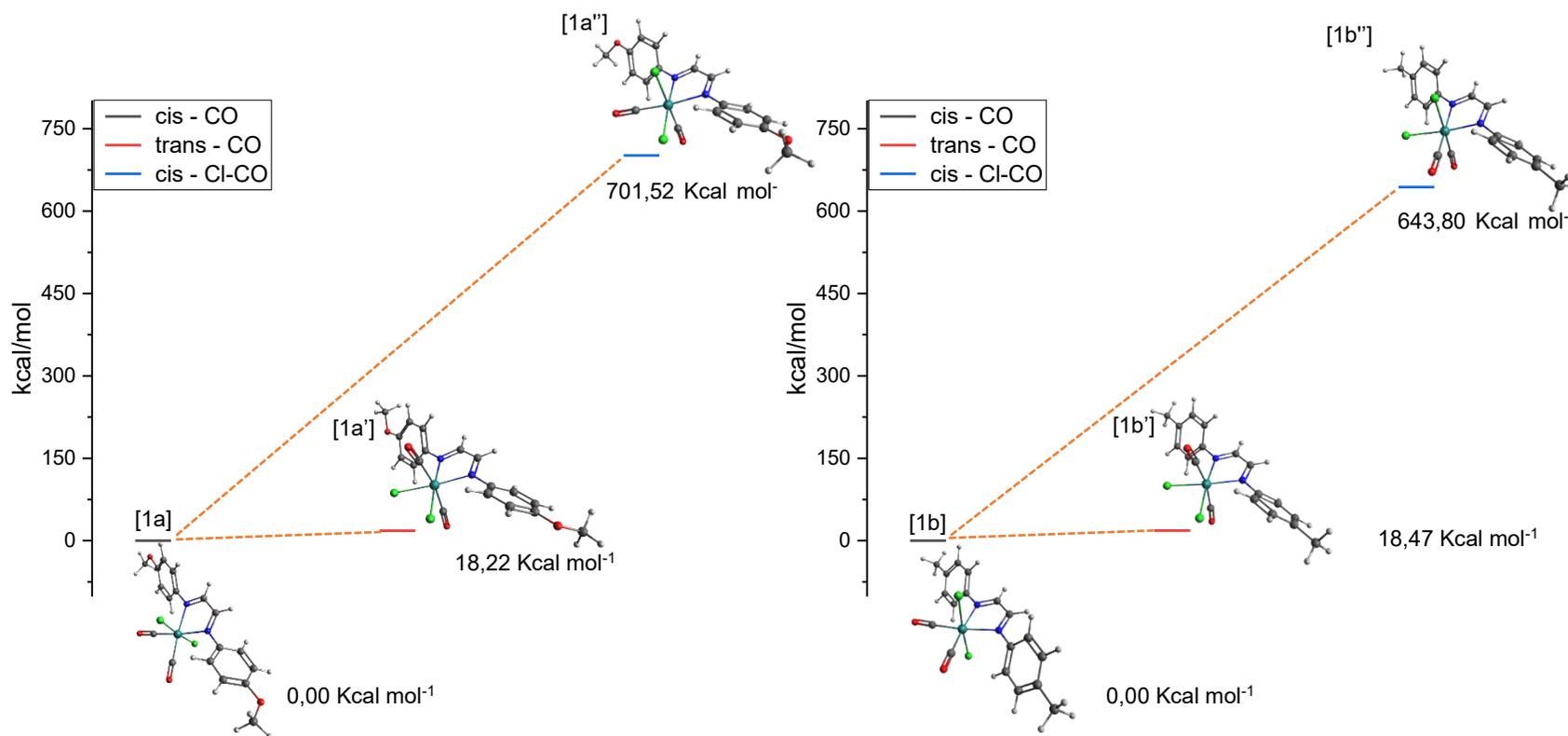


Fonte: Adaptada do Thomas 1986

Desta forma, foi realizado um estudo teórico por meio de cálculos DFT para o melhor entendimento da energia dos possíveis isômeros. Os valores de energia livre de Gibbs para os isômeros de fórmulas *cis-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>L-DAB*, *trans-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>L-DAB* e *cis-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>L-DAB*. Os gráficos representados nas Figuras 21 a 23 foram obtidos pela diferença entre o isômero que apresentou o valor mais negativo da energia livre de Gibbs com os demais.

A otimização das estruturas otimizadas dos compostos indica a existência de complexos neutros, com geometria pseudo-octaédrica.

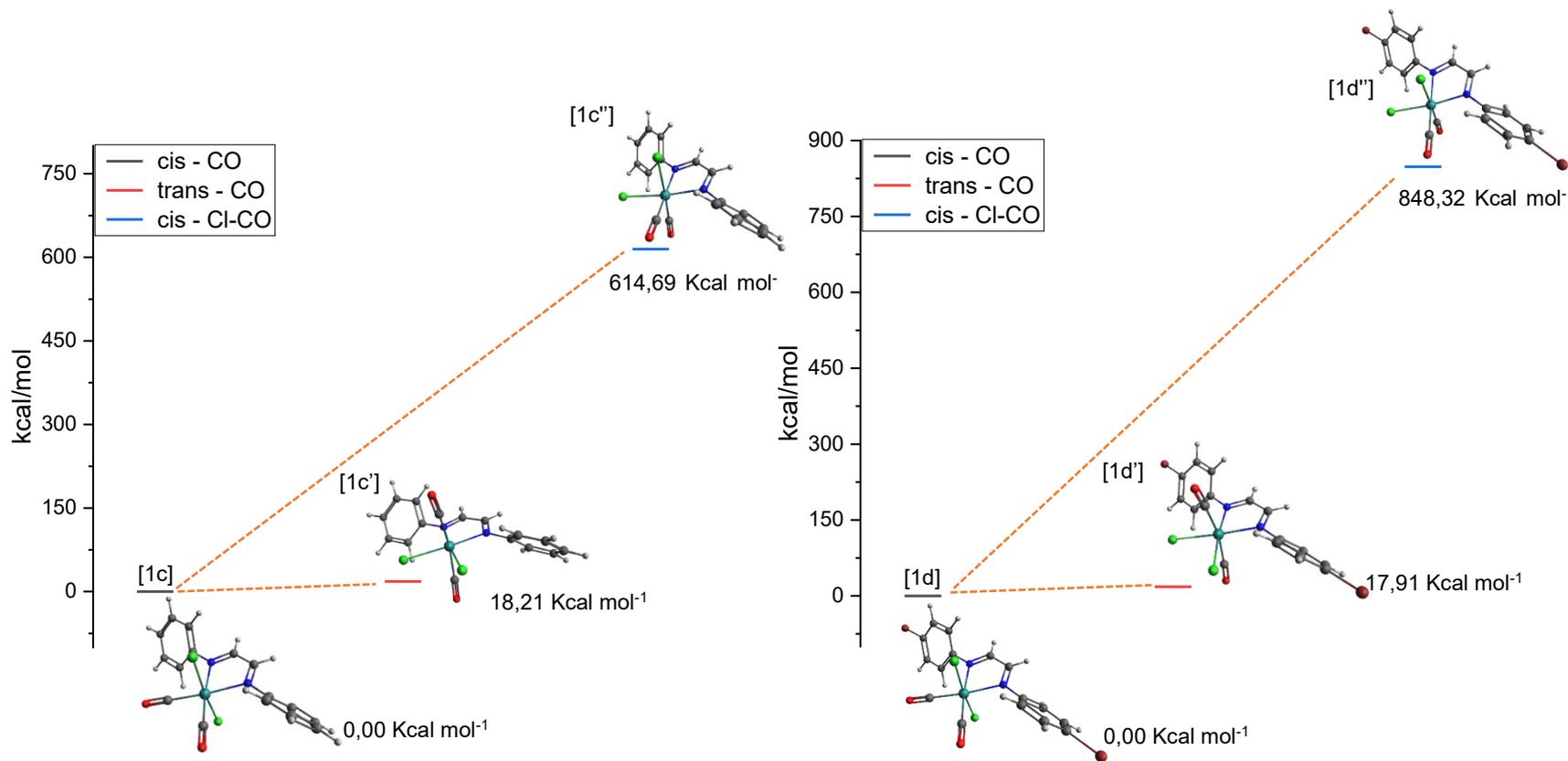
Figura 21. Valores da energia livre de Gibbs dos isômeros simulados [1a], [1a'], [1a''], [1b], [1b'], [1b''].



Fonte: elaborado pelo autor

Valores da energia livre de Gibbs relativa dos complexos [1a] *cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB; [1a'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB; [1a''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB; [1b] *cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB; [1b'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB; [1b''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB.

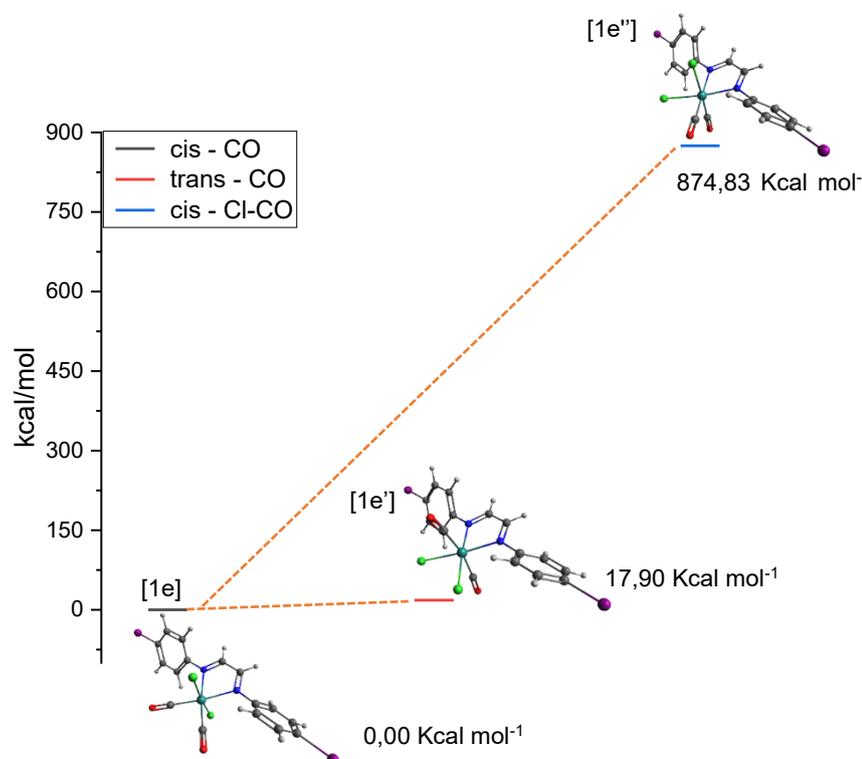
Figura 22. Valores da energia livre de Gibbs dos isômeros simulados [1c], [1c'], [1c''], [1d], [1d'], [1d''].



Fonte: elaborado pelo autor

Valores da energia livre de Gibbs relativa dos complexos [1c] *cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB; [1c'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB; [1c''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB; [1d] *cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB; [1d'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB; [1d''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB.

Figura 23. Valores da energia livre de Gibbs dos isômeros simulados [1e], [1e'], [1e''].



Fonte: elaborado pelo autor

Valores da energia livre de Gibbs relativa dos complexos [1e] *cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB; [1e'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB; [1e''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB;

Esses resultados contribuem para auxiliar no entendimento de qual isômero teria a sua formação favorecida termodinamicamente de acordo com a sua estabilidade. (Paqui et al., 2023; MORENO et al., 2006; LEDESMA-OLVERA et al., 2016)

De acordo com as figuras apresentadas anteriormente da energia livre de Gibbs dos isômeros, podemos observar que os isômeros com CO *cis* a CO apresentam uma energia relativa mais baixa que os respectivos isômeros CO *trans* a CO e Cl *cis* a CO. O isômero obtido experimentalmente foi o isômero *cis* CO com cloretos em *trans*, conforme observado nos dados teóricos, isso indica que o isômero formado apresenta um menor rearranjo estrutural para sua formação se comparado ao *trans* contribuindo para sua maior estabilidade. Dentre os dois

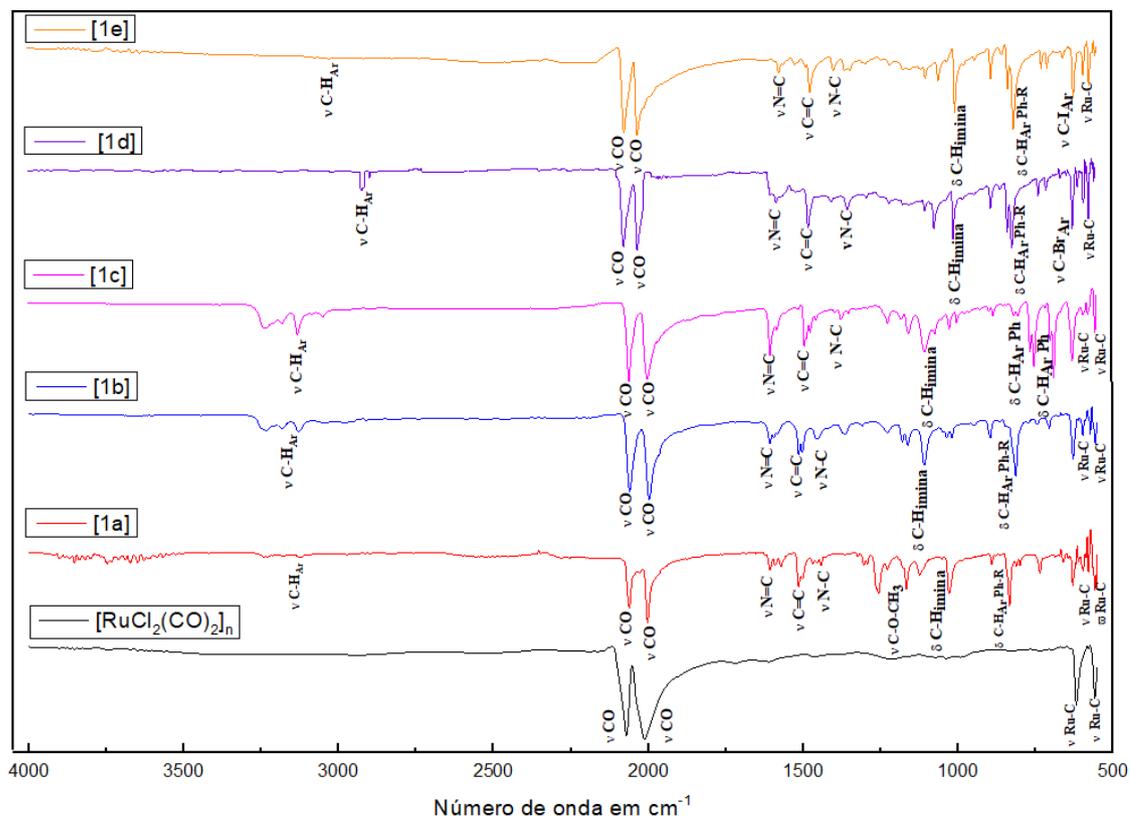
isômeros *cis*, nota-se que o obtido experimentalmente apresenta uma energia livre de Gibbs bem mais baixa do que o *cis* cloreto *cis* CO que apresenta um grupo de ponto baixa simetria. Tal observação é compatível com os dados de RMN de  $^1\text{H}$  que serão discutidos na seção 5.2.3.

### 5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostrou-se importante na caracterização inicial dos compostos organometálicos. Na Figura 24 tem-se a sobreposição dos espectros do precursor e dos complexos de fórmula geral  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]\text{R-DAB}$ . Ao analisarmos o espectro as do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ , verificou-se a presença de duas bandas fortes em 2071 e 2014  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas ao estiramento das ligações CO em configuração *cis* (BACK et al., 2021), como já foi relatado por Colton et al., 1967. No espectro desse precursor também podemos identificar duas bandas em 619 e 559  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes aos estiramentos da ligação Ru–C (FANG et al., 2021; TOM DIECK et al., 1986).

Os compostos do tipo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  apresentam nos seus espectros de FTIR as bandas características das vibrações do CO em torno de 2000 a 2074  $\text{cm}^{-1}$  e bandas características do ligante  $\alpha$ -diimínico em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA et al. 2015). As bandas de maior intensidade observadas nos espectros de infravermelho dos complexos investigados são atribuídas ao estiramento dos ligantes carbonilo em posição *cis*.

Figura 24. Espectros vibracionais na região do infravermelho do precursor e dos complexos de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$ .



$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{n}$ , complexos [1a] -  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{OMe-DAB}$ , [1b] -  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{Me-DAB}$ , [1c] -  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{H-DAB}$ , [1d] -  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{Br-DAB}$  e [1e] -  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{l-DAB}$ .

Fonte: elaborado pelo autor

Os espectros de FTIR indicam a formação de um isômero com os ligantes carbonilo em posição *cis* (ROY, 2024). Porém, com base na Figura 24 os complexos do tipo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  podem formar dois tipos de isômeros *cis*. Desta forma, foi realizado um estudo teórico para obtenção das frequências de estiramento dos três isômeros por meio de cálculos DFT. Os cálculos mostram valores de estiramentos diferentes para cada um dos isômeros simulados, indicando que a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, corrobora para elucidação da espécie que podem ser formadas.

Os cálculos de estrutura eletrônica para otimização de geometria são aproximados porque são realizados no vácuo e não consideram interações do empacotamento no estado sólido e outras moléculas no ambiente. Por esses motivos, é esperado que os valores de frequência de estiramento no estado sólido não sejam iguais aos obtidos experimentalmente. Com base nas informações da Tabela 4, temos então como correlacionar os estiramentos simulados por DFT e

comparar com os dados obtidos experimentalmente. Os espectros de IR calculados são mostrados no Apêndice A.

Tabela 4. Valores calculados de frequência de estiramento CO dos três possíveis isômeros

Complexos	<i>cis</i> - CO	<i>trans</i> - CO	<i>cis</i> - Cl-CO
[1a]	2014 – 2061	2040	2042 – 2096
[1b]	2021 – 2066	2042	2043 – 2099
[1c]	2023 – 2067	2045	2044 – 2100
[1d]	2025 – 2068	2047	2047 – 2102
[1e]	2025 – 2068	2047	2047 – 2102

Fonte: elaborado pelo autor

Tabela dos valores de comprimento vibracional na região do infravermelho dos isômeros simulados [1a]*cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB; [1a'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB; [1a''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB; [1b]*cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB; [1b'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB; [1b''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB; [1c]*cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB; [1c'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB; [1c''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB; [1d]*cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB; [1d'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB; [1d''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB; [1e]*cis*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB; [1e'] *trans*-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB; [1e''] *cis*-Cl-CO-RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB.

Os valores de estiramento da ligação CO calculados mostram que o isômero *cis* CO apresentou bandas de menor frequência quando comparado com o isômero *cis* Cl-CO, isso se deve ao fato de que cloretos em *trans* acarretam em uma maior injeção de densidade eletrônica no metal, aumentando a retroligação e por consequência enfraquecendo a ligação C≡O. Além disso, os valores de estiramento da ligação CO para o complexo *cis* CO está mais próximo ao obtido experimentalmente do que os valores obtidos para o *cis* Cl-CO, o que é possível observar a partir dos dados da Tabela 5. Além disso, pode-se fazer uma correlação entre a frequência de estiramento com o caráter doador/receptor do substituinte R do ligante DAB. Complexos com substituintes R retiradores como [1d] e [1e] apresentam frequências de estiramento da ligação CO mais altas, tal fato pode ser justificado pela diminuição da densidade eletrônica no metal e consequente enfraquecimento da retroligação M-CO fortalecendo a ligação C≡O. No entanto, para dos dados de FTIR no estado sólido nem todos os valores seguem a tendência esperada, uma vez que o complexo que apresenta o substituinte mais doador deveria apresentar o menor valor de estiramento, o que não foi observado. Tal

discrepância pode ser justificada por interações intermoleculares oriundas do empacotamento das moléculas em estado sólido. Quando se compara os valores das bandas nos espectros realizados em solução ou obtidos a partir de dados teóricos, observa-se a tendência de frequência esperada, onde substituintes com menor parâmetro de Hammett (mais doadores) apresentam estiramento CO de menor energia e substituintes R com parâmetros de Hammett mais positivos (mais retiradores) apresentam frequência de estiramento da ligação CO em regiões de maior energia.

Tabela 5 Calculado e experimental (Sólido/Solução)  $\nu(\text{CO})$  observado por análise FTIR.

Complexos	$\nu(\text{CO})$ sólido	$\nu(\text{CO})$ calc.	$\nu(\text{CO})$ solução	Parâmetros de Hammett $\sigma_P$
[1a]	2003 – 2063	2014 – 2061	2008 – 2066	-0.27
[1b]	1995 – 2059	2021 – 2066	2009 – 2067	-0.17
[1c]	1998 – 2061	2023 – 2067	2011 – 2069	0
[1d]	2030 – 2074	2025 – 2068	2014 – 2075	+0.23
[1e]	2030 – 2073	2025 – 2068	2020 – 2075	+0.28

Fonte: elaborado pelo auto

O perfil do espectro observados para os ligantes DAB quando coordenados formando um anel quelato com o Ru, e desse modo verifica que quando o ligante DAB coordena ao centro metálico perde o caráter de C=N indo para estiramentos característicos de C-N a partir da mudança na energia de estiramento (NAKAMOTO, 2008) conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Dados experimentais e calculados do IR das bandas dos complexos e suas principais atribuições em  $\text{cm}^{-1}$

Complexos	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=N})_{\text{calc.}}$
[1a]	1607	1610
[1b]	1592	1582
[1c]	1604	1525
[1d]	1581	1564
[1e]	1574	1560

Fonte: elaborado pelo autor

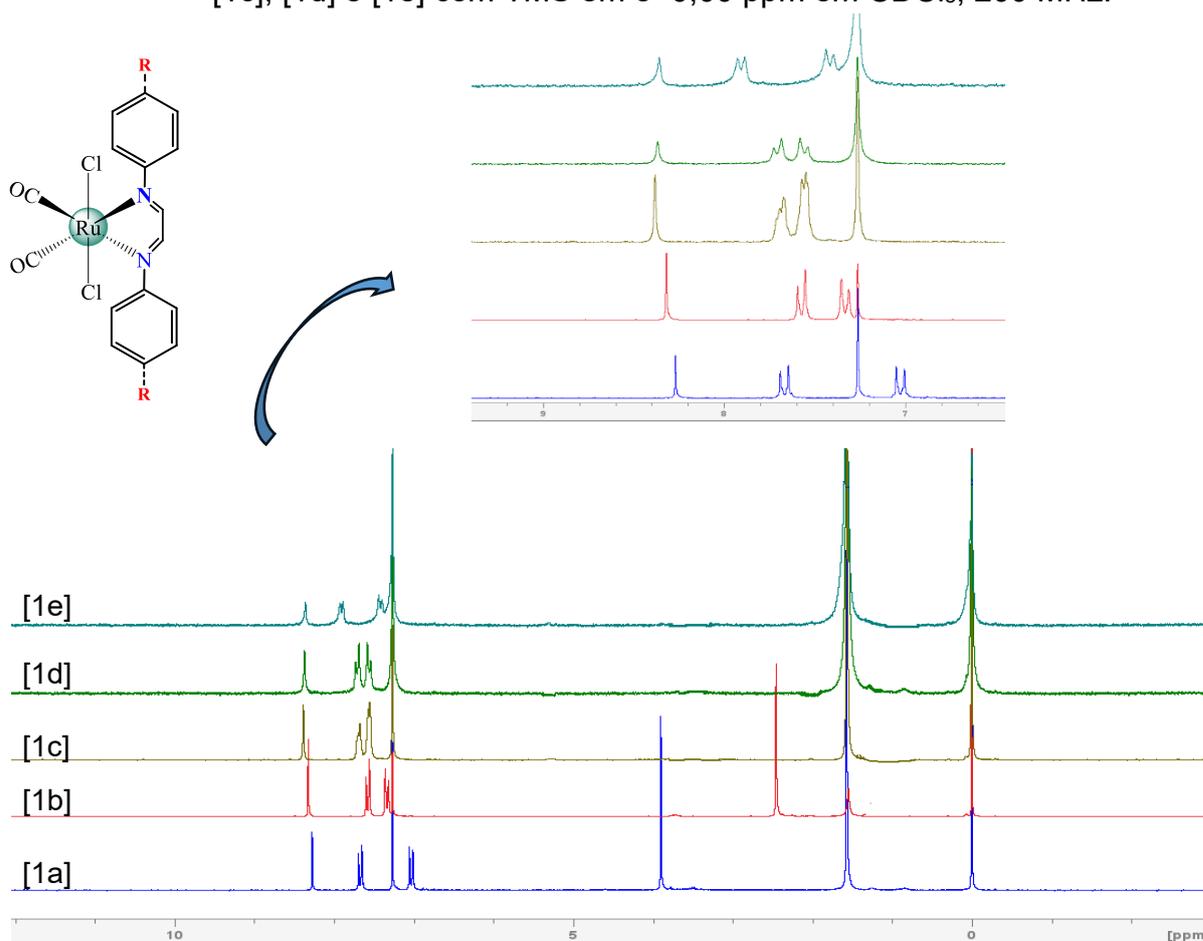
A banda referente ao estiramento da ligação C=N quando coordenados sofrem deslocamento de 1 a 22  $\text{cm}^{-1}$  para regiões de menor número de onda em relação aos ligantes livres (Tabela 1) Isso é uma evidência que houve o processo de

complexação. Observa-se que esse deslocamento é mais pronunciável nos complexos [1d] e [1e], pois os substituintes Br e I, esses grupos retiradores tendem a deixar o sistema “deficiente” em densidade eletrônica diminuindo a frequência vibracional da imina.

### 5.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e foram obtidos para os compostos organometálicos sintetizados neste trabalho. Os Complexos de Ru(II) ( $d^6$ ), possuem configuração eletrônica baixo spin, sendo, portanto moléculas diamagnéticas, possibilitando a análise de RMN. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$  é mostrado na Figura 25.

Figura 25. Comparação entre os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos, [1a], [1b], [1c], [1d] e [1e] com TMS em  $\delta=0,00$  ppm em  $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz.



\*Em 1,56 ppm sinal de água residual do clorofórmio deuterado

<b>R</b> = OMe	Me	H	Br	I
[1a]	[1b]	[1c]	[1d]	[1e]

Fonte: elaborado pelo autor

De modo geral, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos da série 1a-1e apresentam um perfil semelhante, com a presença de dois dupletos na região de aromáticos referente aos hidrogênios do anel *p*-substituído, exceto no caso do complexo 1c no qual não há substituinte na posição *para*. Além disso, pode ser feita uma diferenciação nos espectros dos complexos [1a] e [1b] devido a presença dos simpletos em 2,45 e 3,90 ppm referente aos grupamentos metoxi e metil, respectivamente. Além disso, todos os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  apresentam um simpleto na região acima de 8,0 ppm, característicos do CH imínico do ligante DAB, tais sinais, são mais blindados para os complexos [1a], [1b] e [1c] em comparação aos ligantes livres correspondentes, os complexos [1d] e [1e] não tiveram mudanças significativas.

Quando se compara os valores de deslocamento químico para o CH imínico presente na estrutura dos ligantes DAB (Tabela 2) desses complexos, fica evidenciada uma tendência onde os grupos injetores de densidade eletrônica [1a] e [1b] dão origem a sinais mais blindadas no espectro e enquanto os grupos retiradores [1d] e [1e] estão em regiões mais desblindadas, indicando um maior caráter ácido para o hidrogênio imínico. Por fim, é possível dizer que a presença de um único sinal para os hidrogênios imínicos indicam uma maior simetria na molécula bem como a presença de um único isômero do complexo proposto. Os espectros de cada complexo com as integrações dos sinais são apresentados no Apêndice F.

Tabela 7. Valores de deslocamento químico ( $\delta/\text{ppm}$ ) dos sinais observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os complexos sintetizados.

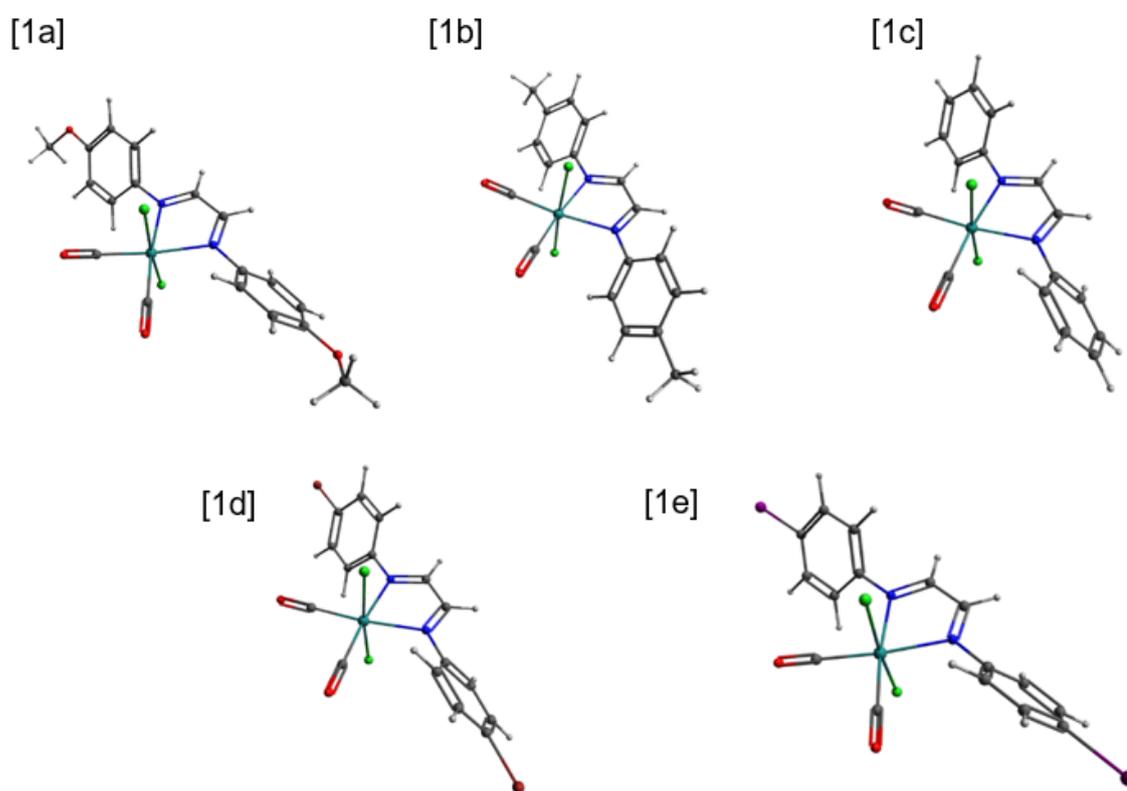
Complexos	N=CH	CH <sub>Ar</sub>	CH <sub>3</sub>
OMe-DAB - [1a]	8,27 (s, 1H)	7,69 (d, 4H)	3,90 (s, 6H)
		7,05 (d, 4H)	
Me-DAB - [1b]	8,32 (s, 1H)	7,60 (d, 4H)	2,45 (s, 6H)
		7,35 (d, 4H)	
H-DAB - [1c]	8,38 (s, 1H)	7,66 a 7,31 (m, 10H)	----
Br-DAB - [1d]	8,37 (s, 1H)	7,73 (d, 4H)	----
		7,58 (d, 4H)	
I-DAB - [1e]	8,36 (s, 1H)	7,93 (d, 4H)	----
		7,43 (d, 4H)	

Fonte: elaborado pelo autor

### 5.2.4 As estruturas dos complexos otimizados

As estruturas otimizadas dos complexos de fórmula geral  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$ , onde R OMe [1a], Me [1b], H [1c], Br [1d] e I [1e] revelaram que estes complexos apresentaram o ligante DAB coordenado de forma bidentada. Todas as estruturas possuem geometrias octaédricas distorcidas em torno do átomo central conforme apresentada na Figura 26.

Figura 26. Estruturas otimizadas dos complexos [1a -1e] calculadas por DFT.



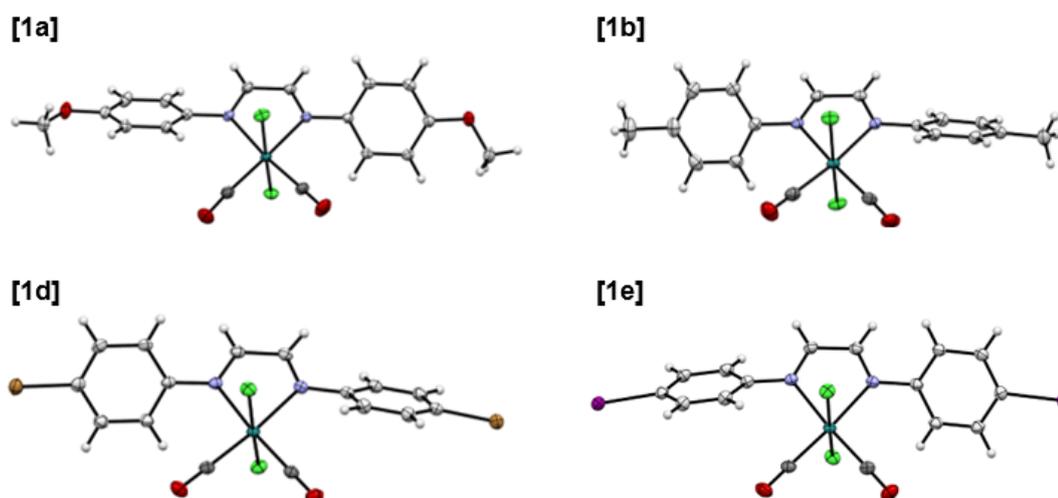
Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados das estruturas otimizadas descrevem bem as estruturas experimentais das moléculas, uma vez que as distâncias das ligações e ângulos obtidos se mostram-se ligeiramente diferentes dos resultados experimentais como pode ser observada na Tabela 8.

### 5.2.5 Difração de raios X para os complexos [1a], [1b], [1d] e [1e]

Os métodos cristalográficos permitem determinar comprimentos e ângulos de ligação, determinando as posições relativas de todos os átomos que constituem uma molécula e sua posição devido à densidade eletrônica em cada átomo. A partir da lenta evaporação de uma solução do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  em diclorometano e éter no escuro, foi possível obter pequenos monocristais dos complexos [1a], [1b], [1d] e [1e] os quais tiveram suas estruturas cristalinas analisadas por difração de raios X. As estruturas dos complexos em questão estão representadas na Figura 27.

Figura 27. Representação ORTEP das estruturas obtidas por DRX dos complexos [1a], [1b], [1d] e [1e] com elipsoides com 50% de probabilidade.



Fonte: Elaborada pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi

Os complexos apresentam geometria de um octaedro distorcido, para todos as estruturas obtidas. Estes apresentam os ligantes  $\alpha$ -diimínicos coordenados de forma bidentada, dois ligantes carbonilo em posição *cis*, além dos cloros em *trans*. O ligante carbonilo está *trans* aos nitrogênios da  $\alpha$ -diimina, confirmado os dados obtidos através das demais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Os dados cristalográficos e de refinamento das estruturas são mostrados no Apêndice D.

As estruturas dos complexos de *cis*-CO-[RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>R-DAB] otimizadas por DFT mostram que os resultados estão próximos aos valores experimentais, no entanto, os dados reportados na Tabela 8 não mostram uma grande variação no comprimento de ligação entre os complexos.

Tabela 8. Principais distâncias de ligação experimental e calculado para os complexos [1a], [1b], [1d] e [1e].

Ligação	[1a]		[1b]		[1d]		[1e]	
	Experimental (Å)	Calculado (Å)	Experimental (Å)	Calculado (Å)	Experimental (Å)	Calculado (Å)	Experimental (Å)	Calculado (Å)
Ru-CO <sup>1</sup>	1.8843	1,9048	1.889	1,9075	1.889	1,9086	1.888	1,9086
Ru-CO <sup>2</sup>	1.8890	1,9034	1.8912	1,9065	1.889	1,9064	1.888	1,9065
Ru-N <sup>1</sup>	2.1478	2,1694	2.1355	2,1585	2.131	2,1614	2.131	2,1613
Ru-N <sup>2</sup>	2.1273	2,1647	2.1283	2,1536	2.131	2,1574	2.131	2,1581
Ru-Cl <sup>1</sup>	2.3879	2,4308	2.3841	2,4315	2.388	2,4273	2.391	2,4273
Ru-Cl <sup>2</sup>	2.3824	2,4307	2.3790	2,4303	2.388	2,4283	2.391	2,4284
Ru-C <sup>1</sup>	1.8843	1,9048	1.889	1,9075	1.889	1,9086	1.888	1,9086
Ru-C <sup>2</sup>	1.8890	1,9034	1.8912	1,9065	1.889	1,9064	1.888	1,9065
C <sup>1</sup> -O <sup>1</sup>	1,1360	1,1370	1,1320	1,1360	1,1350	1,1360	1,1360	1,1360
C <sup>2</sup> -O <sup>2</sup>	1,1370	1,1370	1,1310	1,1360	1,1350	1,1360	1,1360	1,1360

Fonte: elaborado pelo autor

Os dados apresentados na Tabela 8 são semelhantes a trabalhos publicados por Tatikonda et al. 2017 com complexos carbonilo de rutênio com ligantes clorido e terpiridina, no qual foram observadas distancias de ligações próximas às reportadas neste trabalho: Ru<sup>1</sup>—C<sup>2</sup> = 1.877 (Å); Ru<sup>1</sup>—C<sup>1</sup> = 1.895 (Å); Ru<sup>1</sup>—N<sup>1</sup> = 2.105 v; Ru<sup>1</sup>—N<sup>2</sup> = 2.157 (Å); Ru<sup>1</sup>—Cl<sup>1</sup> = 2.3762 (Å); Ru<sup>1</sup>—Cl<sup>2</sup> = 2.4098 (Å). Outro estudo realizado por Homanen et al. 1999 com complexos de fórmula geral [Ru(bipy)(CO)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] (onde X = Cl, Br, I) apresentou pequena variação quando comparados com os dados da Tabela 8. Os resultados obtidos por difração de raios X demonstram que o empacotamento dessas estruturas é dominado por interações de van der Waals, enquanto interações de hidrogênio fracas com halogenios de moléculas vizinhas existem.

Os ângulos de ligação formados nestes complexos possuem valores próximos de  $90^\circ$ , indicando baixa deformação da geometria octaédrica da esfera de coordenação do centro metálico. Entretanto, observa-se que os comprimentos de ligação N-Ru-N formam um ângulo de aproximadamente  $77^\circ$  para os grupos doadores e  $76^\circ$  os grupos retiradores, essa diminuição no ângulo ocorre em função do ângulo de mordida (*bite angle*) do ligante DAB.

Observando os dados de DRX, pode-se afirmar que estão em concordância com os resultados experimentais, com pequenas diferenças nos ângulos e distâncias de ligação que já eram esperados pois, os cálculos são realizados para a molécula livre no vácuo, sendo assim não são considerados os efeitos de empacotamento no estado sólido.

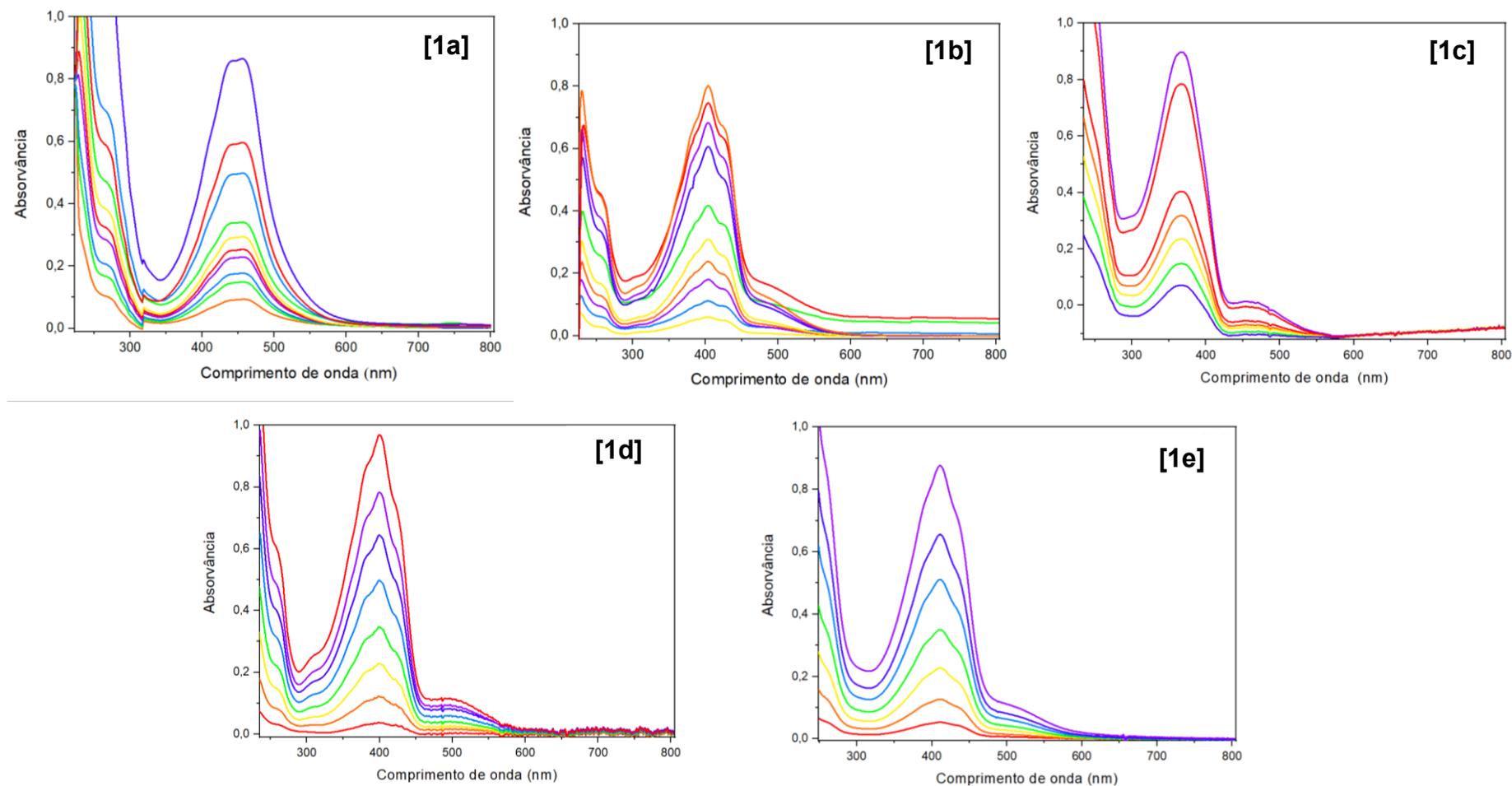
### 5.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O estudo da espectroscopia eletrônica é essencial para o entendimento das estruturas dos complexos. Para compostos organometálicos as bandas de absorção nas regiões do infravermelho próximo e visível geralmente estão associadas às transições envolvendo principalmente o íon metálico, essas transições têm em suas características entre os orbitais de transições d-d.

#### 5.3.1 Espectrometria eletrônica na região do ultravioleta-visível

As análises de espectroscopia eletrônica para os complexos  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  apresentaram um perfil semelhante com bandas entre 270 a 550 nm. conforme é possível observar na Figura 28.

Figura 28. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos [1a – 1e], em cloreto de metileno em uma faixa de concentração de  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , a temperatura de 25 °C.



Fonte: elaborado pelo autor

Uma das principais características dos ligantes carbonilo relaciona-se a sua habilidade  $\sigma$  doadora e  $\pi$  receptora, e que estes são capazes de interagir com orbitais  $d$  desocupados e preenchidos do metal com simetria e energia adequadas. Estudos realizados de complexos carbonilo de rutênio(II) coordenados com o ligante bipyridina contendo substituintes metil e/ou ácido carboxílico (KUBEIL et al., 2017) apresentaram um valor de absorção máximo centrado em 349 a 378 nm, assim como também reportados por Eskelinen et al. 2000 que sintetizaram complexos de fórmula geral  $Ru(L)(CO)_2Cl_2$  ( $L = 2,2'$ -bipyridina e  $4,4'$ -dimetil- $2,2'$ -bipyridina) com bandas de absorção em 362 nm. Os compostos sintetizados neste trabalho contendo ligante  $\alpha$ -diimínico apresentaram valores de absorção referente a transferência de carga metal ligante entre 368 a 459 nm além de apresentar bandas características de transição  $d-d$  entre 494 a 509 nm. Observa-se também que, ao adicionar diferentes grupos substituintes nos anéis aromáticos, ocorre uma alteração do valor de comprimento de onda máximo, fazendo com que ocorra um deslocamento da banda de transição  $d-d$  para regiões de menor energia, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de comprimento de onda máximo ( $\lambda_{max}$ ), coeficiente de absorvidade ( $\epsilon$ ) e transições eletrônicas.

Complexos	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Transição eletrônica
[1a]	459	$5 \times 10^3$	$RuCl \rightarrow \pi^* C=N_{\alpha\text{-diimina}}$
[1b]	494	$7,9 \times 10^2$	$d-d$ $RuCl \rightarrow Ru-CO$
	404	$4,5 \times 10^3$	$RuCl \rightarrow \pi^* C=N_{\alpha\text{-diimina}}$
[1c]	459	$8,5 \times 10^2$	$d-d$ $RuCl \rightarrow Ru-CO$
	368	$17,1 \times 10^3$	$RuCl \rightarrow \pi^* C=N_{\alpha\text{-diimina}}$
[1d]	501	$7,6 \times 10^2$	$d-d$ $RuCl \rightarrow Ru-CO$
	401	$5,6 \times 10^3$	$RuCl \rightarrow \pi^* C=N_{\alpha\text{-diimina}}$
[1e]	509	$7,7 \times 10^2$	$d-d$ $RuCl \rightarrow Ru-CO$
	410	$6,6 \times 10^3$	$RuCl \rightarrow \pi^* C=N_{\alpha\text{-diimina}}$

Fonte: elaborado pelo autor

O estudo teórico foi empregado para auxiliar na atribuição das transições envolvidas nesse sistema. Os cálculos computacionais foram realizados empregando a metodologia do efeito do solvente diclorometano (DCM) via CPCM, onde o solvente é considerado um dielétrico polarizável contínuo (MARENICH et al., 2009), assim como também o TD-DFT onde é possível visualizar que os cálculos

computacionais realizados. Os espectros de UV-Vis simulados são mostrados no Apêndice B.

Como pode ser observado na Tabela 10 os valores experimentais e os valores calculados encontram-se próximos. O cálculo via TD-DFT ajuda a elucidar as transições. As bandas d-d para os cinco compostos carbonílicos de rutênio apresentaram as mesmas características do que é obtido no experimentalmente sendo atribuídas a uma banda de transferência de carga metal-ligante dos orbitais  $\pi^* \text{C}=\text{N}_{\alpha\text{-diimina}} \leftarrow \pi\text{RuCl}$  e a uma banda de transição d-d do orbital LUMO-1 centrado ligação Ru-Cl e no LUMO+1 centrado na ligação Ru-CO.

Tabela 10. Dados comprimentos de onda máximo ( $\lambda_{\text{max}}$ ) experimentais e calculados, força do oscilador ( $f_{\text{osc}}$ ) das transições envolvidas.

<i>Complexos</i>	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	$f_{\text{osc}}$
[1a]	459	496	0.11
		467	0.94
[1b]	494 404	447	1.01
[1c]	459 368	424	0.11
		412	0.14
		398	0.61
[1d]	501 401	470	1.03
[1e]	509 410	515	0.88
		505	0.27
		481	0.11

Fonte: elaborado pelo autor

Os dados comprimentos de onda máximo ( $\lambda_{\text{max}}$ ) calculados resultaram em valores próximos dos experimentais. Os valores de força do oscilador ( $f$ ) indicam a intensidade da banda que é relacionada diretamente a absorvidade molar.

A partir da análise dos dados da Tabela 11 é possível observar que todos os complexos apresentam o HOMO centrado no rutênio e no cloreto com mais de 75% de contribuição desses átomos em sua composição. O LUMO está centrado majoritariamente no ligante  $\alpha$ -diimínico. Logo, pode-se afirmar que a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO é característico de uma MLCT. Essa é a transição de maior intensidade no espectro de UV a aparece em torno de 400-500 nm.

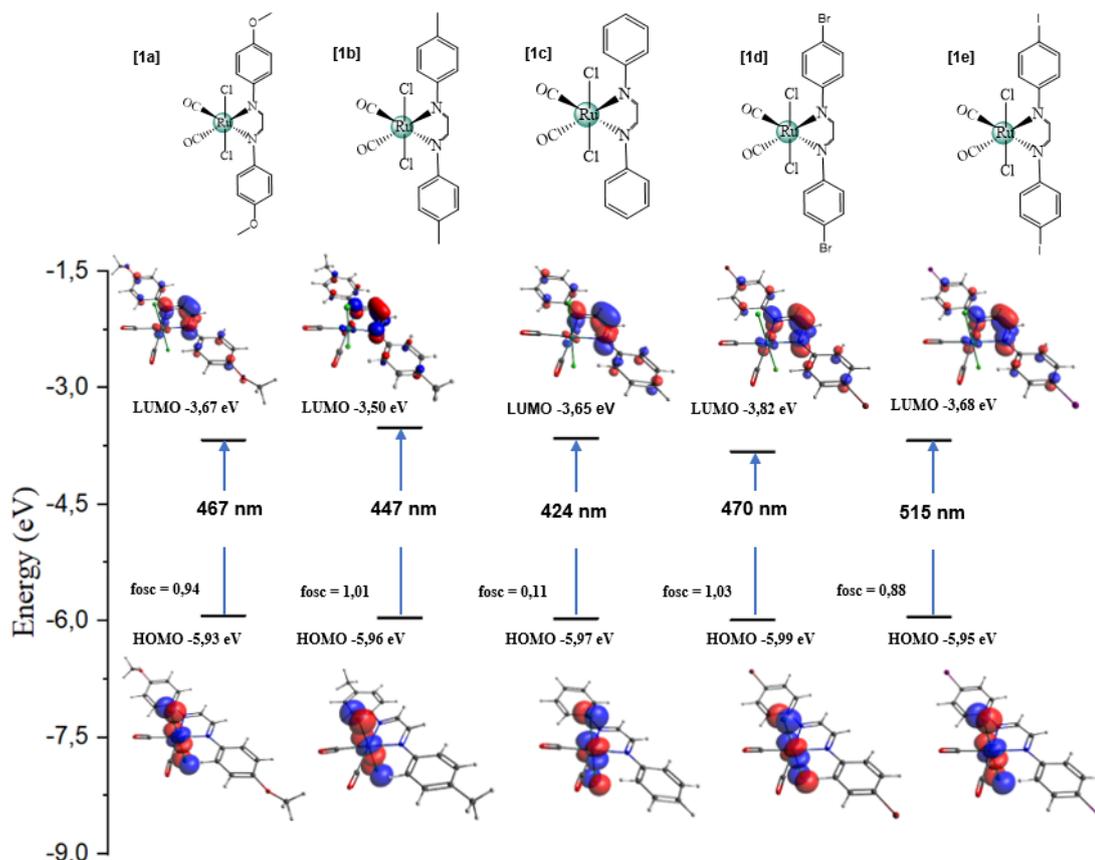
Tabela 11. Dados das análises das principais contribuições correspondente as transições eletrônicas.

Complexo		Composição							$\Delta_{\text{HOMO/LUMO}}(\text{eV})$
		%Ru	%Cl <sup>1</sup>	%Cl <sup>2</sup>	%N <sup>1</sup>	%N <sup>2</sup>	%C <sup>1</sup>	%C <sup>2</sup>	
[1a]	HOMO	56	18	17,2	---	---	---	---	2.260
	LUMO	---	---	---	18,3	17,8	15,7	15,8	
[1b]	HOMO	53,5	17,8	17	---	---	---	---	2.459
	LUMO	---	---	---	17,3	17,3	15,5	15,1	
[1c]	HOMO	40,7	18,9	18,1	---	---	---	---	2.321
	LUMO	---	---	---	17,8	17,7	16,7	16,7	
[1d]	HOMO	55,9	18,8	17,6	---	---	---	---	2.175
	LUMO	---	---	---	17,9	17,7	15,4	15,6	
[1e]	HOMO	53	17,7	17,0	---	---	---	---	2.270
	LUMO	---	---	---	17,1	17,1	15,7	16,2	

Fonte: elaborado pelo autor

A representação das estruturas com os orbitais de fronteira e as respectivas energias das transições HOMO  $\rightarrow$  LUMO estão compiladas na Figura 29. Nota-se que o orbital HOMO tem característica antiligante em relação a ligação Ru-Cl. Ou seja, remover densidade eletrônica dos complexos levaria a um fortalecimento dessa ligação. Outro dado relevante é que a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO, que é atribuída a MLCT, está deslocando para regiões de maior comprimento de onda à medida que se coloca substituintes mais elétrons retiradores, tais como o bromo e o iodo. Tal tendência é observada nas energias das transições calculadas, mas não fica tão nítida nos espectros obtidos experimentalmente, uma vez que a MLCT pode ser composta de mais de uma transição o que dificulta a obtenção exata do valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ . O deslocamento da MLCT indicou que essa transição é sensível a natureza do substituinte R o que nos permite “modular” o comprimento de onda desta transição. Tendo em vista que ao retirar elétrons do HOMO e transferir para o LUMO estamos deixando o metal mais deficiente em elétrons o que enfraquece a ligação M-CO e facilita a saída do ligante carbonilo.

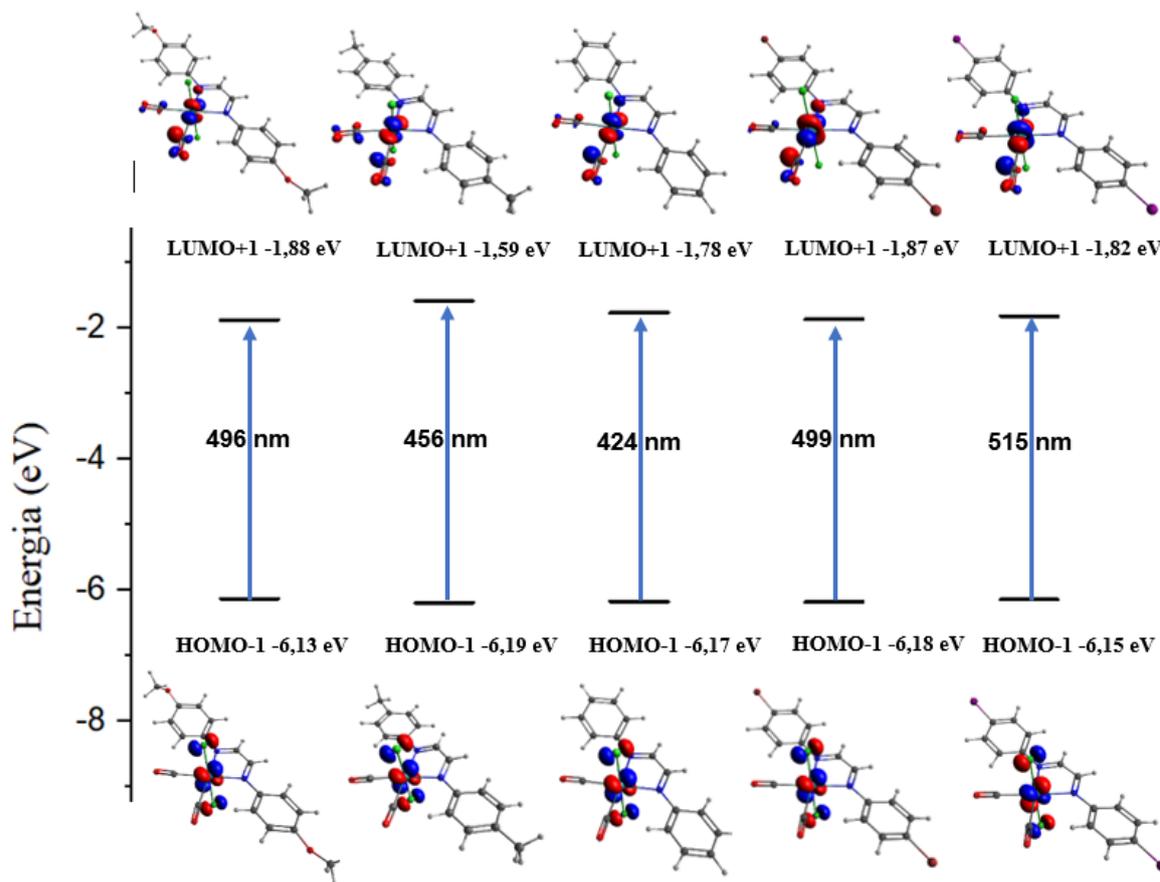
Figura 29. Principais orbitais moleculares envolvidos nas transições para os complexos [1a], [1b], [1c], [1d] e [1e] (dados obtidos por DFT).



Fonte: elaborado pelo autor

Outra banda relevante que pode ser observada nos espectros de UV-Vis dos complexos é a de menor energia, referente a transição *d-d*. Os baixos valores de absorvidade são característicos dessa transição que ocorre dos orbitais HOMO-1 para os orbitais LUMO+1 que estão centrados na ligação Ru-Cl e na ligação Ru-CO, respectivamente, ambas com caráter antiligante, conforme é possível observar na Figura 30.

Figura 30. Orbitais moleculares envolvidos nas transições  $d-d$  para os complexos [1a], [1b], [1c], [1d] e [1e] (dados obtidos por DFT).



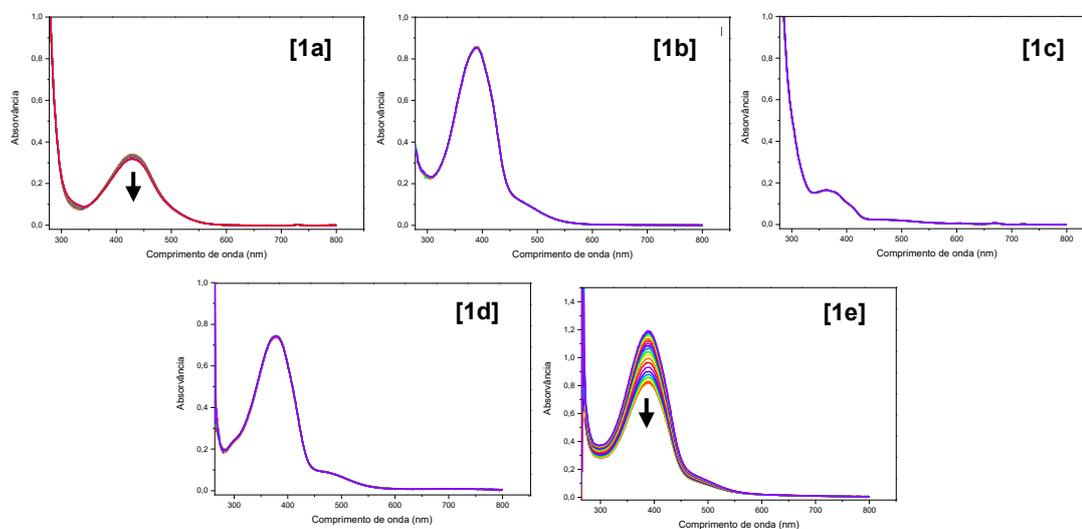
Novamente, é possível observar que essa transição sofre um deslocamento batocrômico quando os substituintes R são grupos mais retiradores. Além disso, como os orbitais envolvidos nessa transição tem caráter antiligante, a transição leva a um fortalecimento da Ru-Cl e um enfraquecimento da ligação Ru-CO. Com todos esses dados é possível concluir que a fotoliberação de CO é um processo que envolve duas transições, tanto a MLCT quanto a  $d-d$ , uma vez que ambas levam ao enfraquecimento da ligação Ru-CO. Porém, a liberação deve ser mais eficiente na região da MLCT uma vez que essa transição apresenta uma probabilidade muito maior e com isso deve absorver mais fótons do que a  $d-d$ .

### 5.3.2 Estudos de estabilidade dos compostos organometálicos a partir de análises de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

A estabilidade dos complexos em solução foi estudada a partir de análises dos espectros de UV-Vis desses complexos em dois solventes diferentes: diclorometano e acetonitrila.

Foram medidos espectros de UV-Vis dos compostos em intervalos de cinco minutos pelo período de três horas. Com o intuito de avaliar a influência de um solvente coordenante, foi realizado o acompanhamento das transições eletrônicas via espectroscopia UV-Vis em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e os espectros obtidos estão relatados na Figura 31.

Figura 31. Estabilidades dos complexos, acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis no intervalo 03h.  $[\text{C}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



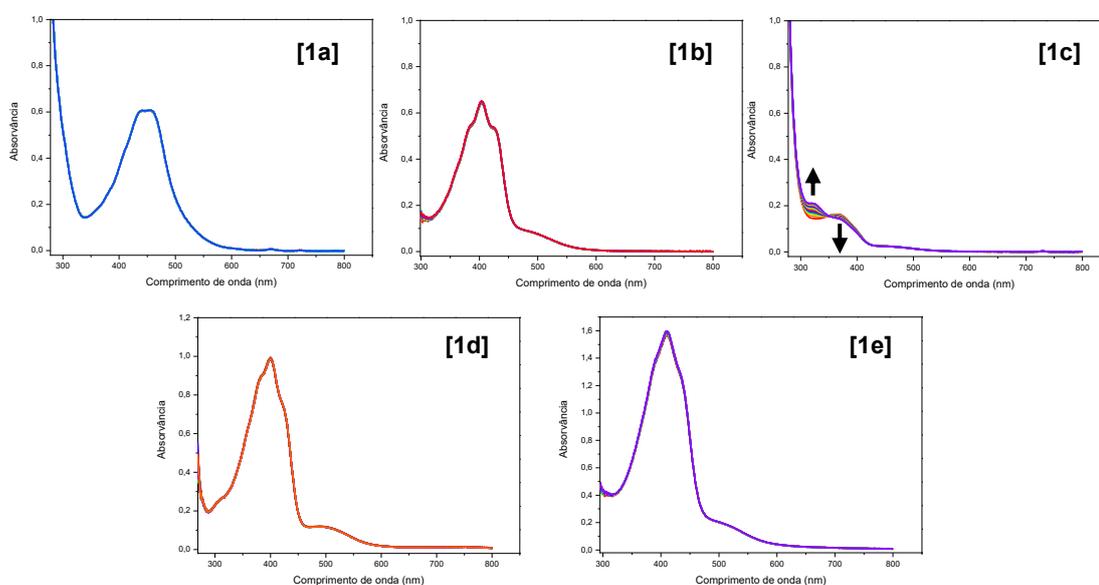
Fonte: elaborado pelo autor

Nos espectros da Figura 31 é possível observar que os complexos [1b], [1c] e [1d] são estáveis na presença do solvente acetonitrila, sem alterações na

intensidade da banda referente a MLCT. Os complexos [1a] e [1e] apresentaram uma instabilidade na presença de solvente coordenante.

Em busca de um solvente no qual todos os complexos fossem estáveis, realizou-se o estudo de estabilidade em diclorometano. Os dados de UV-Vis deste estudo são apresentados na Figura 32.

Figura 32. Estabilidades dos complexos, acompanhadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis no intervalo 03h.  $[C] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

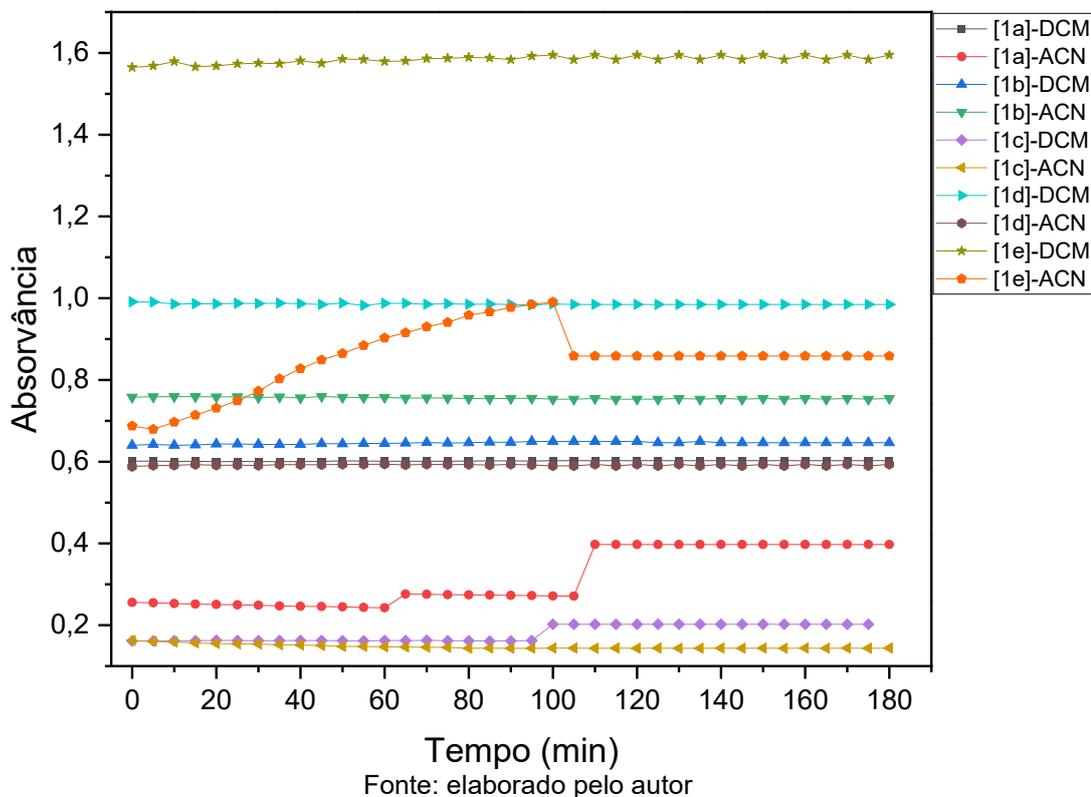


Fonte: elaborado pelo autor

Quando foram dissolvidos em diclorometano os compostos apresentaram elevada estabilidade durante o período de avaliação, exceto para o complexo 1c onde foi possível observar uma variação da intensidade das bandas.

Apesar da maior estabilidade da maioria dos complexos na presença de diclorometano como solvente, optou-se pelo uso da acetonitrila nos estudos de fotoliberação, pois a alta volatilidade do diclorometano interfere na análise de FTIR em solução. Além disso, observou-se que [1a] era estável em acetonitrila no intervalo de até 1 hora, o que viabilizaria o estudo de fotoliberação nesse solvente. Para o complexo [1e] as análises foram feitas em DCM devido à alta instabilidade em ACN conforme evidenciado na Figura 33.

Figura 33. Comportamento das estabilidades dos complexos [1a-1e] no intervalo 03h



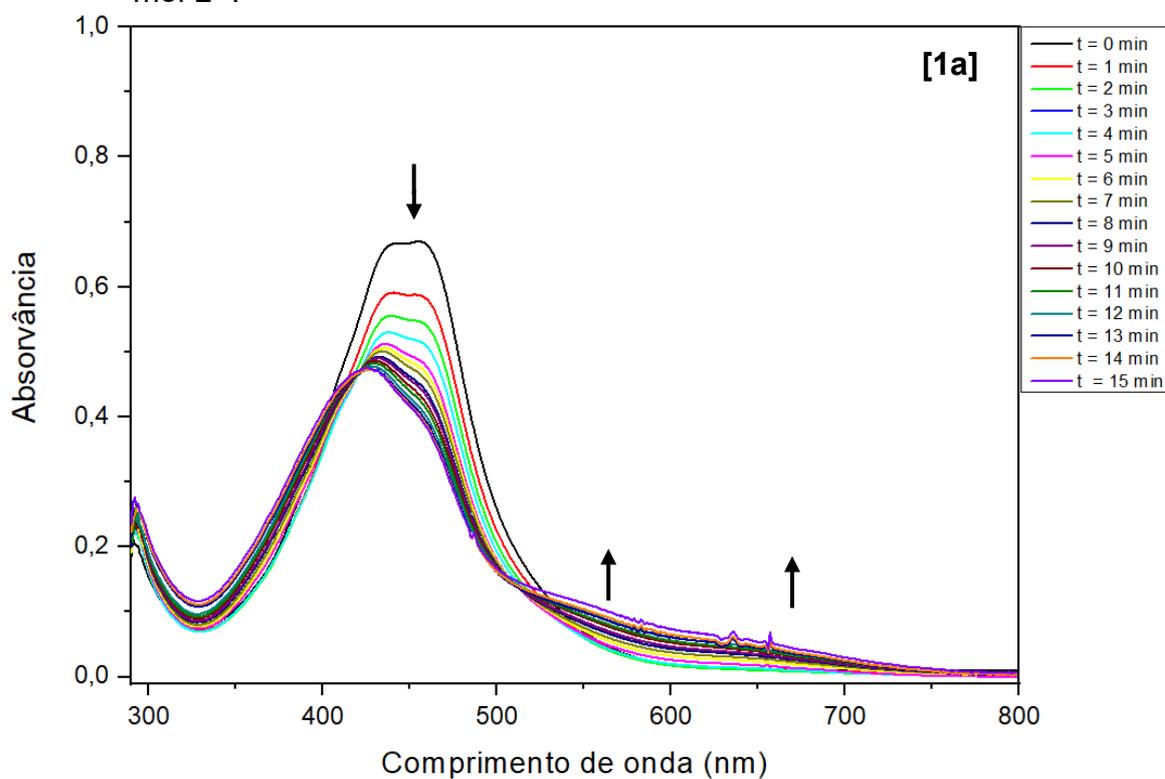
## 5.4 ESTUDO DA FOTOLIBERAÇÃO DE CO A PARTIR DA IRRADIAÇÃO COM LED AZUL

### 5.4.1 Exposição dos compostos organometálicos ao led azul acompanhado por espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível

Foram realizados ensaios referentes a fotoliberação do monóxido de carbono pelos complexos [1a-1e] utilizando a técnica de espectroscopia eletrônica. Durante os testes, as soluções dos complexos em acetonitrila [1a-1d] e em cloreto de metileno para o [1e] foram irradiadas com o led azul ( $450$  a  $490 \pm 10$  nm). Trabalhos já relatados como o Carrington e colaboradores realizaram estudos da liberação de CO para complexos *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(azpy)(CO)<sub>2</sub>] apresentando resultados similares e promissores para liberação de CO em  $\lambda > 400$  nm. Um outro trabalho publicado por Jimenez et al. 2018 com aplicação na fotoliberação para complexos carbonilo de manganês demonstrou atividade apenas à luz UV-B ( $\lambda < 315$  nm).

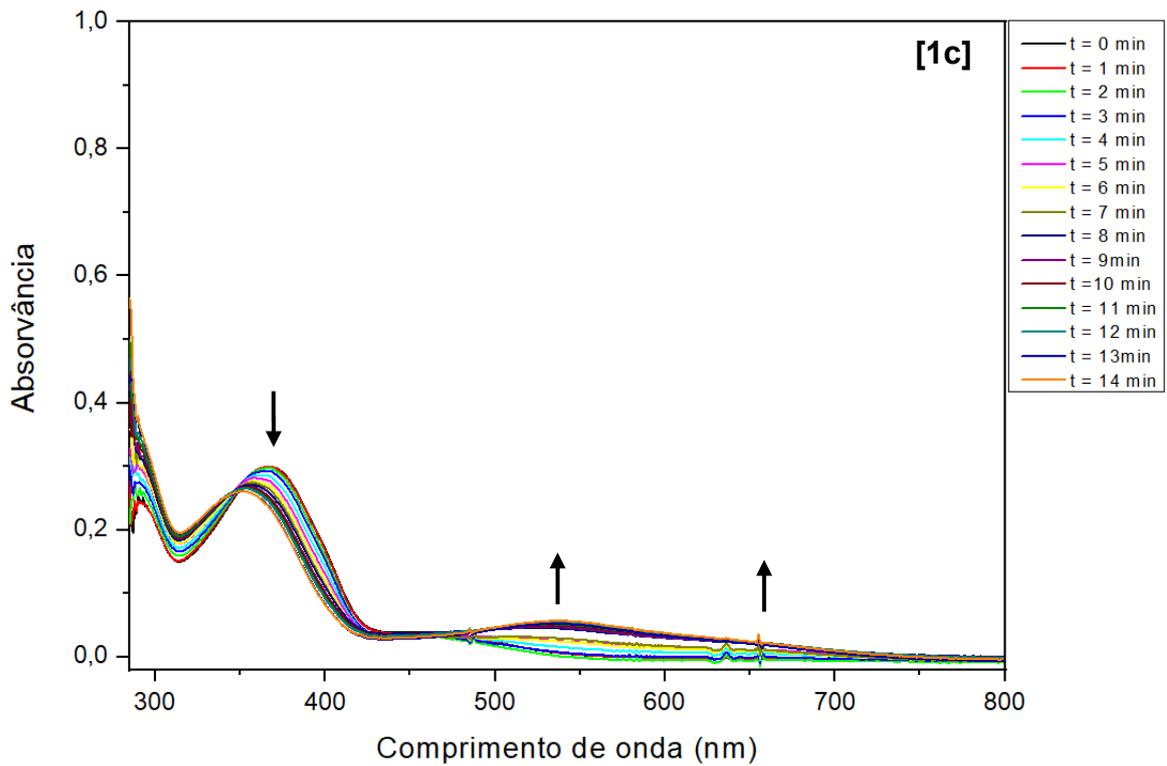
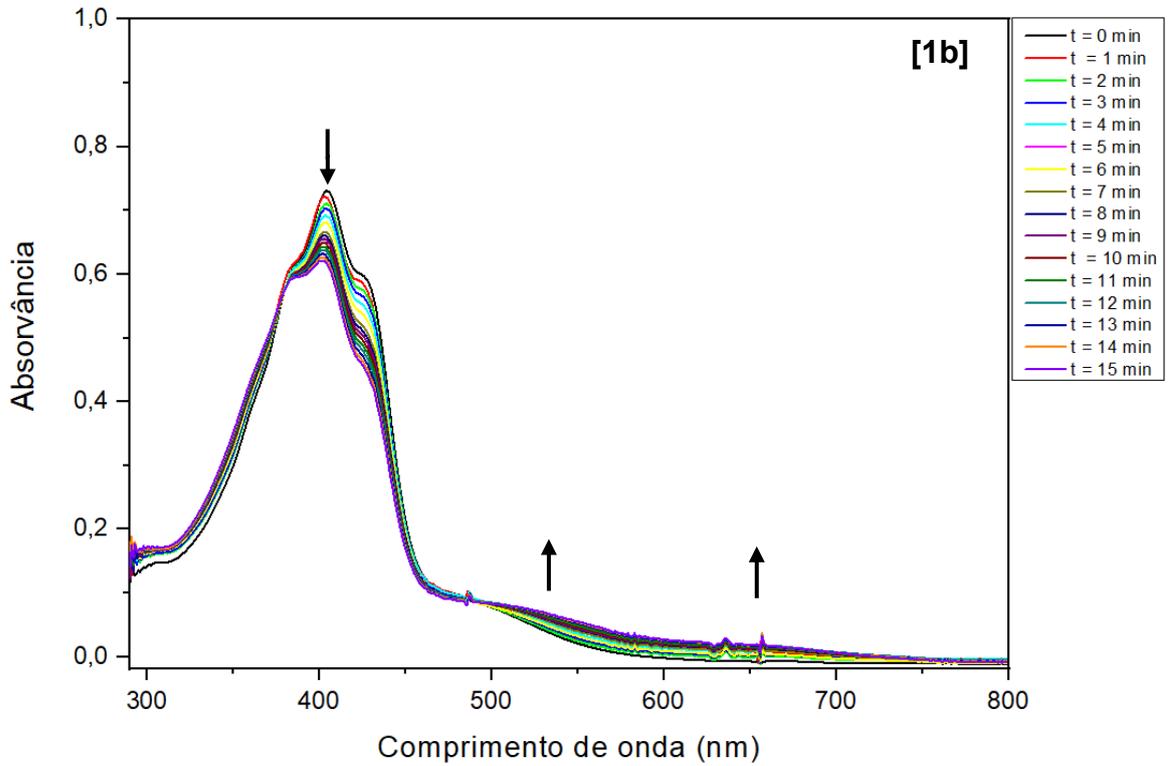
A partir dos espectros representados nas Figuras 34 a 36 foi possível observar que a irradiação com o led azul para os complexos  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  quando submetidos nessa faixa de comprimento de onda, levou a um decaimento na MLCT juntamente com efeito hipsocrômico destas bandas. Na fotoliberação os complexos sintetizados sofrem um efeito batocrômico associado ao aumento da intensidade da transição d-d também é observado.

Figura 34. Variação no espectro eletrônico dos complexos [1a] durante irradiação utilizando LED azul  $450\text{-}490 \pm 10 \text{ nm}$  no intervalo de 15 min. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis em acetonitrila. Concentração de  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



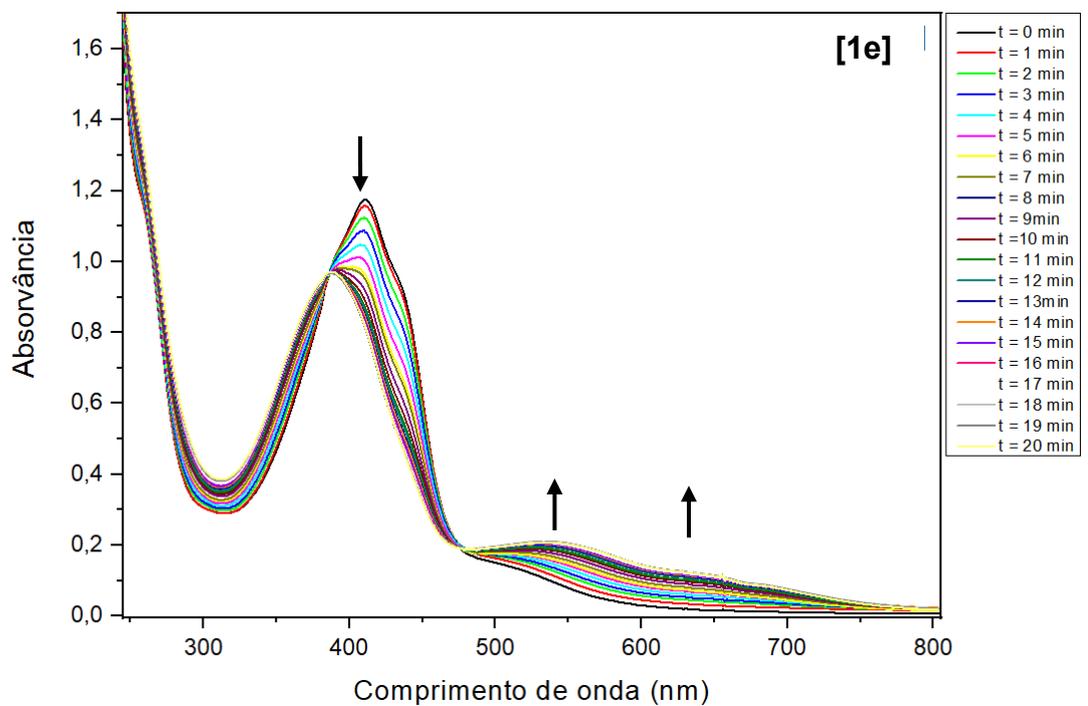
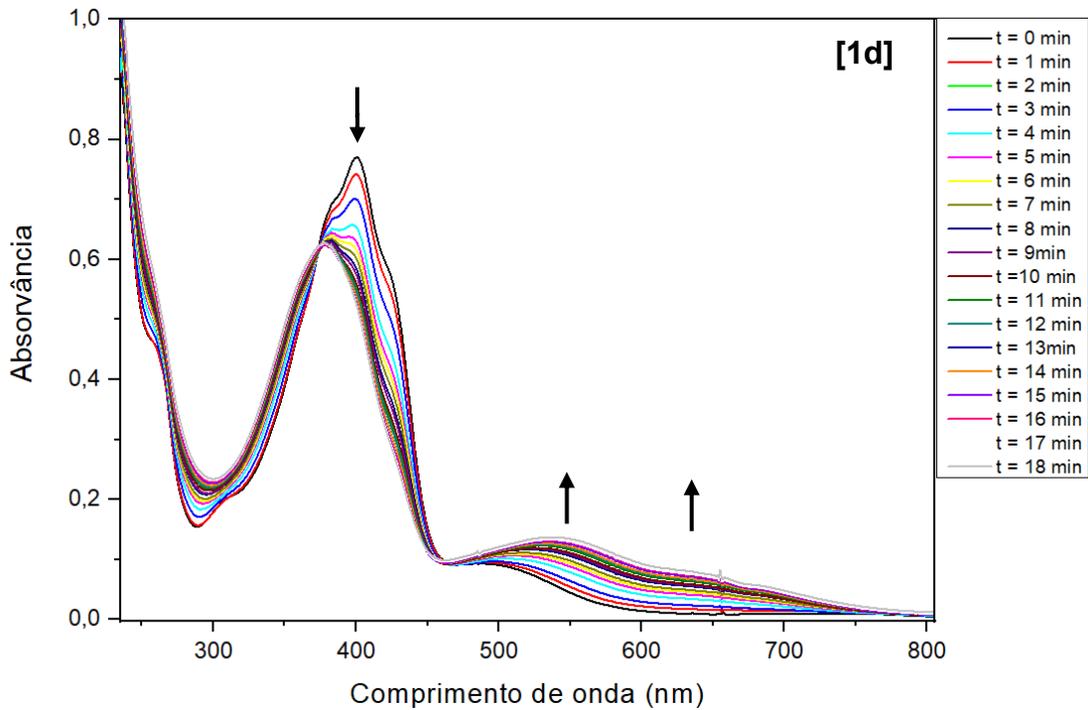
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 35. Variação no espectro eletrônico dos complexos [1b-1c] durante irradiação utilizando LED azul 450-490  $\pm$  10 nm no intervalo de 15 e 14 min. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos [1b], [1c], em acetonitrila. Concentração de  $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 36. Variação no espectro eletrônico dos complexos [1d-1e] durante irradiação utilizando LED azul 450-490  $\pm$  10 nm no intervalo de 18 e 20 min. Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos [1d], [1e], em acetonitrila e para [1e] em cloreto de metileno. Concentração de  $3 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



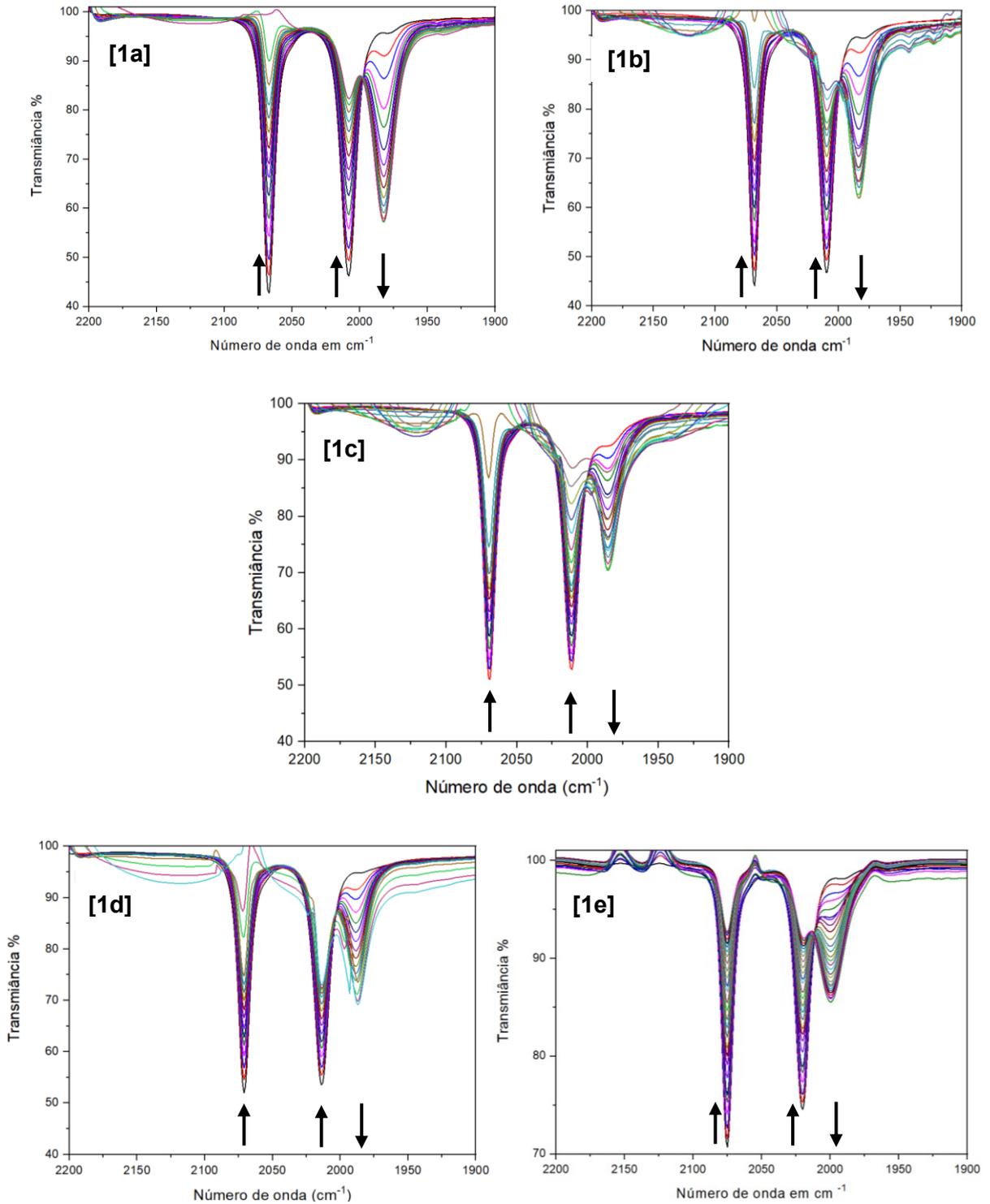
Fonte: elaborado pelo autor

De acordo os dados apresentados acima podemos analisar o acompanhamento da irradiação para a fotoliberação utilizando o LED azul, levam a uma variação na MLCT para regiões de menor comprimento de onda, tal observação é compatível coma saída de um CO da esfera de coordenação. Além disso, a banda referente a transição d-d tem um aumento na sua intensidade além de um deslocamento batocrômico ao longo da irradiação, essa variação é compatível com a saída do CO que diminuiria a energia da transição *d-d*, visto que este é um ligante de campo forte além de tornar a transição mais permitida uma vez que ocorre a diminuição da simetria do sistema. Todos esses dados corroboram com o fato de que a incidência na região do azul leva a um enfraquecimento da ligação M-CO levando a dissociação do ligante carbonilo.

#### **5.4.2 Exposição dos compostos organometálicos ao led azul acompanhado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os ensaios de fotoliberação também foram realizados a partir de análises de FTIR em solução dos do tipo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  nos quais foram observadas bandas na região de 1995 a 2070  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de FTIR dos complexos expostos a irradiação com LED azul estão na Figura 37.

Figura 37. Espectros de FTIR dos complexos [1a-1d] em acetonitrila e [1e] em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> com foco na região entre 2200 e 1900 cm<sup>-1</sup> durante irradiação com LED azul.



Fonte: elaborado pelo autor

O comprimento de onda de 490 nm foi escolhido para fotoliberação, visto que os comprimentos de onda máximos experimentais e calculados para esses compostos aparecem nesta faixa.

Para todos os complexos analisados, observa-se um perfil semelhante onde as duas bandas referentes ao complexo de partida vão diminuindo em intensidade enquanto uma banda de menor frequência surge ao longo da irradiação. Essa observação é compatível com a saída de um ligante carbonilo da esfera de coordenação e formação de um complexo monocarbonil.

Trabalhos publicados por Berends et al., 2012 com complexos de manganês(I)  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{tpm})](\text{PF}_6)$  após ao processo da fotólise ocorre à formação do ponto isobéstico, sendo atribuído aos intermediários carbonílicos, os quais exibem novas bandas de estiramento de CO entre 1850 e 1875  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 12. Valores de frequência de estiramento da ligação CO em  $\text{cm}^{-1}$  observados a partir das análises de FTIR (sólido/solução) dos complexos [1a-1e] e do produto da fotólise

Complexo	Dados exp. (Sólido)	Dados exp.(Solução)	Dados exp.fot.(Solução)
[1a]	2003 – 2063	2008 – 2066	1982
[1b]	1995 – 2059	2009 – 2067	1983
[1c]	1998 – 2061	2011 – 2069	1986
[1d]	2030 – 2074	2014 – 2075	1987
[1e]	2030 – 2073	2020 – 2075	2000

\*Exp= Dado experimental; Exp.fot. = Dado experimental da fotoliberação

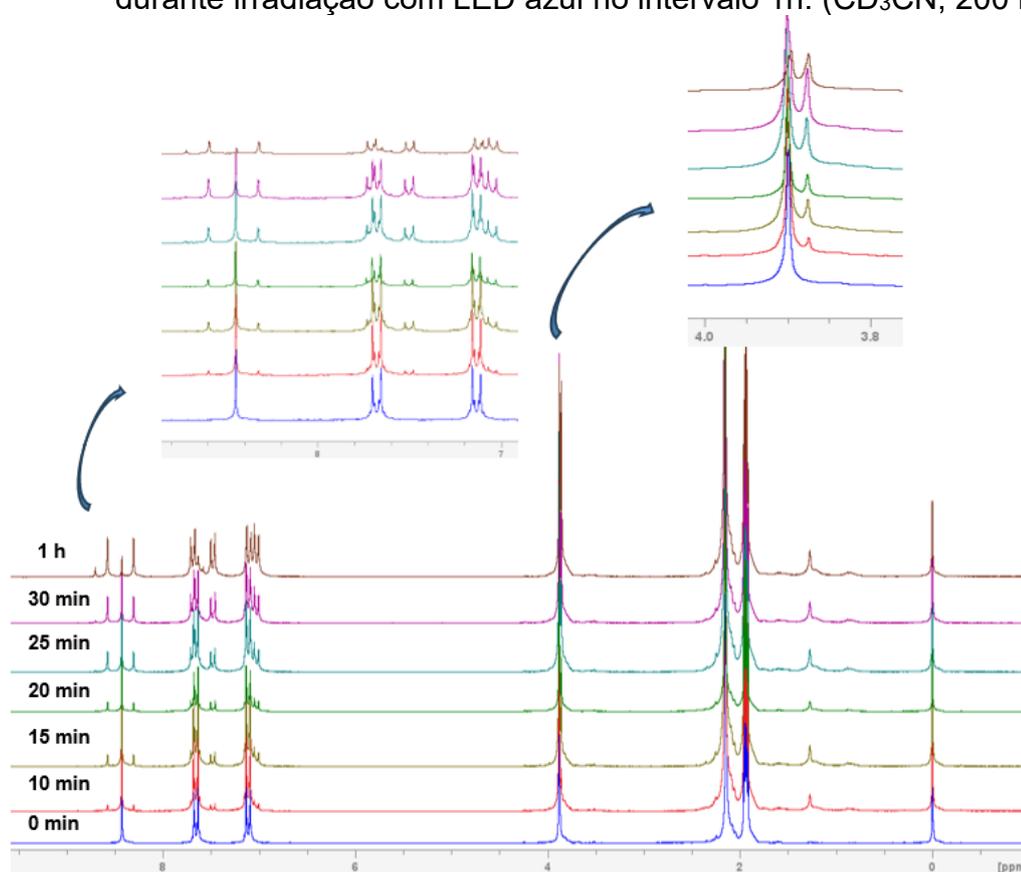
Fonte: elaborado pelo autor

Com base na Tabela 12 tem-se como acompanhar os valores de estiramentos observados para o produto da fotólise. O surgimento de uma nova banda em menor frequência de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{O}$  indica a formação de um possível solvente complexo, onde o sítio vago liberado pela saída do CO é substituído por um solvente, neste caso a acetonitrila.

### 5.4.3 Exposição dos compostos organometálicos ao LED azul acompanhado por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Visando entender melhor o mecanismo de liberação do monóxido de carbono dos complexos  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{R-DAB}$  realizou-se o acompanhamento por RMN de  $^1\text{H}$  da reatividade do complexo [1a], utilizado como modelo, quando exposto ao LED azul, no intervalo de zero a uma hora, conforme demonstrado na Figura 38.

Figura 38. Acompanhamento por RMN de  $^1\text{H}$  da reatividade do complexo [1a] durante irradiação com LED azul no intervalo 1h. ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 200 MHz).



Fonte: elaborado pelo autor

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o complexo [1a] em  $\text{CD}_3\text{CN}$  com o LED azul foram monitorados em função do tempo. O espectro inicial apresenta um simpleto (s) em 8,44 ppm, dois dupletos (d) em 7,70 e 7,11 ppm dos hidrogênios aromáticos e um simpleto em 3,89 ppm dos hidrogênios da metoxila,

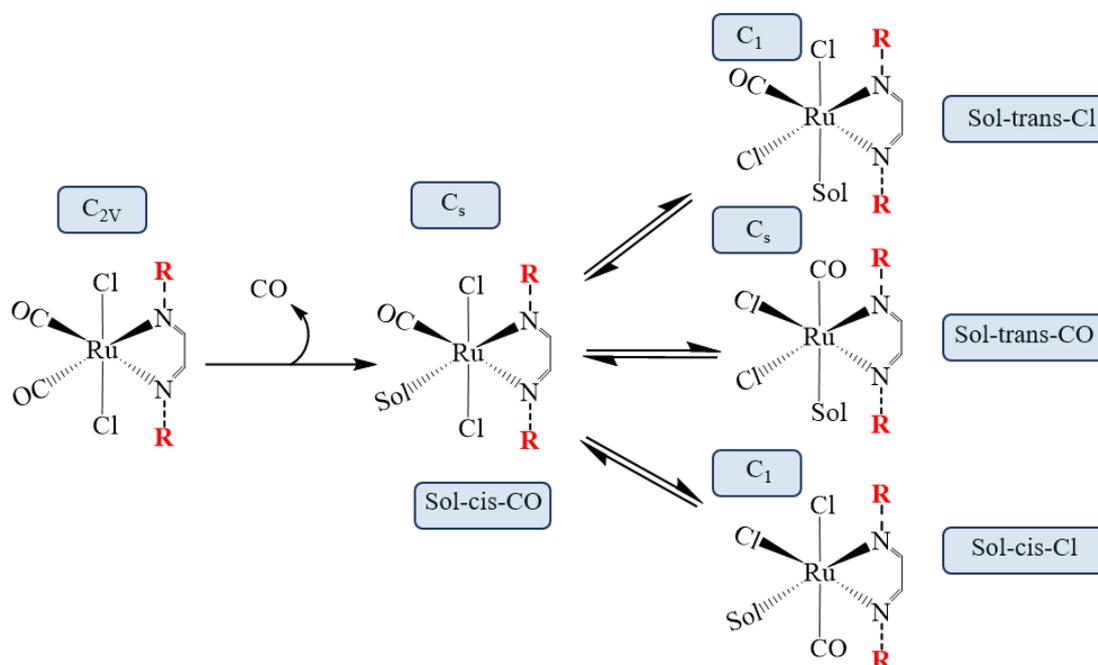
Após a exposição do complexo por 10 min ao LED observa-se novos sinais surgindo no espectro, um simpleto em 8,59 e outro em 8,31 ppm de intensidade iguais e outros dois dupletos surgem na região dos aromáticos, sobrepondo com

dupletos do complexo de partida, mais um simpleto surge em 3,85 do lado do sinal referente aos hidrogênios da metoxila. Também observa-se o surgimento de um sinal próximo de 1,3 ppm que pode ser atribuído a acetonitrila coordenada (ESKELINEN et al., 2000).

Como pode-se observar no espectro que à medida que o complexo [1a] é submetido a irradiação do LED azul, os novos sinais aumentam proporcional ao tempo de exposição e os sinais do complexo de partida diminuem. Esses dados estão em conformidade com os resultados obtidos por UV-vis e IR sendo uma possível evidência de novos compostos formados, surgindo uma espécie monocarbonil. Porém a saída de um CO para entrada de um solvente na esfera de coordenação poderia levar a formação de diferentes isômeros. Os dados de RMN, onde-se nota o surgimento de dois sinais de mesma intensidade referente aos sinais do CH imínico indicam a formação de uma espécie onde esses hidrogênios estão em ambientes químicos não equivalentes, diferentemente do que era observado para o espectro precursor, onde apenas um sinal para o CH imínico era observado. Tal evidência indica a formação de uma espécie com menor simetria em relação ao complexo de partida.

Para um melhor entendimento do sistema, a Figura 39 mostra uma proposta do mecanismo de fotoliberação com a representação dos possíveis isômeros formados no meio reacional.

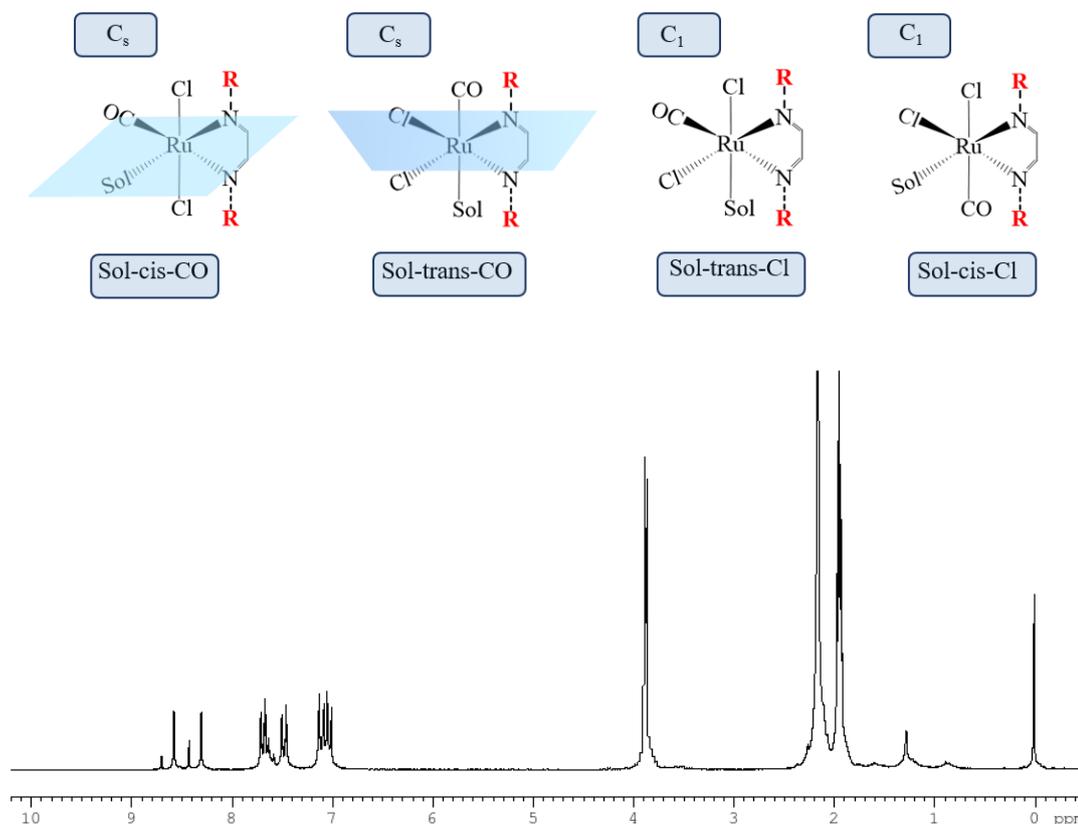
Figura 39. Mecanismos de fotoliberação de CO proposto para os compostos sintetizados neste trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor

Conforme a proposta de mecanismo decorrente do processo da fotólise, temos a saída de um ligante do CO pela incidência da radiação em 490 nm. Nessa proposta existe a possibilidade de formar quatro isômeros sendo eles: solvente *cis* a CO (Sol-*cis*-CO) que seria o isômero formado logo após a saída de um ligante CO e coordenação de um solvente no sítio vago. Os demais isômeros formados seriam um rearranjo estrutural que poderia ocorrer levando as seguintes espécies: solvente *trans* a cloreto (Sol-*trans*-Cl) com CO cis a Cl; solvente *trans* a CO (Sol-*trans*-CO) com os cloretos mutuamente em posição cis e solvente *cis* a cloreto (Sol-*cis*-Cl) com um dos cloretos *cis* ao CO.

Figura 40. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  após a exposição do complexo [1a] por 1 h ao LED azul em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



Fonte: elaborado pelo autor

O espectro do produto da fotoliberação revela que o produto formado majoritariamente, apresenta uma quebra na simetria indicada pelos sinais dos hidrogênios imínicos que aparecem com deslocamentos químicos distintos evidenciando que estes estão em ambientes químicos não equivalentes, o que supostamente não levaria a formação do isômero Sol-trans-CO, visto que os hidrogênios imínicos estariam *trans* a cloretos, para esse isômero o sinal mais característico seria o singlete mais desblindado. Descarta-se também a formação do isômero sol-cis-CO visto que esta espécie também apresenta um plano de simetria e não levaria ao desdobramento dos sinais. Restam agora dois isômeros possíveis para essa reação fotoquímica: sol-*trans*-Cl e sol-*cis*-Cl.

Embora não se tenha isolado o produto majoritário da fotoliberação no presente trabalho, realizou-se cálculos de DFT dos possíveis produtos gerados da fotólise, com o intuito de ajudar a elucidar a espécie majoritária formada durante esse processo, além de compreender o mecanismo dessa reação.

A Tabela 13 relaciona os dados de estiramentos de CO obtidos por IR em solução através dos ensaios da fotoliberação com os resultados calculados para os possíveis isômeros do produto. Com base nos resultados experimentais e teóricos apresentados, tem-se que o isômero Sol-cis-Cl se aproxima dos estiramentos obtidos experimentalmente indicando que este deve ser o isômero formado majoritariamente.

Tabela 13. Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) na região do infravermelho dos produtos da fotólise dos complexos [1a] a [1e] e dos possíveis isômeros simulados.

Complexo	Dados exp.fot. (Solução)	Sol-cis-CO	Sol-trans-CO	Sol-trans-Cl	Sol-cis-Cl
[1a]	1982	2006	2007	2009	1993
[1b]	1983	2013	2011	2015	1989
[1c]	1986	2014	2013	2018	1994
[1d]	1987	2020	2017	2020	1999
[1e]	2000	2019	2016	2020	1998

\* Exp.fot. = Dado experimental da fotoliberação

Fonte: elaborado pelo autor

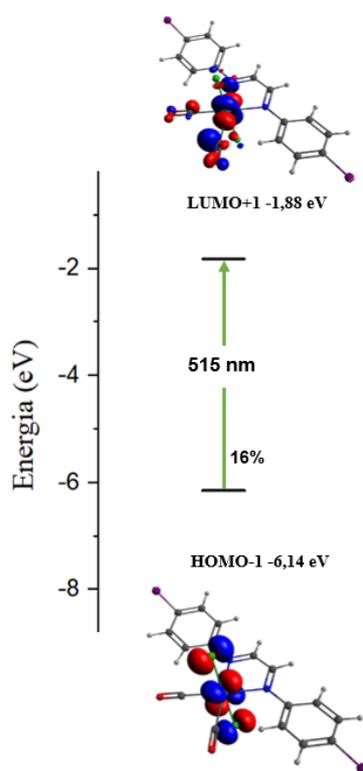
Observa-se que com os dados da Tabela 13 é possível observar que o isômero sol-*trans*-Cl apresenta maiores valores de estiramento CO, isto se deve ao fato do ligante carbonilo estar em posição *trans* a um dos nitrogênios do ligante DAB que também é um  $\pi$  receptor. Este ligante deixa o metal mais deficiente em elétrons e por consequência enfraquece a retroligação Ru-CO fortalecendo a ligação CO. Em contrapartida, o isômero CO, proposto como sendo o produto majoritário formado, apresenta CO *trans* a cloreto, este ligante é um  $\sigma$  e  $\pi$  doador e, portanto, deixa o metal mais rico em densidade eletrônica fortalecendo a Ru-CO e enfraquecendo a ligação CO. Os dados de IR calculados são mostrados no Apêndice E.

## 6 ENSAIOS PRELIMINARES DA FOTOLIBERAÇÃO DE CO A PARTIR DA IRRADIAÇÃO COM LED VERDE

Os estudos de DFT auxiliaram fortemente na elucidação dos processos os quais podem influenciar diretamente a liberação de CO. O complexo [1e] que

apresenta substituinte com caráter retirador, apesar de demonstrar propriedades similares encontradas nos demais complexos, revelaram transições em comprimentos de onda maiores o que nos instigou a estudar a possível fotoliberação de CO para esse complexo utilizando LED verde. Na Figura 41 podemos observar, uma transição de baixa probabilidade em torno do que seria do orbital HOMO-1 para o LUMO+1 esta transição que apresenta contribuições centralizadas nos orbitais do CO e Ru-Cl conforme ilustrado abaixo.

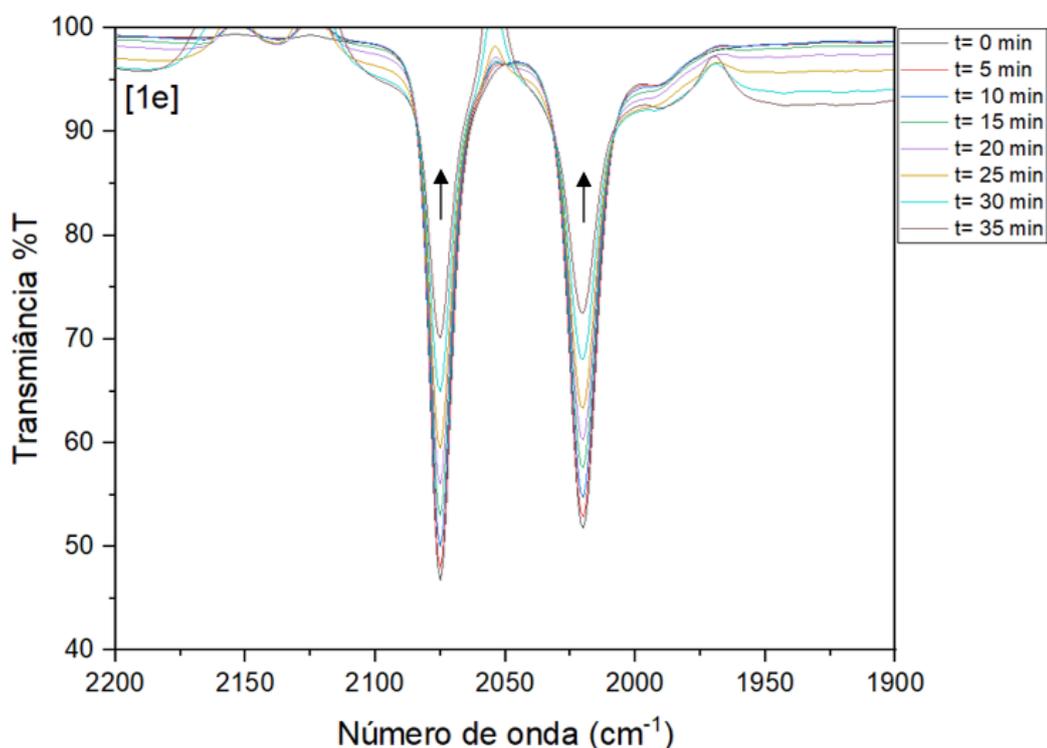
Figura 41. Os orbitais moleculares envolvidos nas transições da banda de menor probabilidade para o complexo [1e].



Fonte: elaborado pelo autor

Segundo os dados apresentados acima para a transição de menor probabilidade em um comprimento de onda maior e de menor energia poderia existir e se houvesse essa transição, seria capaz de favorecer a liberação de CO. Na Figura 42 é apresentado o espectro de IR executado com o complexo [1e] na presença do LED verde. Sendo assim, foram realizadas análises de FTIR em solução do complexo [1e] na presença do LED verde.

Figura 42. Variação do espectro de IR do complexo [1e] em cloreto de metileno, com foco na região entre 2200 e 1900  $\text{cm}^{-1}$  durante irradiação com LED verde.



Fonte: elaborado pelo autor

Os espectros de IR para o complexo [1e] na presença do LED verde demonstram mudanças características de saída de CO. Os estiramentos encontrados em 2020 – 2075 pertencente ao ligante CO diminuíram gradualmente com o aumento do tempo de exposição ao LED verde. O intervalo de exposição do complexo ao LED verde foi maior comparado com o LED azul, presumindo que a probabilidade da transição é menor e por consequência necessita de um maior tempo de exposição. Outro dado importante é que não houve o surgimento de outras bandas ao longo da fotólise, indicando que na presença do LED verde o composto libera os dois ligantes carbonilo.

Uma proposta para justificar a saída de dois ligantes carbonilo na presença de um LED de menor energia pode ser feita com base no fato de a irradiação em uma faixa de maior energia pode fazer com que transições de menor energia ocorram competindo com a transição de interesse. Entretanto, com LED de energia menor, tais transições não ocorreriam e os fótons seriam dedicados a transição que

levaria a dissociação do CO. Contudo, estudos adicionais precisam ser realizados para melhor compreensão do sistema.

## 7 CONCLUSÃO

Foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectrométricas cinco ligantes DAB [a-e], [sendo que os ligantes [a] e [b] apresentaram bons rendimentos e grau de pureza enquanto do ligante [c] foi obtido com mistura de anilina, métodos foram usados para tentar purificar, porém, sem muito resultado e os ligantes [d] e [e] foram obtidos puros, porém com baixo rendimento.

Foram sintetizados cinco complexos carbonilo de Ru(II) inéditos. Os complexos foram caracterizados por técnicas espectrométricas e métodos computacionais foram utilizados para ajudar na elucidação das propriedades estruturais e eletrônicas destes complexos. As bandas absorções características do grupo CO no IR possibilitaram a atribuição da disposição do ligantes carbonilo na estrutura.

Os cristais dos compostos [1a], [1b], [1d] e [1e] foram analisados via difração de raios X, e os dados obtidos confirmam as estruturas propostas por RMN de  $^1\text{H}$  e FTIR, onde os cloretos estão dispostos em posição *trans* e os ligantes carbonilo em *cis*, um em relação ao outro.

Os cálculos DFT associados às técnicas de FTIR e UV-Vis permitiram um melhor entendimento das propriedades eletrônicas dos complexos sintetizados bem como evidenciaram a influência dos substituintes R na composição e energia dos orbitais. Tais dados são extremamente interessantes pois mostram que a classe de ligantes DAB permite, a partir da variação dos seus substituintes, uma modulação do comprimento de onda da fotoliberação. Outro ponto importante é que esses complexos mostram uma certa estabilidade em solventes coordenantes e não coordenantes.

Na fotoliberação de CO, observou que a região fotoativa é dentro do visível com comprimento de onda na região do azul. Na fotoliberação de CO, observou que os compostos apresentaram uma variação nas taxas de liberação, indicando que os grupos substituintes apresentaram um efeito significativo.

Os dados de estiramentos de CO obtidos por IR em solução e o estudo da reatividade por RMN de  $^1\text{H}$  juntamente com os dados simulados dos possíveis isômeros formados, permitiram propor a estrutura do isômero majoritário formado após a fotoliberação, o que nos dá um indício do mecanismo da reação fotoquímica.

Os resultados dos estudos por DFT e TDDFT auxiliaram o entendimento dos processos da liberação de CO. Essas informações foram de grande valia pois, indicaram uma transição no complexo [1e] em região de comprimentos de onda maiores para possível liberação de CO, o que foi investigado por FTIR em solução, indicando um bom candidato a futuros estudos. Infelizmente ensaios com mioglobina e testes biológicos para investigar toxicidade desses compostos, não foram conduzidos.

Em resumo, os resultados obtidos nesse trabalho nos revelam uma plataforma muito promissora para futuros estudos de aplicação biológica, até mesmo em fototerapia. Tais resultados são promissores especialmente por observarmos que os complexos são capazes de liberar CO em comprimentos de onda maiores, dentro do visível, o que é muito interessante quando se pensa em aplicações medicinais, tendo em vista que radiações de alta energia podem ser prejudiciais ao organismo.

## 8 PERSPECTIVAS

- Realizar estudos eletroquímicos e espectroeletroquímicos para melhor elucidação das espécies formadas.
- Análise mais detalhada sobre os efeitos dos substituintes no ligante  $\alpha$ -diimínico para liberação de CO, via cálculos computacionais e técnicas experimentais.
- Obtenção da estrutura cristalina do composto [1c].
- Realizar estudos de interação com hemoglobina com os compostos sintetizados
- Realizar o acompanhamento da fotoliberação na região do verde a partir de outras técnicas espectroscópicas a fim de elucidar a espécie formada.
- Determinar o rendimento quântico das reações de fotoliberação de CO.
- Ensaios de citotoxicidade e viabilidade celular para investigar atividade biológica dos compostos carbonílicos frente a agentes cancerígenos e infecciosos.

## REFERÊNCIAS

AARNTS, M. P.; STUFKENS, D. J.; VIČEK, A. JR. Photochemical bond hemolysis in a novel series of metal-metal bonded. **Inorganica Chim. Acta**, v. 266, p. 37–46, 1997.

ADACH, W.; BŁASZCZYK, M.; OLAS, B. Carbon monoxide and its donors - Chemical and biological properties. **Chemico-Biological Interactions**, v. 318, p. 108973. 2020.

ALLARDYCE, C. S.; DYSON, P. J. Ruthenium in Medicine: Current Clinical Uses and Future Prospects. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 45, p. 62–69, 1. 2001.

ALVES F.E; SILVA, P. P.; GUERRA, W. METAIS DO GRUPO DA PLATINA. **Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 119, p. 27–33, 2010.

ANDERSON, P. et al. Designed Synthesis of Mononuclear Tris(heteroleptic) Ruthenium Complexes Containing Bidentate Polypyridyl Ligands. **Inorg. Chem**, v. 34, p. 6145–6157, 1995.

ARMAREGO, W. L. F; CHAI, C. L. LIN. **Purification of laboratory chemicals, fifth edition**. 8. ed. Burlington. v. 1. 2005

BACCHI, S. M. et al. Computational studies of cis– and trans–isomer preferences of low-spin  $d^6$   $[M(DABF)_2A_2]^+$  and  $[M(CO)_4A_2]^+$  complexes (M = Co, Rh, Ir; A = anionic ligand): spectator ligand  $\pi$ -backbonding and DFT exchange. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1200, p. 113-235. 2021.

BACK, C. et al. Secondary Coordination Effect on Monobipyridyl Ru(II) Catalysts in Photochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Effective Proton Shuttle of Pendant Brønsted Acid/Base Sites (OH and N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) and Its Mechanistic Investigation. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 18, p. 14151–14164. 2021.

BAGUL, A., et al. Carbon monoxide protects against ischemia-reperfusion injury in an experimental model of controlled nonheartbeating donor kidney. **Transplantation**, v. 85, n. 4, p. 576–581, 2008.

BAIER, D. et al. The Anticancer Ruthenium Compound BOLD-100 Targets Glycolysis and Generates a Metabolic Vulnerability towards Glucose Deprivation. **Pharmaceutics**, v. 14. 2022.

BALDUCCI, G. et al. New Insight into a Deceptively Simple Reaction: The Coordination of bpy to Ru(II)-Carbonyl Precursors - The Central Role of the fac-[Ru(bpy)Cl(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Intermediate and the Chloride Rebound Mechanism. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 26, p. 4296–4311. 2015.

BASHIR, M., et al. An overview of advancement of organoruthenium(II) complexes as prospective anticancer agents. **Coordination Chemistry Reviews**, 2023.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

BERENDS, H. M.; KURZ, P. Investigation of light-triggered carbon monoxide release from two manganese photoCORMs by IR, UV-Vis and EPR spectroscopy. **Inorganica Chimica Acta**, v. 380, n. 1, p. 141–147. 2012.

BIANCALANA, L. et al.  $\alpha$ -Diimines as Versatile, Derivatizable Ligands in Ruthenium(II) p-Cymene Anticancer Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 6669–6685. 2018.

BILSKA-WILKOSZ, A.; GÓRNY, M.; ICIEK, M. Biological and Pharmacological Properties of Carbon Monoxide: A General Overview. **Oxygen**, v. 2, n. 2, p. 130–151. 2022.

BOTOV, S. et al. Synthesis and Performance of Acyloxy-diene-Fe(CO)<sub>3</sub> Complexes with Variable Chain Lengths as Enzyme-Triggered Carbon Monoxide-Releasing Molecules. **Organometallics**, v. 32, n. 13, p. 3587–359. 2013.

BRUNEAU, C.; ACHARD, M. Allylic ruthenium(IV) complexes in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 5–8, p. 525–536. 2012.

BURLA, M. C. et al. SIR2004: An improved tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 38, n. 2, p. 381–388. 2005.

C. CONSTABLE, E. N,N'-Chelating biheteroaromatic ligands; a survey. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 93, n. 2, p. 205–223, 1989.

CARRINGTON, S. J. et al. Differences in the CO photolability of *cis*- and *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(azpy)(CO)<sub>2</sub>] complexes: Effect of metal-to-ligand back-bonding. **Inorganica Chimica Acta**, v. 407, p. 121–125, 2013.

CARROLA, A.; ROMÃO, C. C.; VIEIRA, H. L. A. Carboxyhemoglobin (COHb): Unavoidable Bystander or Protective Player. **Antioxidants**, v. 12, n. 6, p. 1198. 2023.

CHAKRABORTY, I. et al. Synthesis, Structures, and CO Release Capacity of a Family of Water-Soluble PhotoCORMs: Assessment of the Biocompatibility and Their Phototoxicity toward Human Breast Cancer Cells. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 1534–1545. 2017.

CHELUCCI, G. Ruthenium and osmium complexes in CC bond-forming reactions by borrowing hydrogen catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 331, p. 1–36. 2017.

COLTON, R.; FARTHING, R. H. Carbonyl Halides Of The Group VIII Transition Metals V.\* Halocarbonyl Derivatives Of Ruthenium(III) And Ruthenium(II). **J. chem. Soc. ( A )**, v. 88, p. 903–912, 1967.

DUBUIS, E., et al. Continuous inhalation of carbon monoxide attenuates hypoxic pulmonary hypertension development presumably through activation of BKCa channels. **Cardiovascular Research**, v. 65, n. 3, p. 751–761. 2005.

DURANTE, W.; SCHAFER, A. Carbon monoxide and vascular cell function (review). **International Journal of Molecular Medicine**, v. 2, p. 255–262, 1998.

ESKELINEN, E. et al. Light-Induced Decarbonylation, Solvolysis, and Isomerization of Ru(L)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (L = 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine) in Acetonitrile. **Organometallics**, v. 19, n. 2, p. 163–169. 2000.

FANG, J. et al. N-Formylation of Amines with Carbon Dioxide and Hydrogen Catalyzed by Ionic Liquid-Assisted Ru Complexes. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 39, p. 13256–13267. 2021.

FOMENKO, I. S.; ROMASHEV, N. F.; GUSHCHIN, A. L. Advances in the chemistry of redox-active bis(imino)acenaphthenes (BIAN): A case of transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 514, p. 215845. 2024.

FUGANTI, O., et al. Triphosphines-containing ruthenium-acetato complexes: Synthesis, characterization, DFT, mer/fac isomerization and formic acid dehydrogenation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1200, p. 127129. 2020.

GALLATTI, T. F. et al. Heterobimetallic [Ru(II)/Fe(II)] complexes: On the formation of *trans*- and *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppf)(diimines)]. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 24, p. 5447–5452. 2007.

GRAF, N.; LIPPARD, S. J. Redox activation of metal-based prodrugs as a strategy for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**. 2012.

HEINEMANN, S. H. et al. Carbon monoxide – physiology, detection and controlled release. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 28, p. 3644–3660, 2014.

HOMANEN, P. et al. Selective Formation of *cis*(X)- and *trans*(X)-Ru(dmbpy)(CO)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> Complexes (X = Cl, Br, I, SCN) from Monomeric and Dimeric Ru-mono(dmbpy) Carbonyl Complexes (Dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 1999, n. 1, p. 101–106. 1999.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry (2nd ed.)**. 5<sup>a</sup> edição ed. Prentice Hall, 2004. v. 78

IKHILE, M. I.; BALA, M. D.; NYAMORI, V. O. A Greener Method Towards the Synthesis of 1,3-Diarylimidazolium Tetrafluoroborates. **South African Journal of Chemistry**, v. 64, p. 101–104, 2011.

ISMAILOVA, A. et al. **An Overview of the Potential Therapeutic Applications of CO-Releasing Molecules.** *Bioinorganic Chemistry and Applications* Hindawi Limited. 2018.

JAOUEN, G. **Bioorganometallics: Biomolecules, Labeling, Medicine.** Wiley-VCH, 2005.

JIMENEZ, J. et al. A Luminescent Manganese PhotoCORM for CO Delivery to Cellular Targets under the Control of Visible Light. *Inorganic Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 1766–1773. 2018.

JING, W. et al. Surface and Interface Coordination Chemistry Learned from Model Heterogeneous Metal Nanocatalysts: From Atomically Dispersed Catalysts to Atomically Precise Clusters. *Chemical Reviews*, v. 123, n. 9, p. 5948–6002. 2023.

KARATI, D. et al. Revolutionizing anticancer treatment: Ruthenium-based nanoplateforms pave new paths. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 519, p. 216118. 2024.

KUBEIL, M. et al. Studies of Carbon Monoxide Release from Ruthenium(II) Bipyridine Carbonyl Complexes upon UV-Light Exposure. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 10, p. 5941–5952. 2017.

LEDESMA-OLVERA, L. G.; AGACINO-VALDÉS, E.; GÓMEZ-BALDERAS, R. Stability constants of Cu(II)-piroxicam complexes in solution: a DFT study. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 135, n. 10. 2016.

LING, K. et al. Carbon Monoxide and Its Controlled Release: Therapeutic Application, Detection, and Development of Carbon Monoxide Releasing Molecules (CORMs). *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 61, n. 7, p. 2611–2635, 12 abr. 2018.

MANSOUR, A. M. et al. Ruthenium(II) carbon monoxide releasing molecules: Structural perspective, antimicrobial and anti-inflammatory properties. *Biochemical Pharmacology*, v. 199, p. 114-991. 2022.

MAO, Q. et al. Sensitive quantification of carbon monoxide in vivo reveals a protective role of circulating hemoglobin in CO intoxication. *Communications Biology*, v. 4, n. 1, 1 dez. 2021.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 18, p. 6378–6396, 2009.

MCRAE, K. E. et al. Inhaled carbon monoxide increases vasodilation in the microvascular circulation. *Microvascular Research*, v. 123, p. 92–98, maio 2019.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química inorgânica.** 5º ed. ed. São Paulo: 547, 2014.

MORENO, M. et al. Reactions of  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  with aromatic nitrogen donor ligands in alcoholic media. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 51–69. 2006.

MOTTERLINI, R. et al. Carbon Monoxide-Releasing Molecules. **Circulation Research**, v. 90, n. 2. 2002.

MOTTERLINI, R.; OTTERBEIN, L. E. The therapeutic potential of carbon monoxide. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 9, n. 9, p. 728–743, 2010.

MUKHERJEE, A. et al. Ruthenium complexes of 1,4-diazabutadiene ligands with a cis- $\text{RuCl}_2$  moiety for catalytic acceptorless dehydrogenation of alcohols: DFT evidence of chemically non-innocent ligand participation. **RSC Advances**, v. 13, n. 36, p. 25660–25672, 2023.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Wiley, 2008.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78. 2012.

NOBRE, L. S. et al. Antimicrobial Action of Carbon Monoxide-Releasing Compounds. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 51, n. 12, p. 4303–4307. 2007.

NOYORI, R. et al. Metal-ligand bifunctional catalysis for asymmetric hydrogenation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences Royal Society*. 2005.

PANKOV, R. O. et al. Synthesis and comparative study of  $(\text{NHCF})\text{PdCl}_2\text{Py}$  and  $(\text{NHCF})\text{Ni}(\text{Cp})\text{Cl}$  complexes: investigation of the electronic properties of NHC ligands and complex characteristics. **Dalton Transactions**, 2024.

PAQUI, M. S. S. et al. Spectroscopical and Molecular Studies of Four Manganese(I) PhotoCORMs with Bioinspired Ligands Containing Non-Coordinated Phenol Groups. **Molecules**, v. 28, n. 8. 2023.

PAULO COSTA; et al. **Ácidos e Bases em Química Orgânica**. Bookman ed. Porto Alegre. v. 1, 2005.

PAVIA, D. L., et al. **Introduction to spectroscopy**. 2015.

PFENNIG, B. W. **Pfennig - Principles inorganic chemistry**. Wiley & Sons ed. Savannah. v. 2<sup>a</sup> edição. 2022.

PIANTADOSI, C. A. Biological chemistry of carbon monoxide. **Antioxidants & redox signaling**, v. 4, n. 2, p. 259–70. 2002.

PIERRI, A. E. et al. A luminescent and biocompatible PhotoCORM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 44, p. 18197–18200. 2012.

PINTO, M. N.; MASCHARAK, P. K. Light-assisted and remote delivery of carbon monoxide to malignant cells and tissues: Photochemotherapy in the spotlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 42, p. 100341. 2020.

PRAGTI; KUNDU, B. K.; MUKHOPADHYAY, S. Target based chemotherapeutic advancement of ruthenium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 448, p. 214169. 2021.

REEK, J. N. H. et al. Transition Metal Catalysis Controlled by Hydrogen Bonding in the Second Coordination Sphere. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 14, p. 12308–12369. 2022.

RICCI GIOVANNI (IT) et al. Bis-Imine Complex Of Lanthanides, Catalytic System Comprising Said Bis-Imine Complex And Process For The (Co)Polymerization Of Conjugated Dienes. 2013.

RIMMER, R. D.; RICHTER, H.; FORD, P. C. A photochemical precursor for carbon monoxide release in aerated aqueous media. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 3, p. 1180–5. 2010.

ROMANSKI, S. et al. Acyloxybutadiene Iron Tricarbonyl Complexes as Enzyme-Triggered CO-Releasing Molecules (ET-CORMs). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 10, p. 2392–2396. 2011.

ROMÃO, C. C. et al. Developing drug molecules for therapy with carbon monoxide. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 9, p. 3571–3583. 2012.

ROY, A. S. Versatile Electronic and Structural Properties of Ruthenium-Mediated 1,4-Diaza-1,3-butadiene Ligands: A Review. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 50, n. 6, p. 415–426. 2024.

RYTER, S. W. Heme Oxygenase-1: An Anti-Inflammatory Effector in Cardiovascular, Lung, and Related Metabolic Disorders. **Antioxidants**, v. 11, n. 3, p. 555. 2022.

RYTER, S. W. ; TYRRELL, R. M. The heme synthesis and degradation pathways: role in oxidant sensitivity. Properties. **Free Radical Biology & Medicine**, p. 289–309, 2000.

SAMMON, C. ; YARWOOD, J. ; EVERALL, N. A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols. **Polymer**, v. 41, p. 2521–2534, 2000.

SARABI, M. M. et al. Bilirubin and Epigenetic Modifications in Metabolic and Immunometabolic Disorders. **Endocrine, Metabolic & Immune Disorders - Drug Targets**, v. 22, n. 12, p. 1178–1190. 2022.

SAVIOLI, G. et al. Carbon Monoxide Poisoning: From Occupational Health to Emergency Medicine. **Journal of Clinical Medicine**, v. 13, n. 9, p. 2466. 2024.

SCHATZSCHNEIDER, U.; SCHATZSCHNEIDER, U. Novel lead structures and activation mechanisms for CO-releasing molecules (CORMs) LINKED ARTICLES. 2014.

SEDDON, K. (1985). Ruthenium. Coordination Chemistry Reviews. **Elsevier Science**, v. 67, p. 171–242, 1985.

SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 71, p. 3–8. 2015.

SHIMAZAKI, Y. ; YAMAUCHI, O. REVIEW Group-10 Metal Complexes of Biological Molecules and Related Ligands: Structural and Functional Properties. **Chemistry & Biodiversity**, p. 1635–1658, 2012.

SHRIVER. **Inorganic Chemistry 3 Ed.** 3<sup>a</sup> Edição ed. London: 2006.

SITNIKOV, N. S. et al. Design, Synthese und funktionelle Evaluierung von CO-freisetzenden Molekülen, die durch Penicillin-G-Amidase als Modellprotease aktiviert werden. **Angewandte Chemie**, v. 127, n. 42, p. 12489–12493. 2015.

STAMELLOU, E. et al. Different design of enzyme-triggered CO-releasing molecules (ET-CORMs) reveals quantitative differences in biological activities in terms of toxicity and inflammation. **Redox Biology**, v. 2, p. 739–748, 2014.

TATIKONDA, R.; HAUKKA, M. Ruthenium(II) carbonyl compounds with the 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine ligand. **Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications**, v. 73, n. 4, p. 556–559. 2017.

TAY, M. G. et al. The formation of dinuclear trichloro-bridged and mononuclear ruthenium complexes from the reactions of dichlorotris(p-tolylphosphine) ruthenium(II) with diazabutadiene ligands. **Transition Metal Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 293–301. 2019.

TEIXEIRA, F.; MELO, A.; CORDEIRO, M. N. D. S. Calibration sets and the accuracy of vibrational scaling factors: A case study with the X3LYP hybrid functional. **Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 11. 2010.

THOM, S. R. Carbon Monoxide Transport and Actions in Blood and Tissues. Em: **Comprehensive Physiology**. Wiley, p. 421–446. 2011.

THOMAS, N. C. Substituted ruthenium carbonyl halides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 70, p. 121–156. 1986.

TOM DIECK, H. Ruthenium Complexes with Diazadienes. Part II\* Syntheses and N.M.R. Spectroscopic Characterization of  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{diazadiene})]_2$  § Complexes. **Kollvitz Transition Met. Chem**, v. 7, p. 154–157, 1982.

TOM DIECK, H. et al. Ruthenium complexes with diazadienes, Part V(1). Cis-Dicarbonyl-1,4-diaza-1,3-diene-trans-diiodoruthenium Complexes; synthesis, properties and the crystal structure of  $[(\text{DAD})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2] \cdot \text{DAD}$  (DAD=p-tolyl-N=CMe-CMe=N-p-tolyl). **Transition Met. Chem.** 1986.

VAN KOTEN, G; VRIEZE, K. 1,4-Diaza-1,3-butadiene ( $\alpha$ -Diimine) Ligands: Their Coordination Modes and the Reactivity of Their Metal Complexes. In **Advances in Organometallic Chemistry**, p. 151–239, 1982.

WANG, D. et al. A click-and-release approach to CO prodrugs. **Chemical Communications**, v. 50, n. 100, p. 15890–15893. 2014.

WAREHAM, L. K.; POOLE, R. K.; TINAJERO-TREJO, M. CO-releasing metal carbonyl compounds as antimicrobial agents in the post-antibiotic era. **Journal of Biological Chemistry**, v. 290, n. 31, p. 18999–19007. 2015.

WEAVER, L. K. Carbon monoxide poisoning can act as a stress test to reveal underlying coronary artery disease: case report. **Undersea and Hyperbaric Medicine**, p. 151–169. 2020.

WEISS, A. et al. In vivo anti-tumor activity of the organometallic ruthenium(II)-arene complex  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$  (RAPTA-C) in human ovarian and colorectal carcinomas. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 12, p. 4742–4748, 2014.

WEISS, V. C. et al. Luminescent PhotoCORMs: Enabling/Disabling CO Delivery upon Blue Light Irradiation. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 13078–13090. 2020.

WEISSLEDER, R. A. Uma visão mais clara para imagens in vivo. **Nature Biotechnology**, v. 19, p. 316–317, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants**. 2010.

WRIGHT, M. A.; WRIGHT, J. A. PhotoCORMs: CO release moves into the visible. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 16, p. 6801–6811, 2016.

ZHOU, X. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties of Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes with Functionalized Diimine Ligands. **Crystallography Reports**, v. 66, n. 3, p. 400–407. 2021.

ZHOU, Y. et al. Harnessing carbon monoxide-releasing platforms for cancer therapy. **Biomaterials**, v. 255, p. 120193. 2020.

## APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ISÔMEROS SIMULADOS.

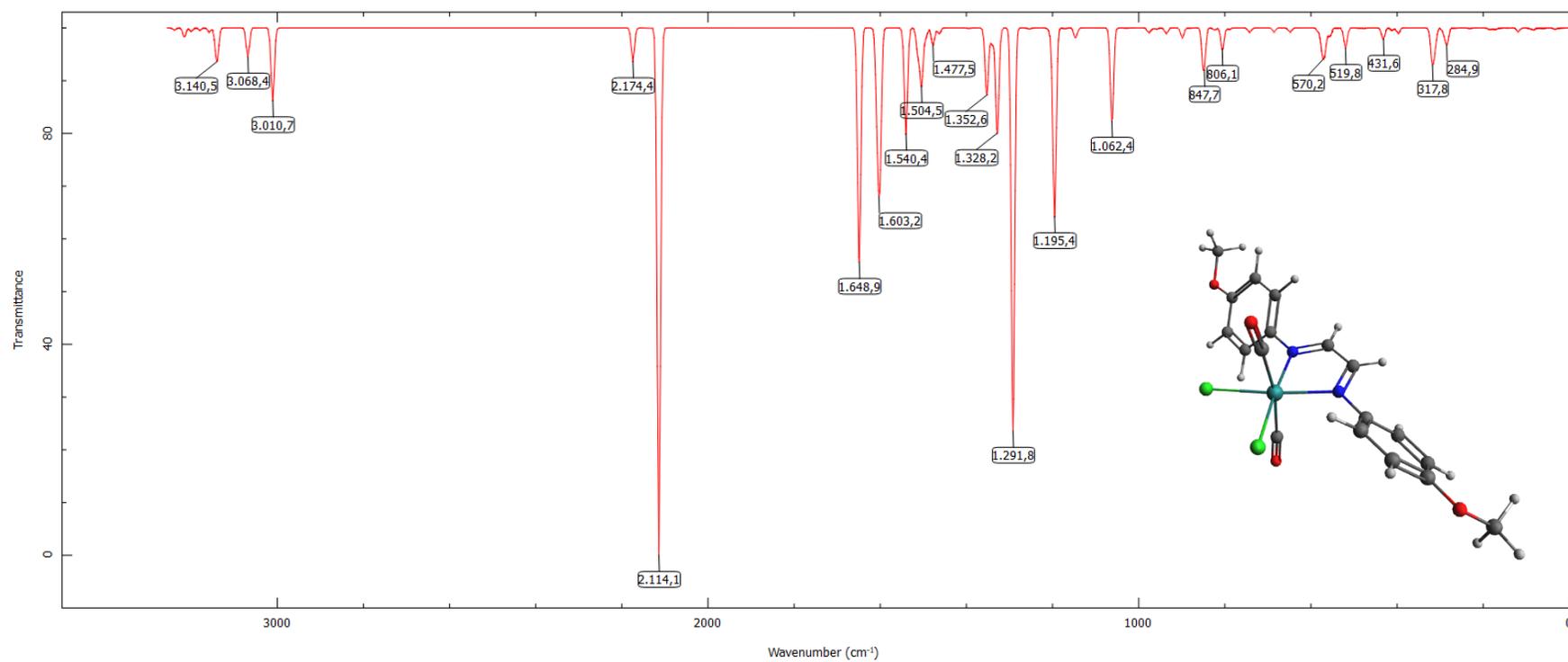
*trans* – COFigura 43. Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *trans*-CO [1a].

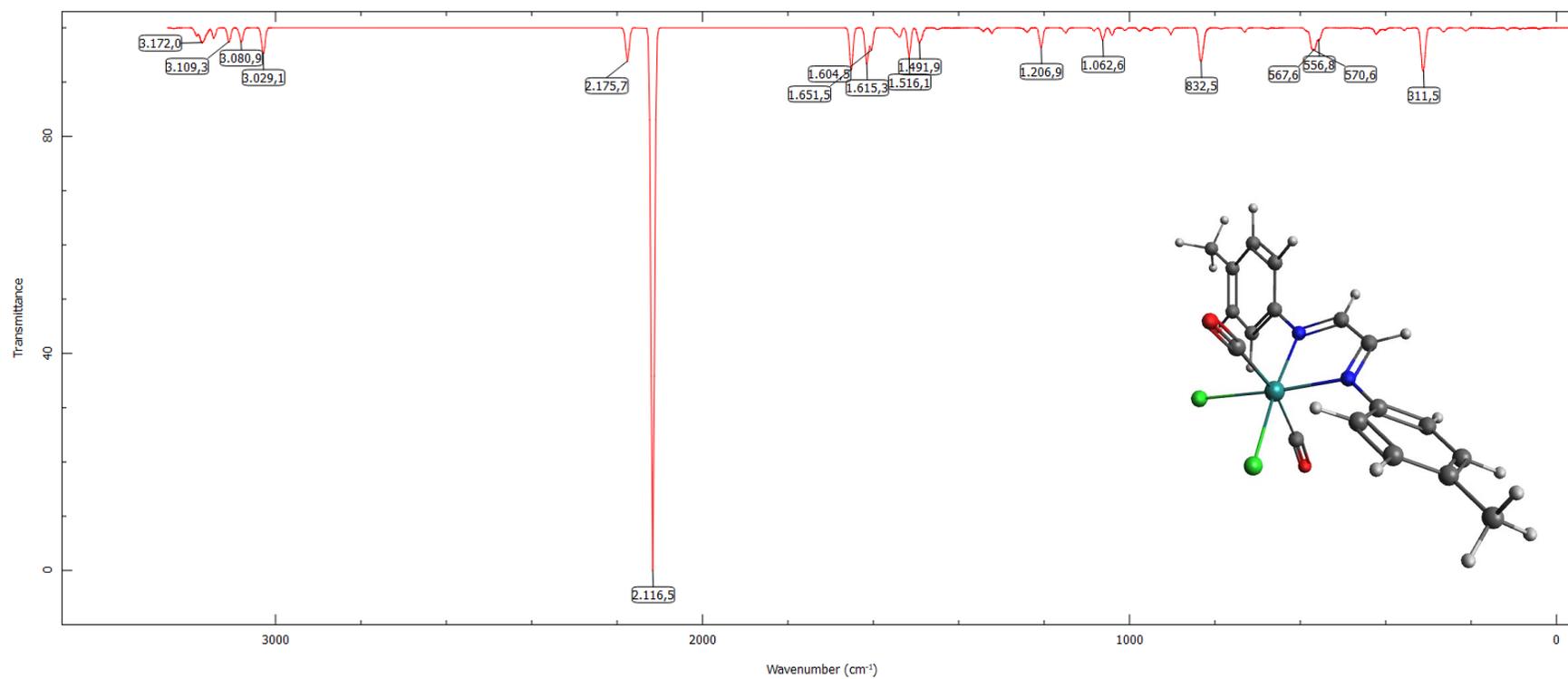
Figura 44 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *trans*-CO [1b].

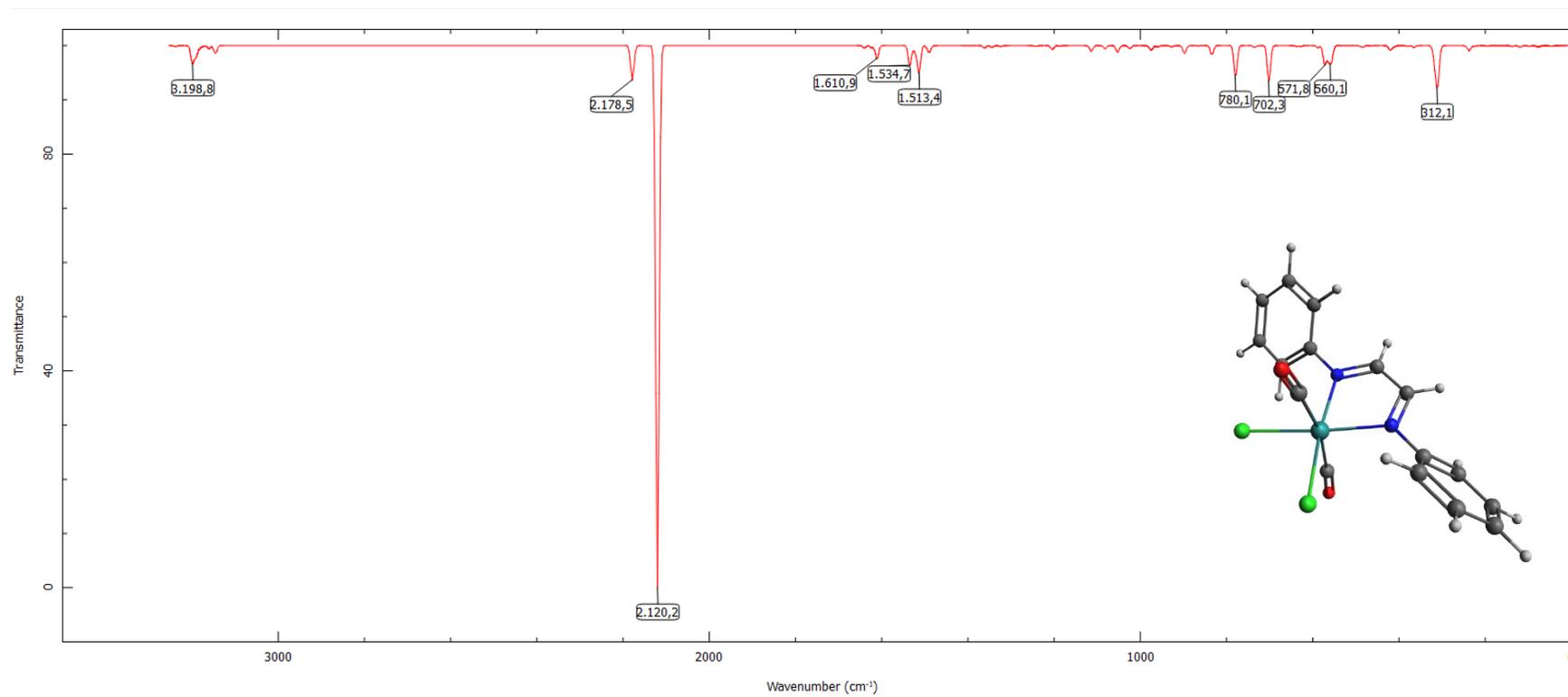
Figura 45 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *trans*-CO [1c].

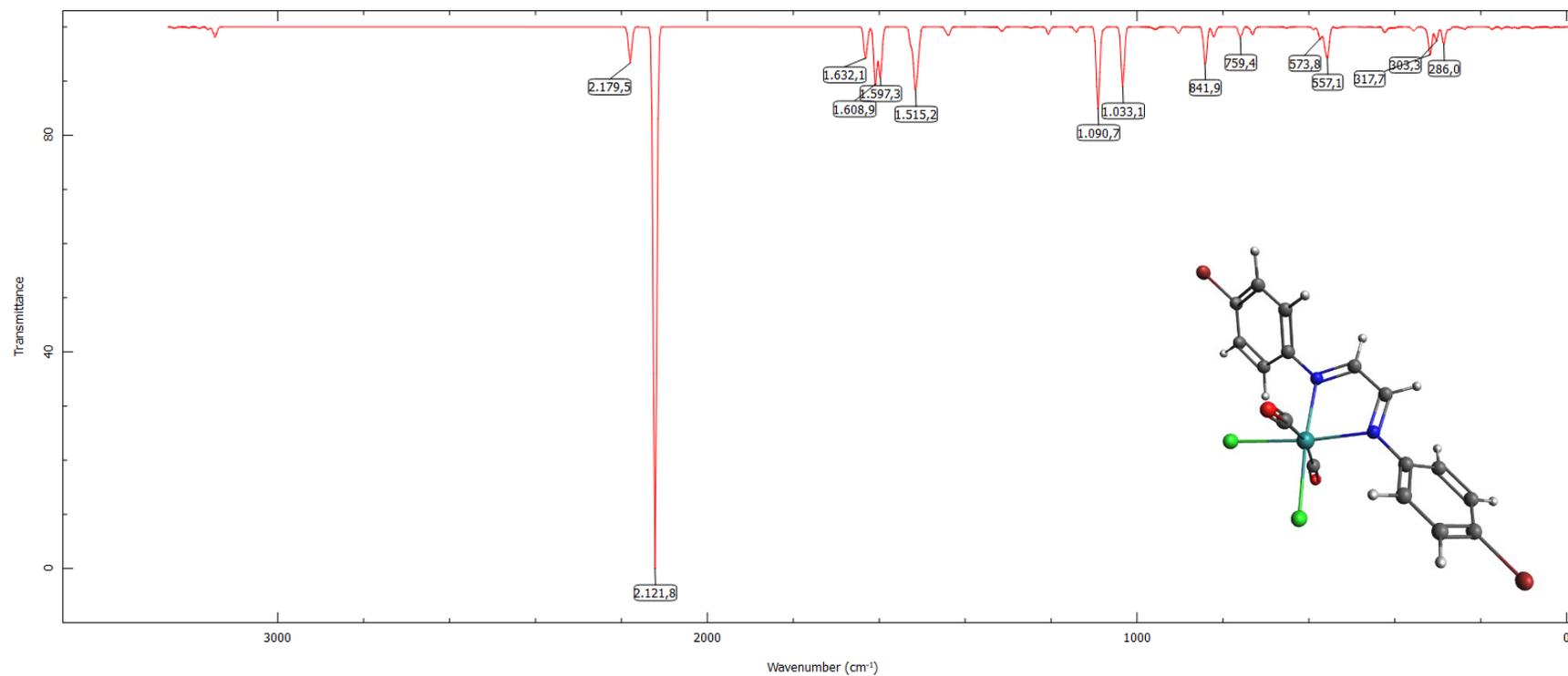
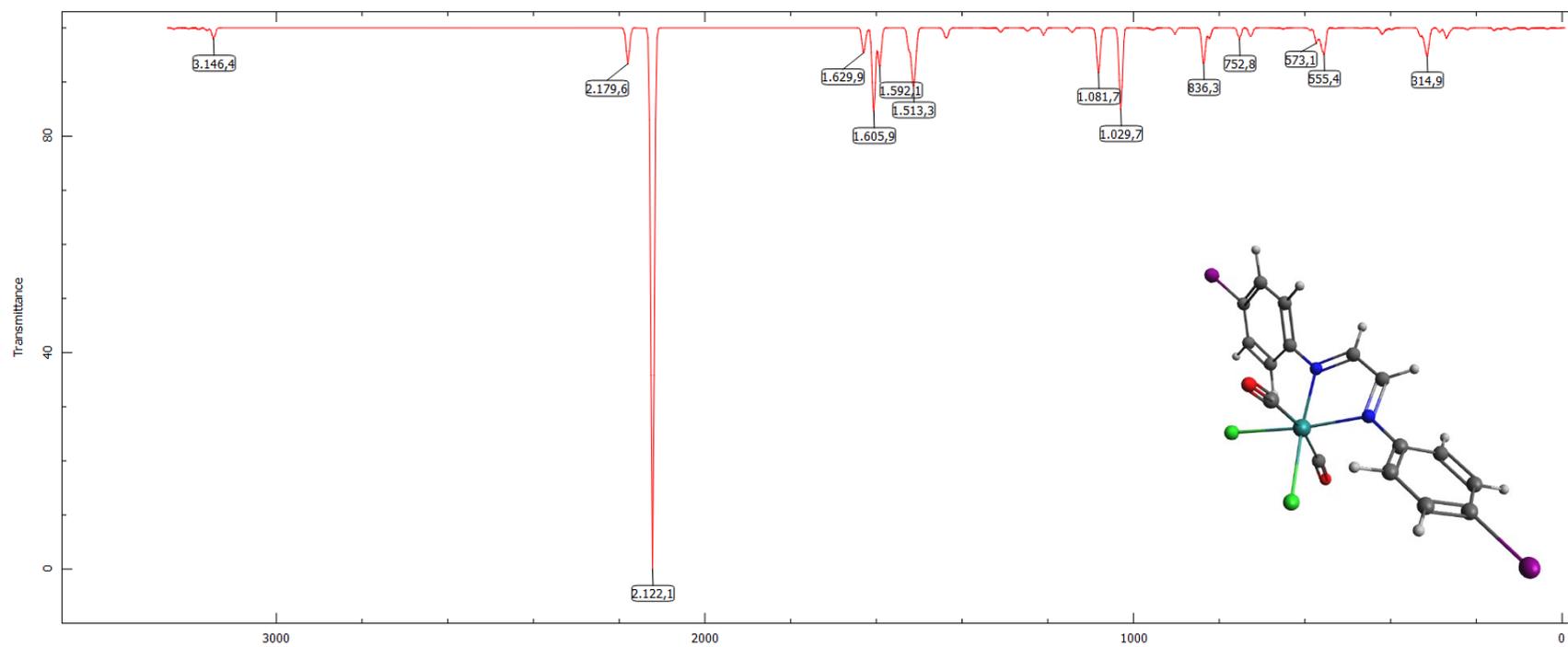
Figura 46 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *trans*-CO [1d].

Figura 47 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *trans*-CO [1e].

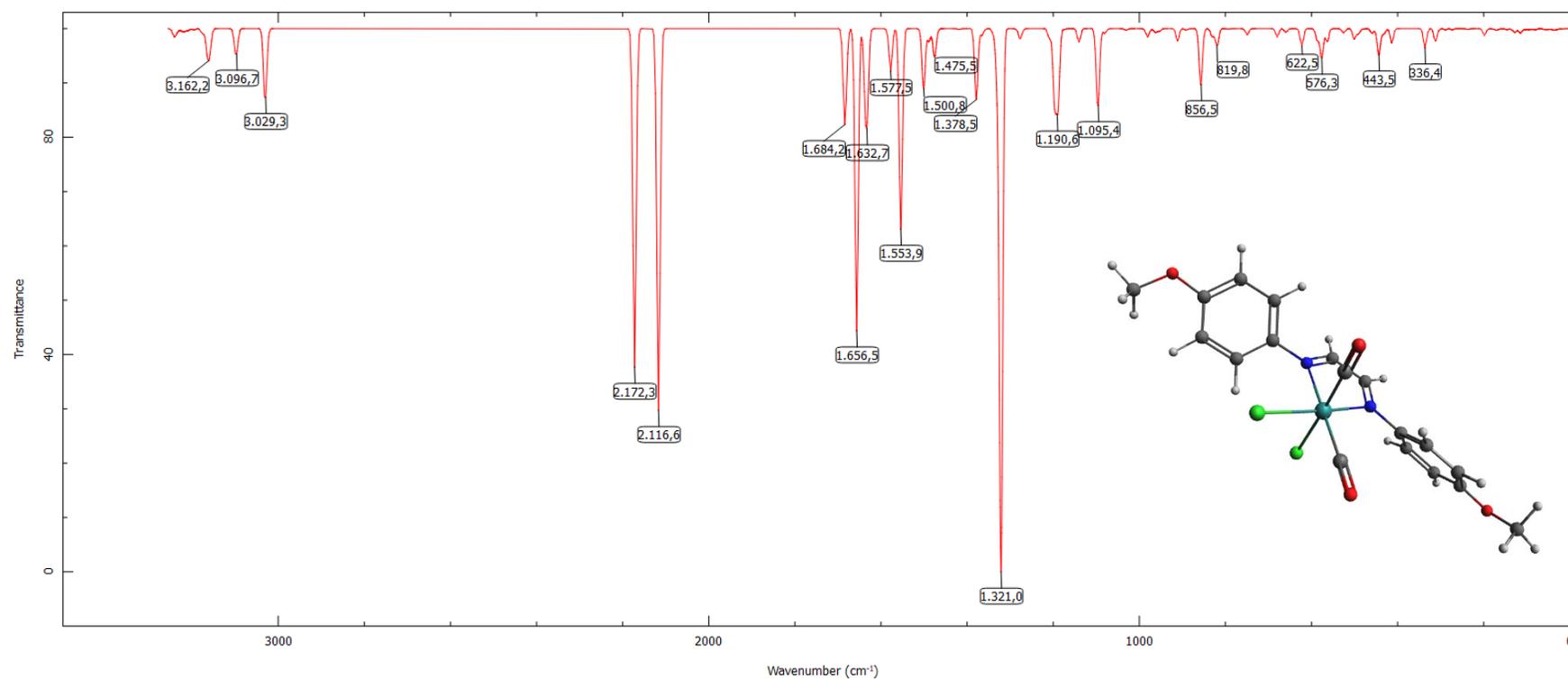
***cis* - Cl-CO**Figura 48 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *cis*-Cl-CO [1a].

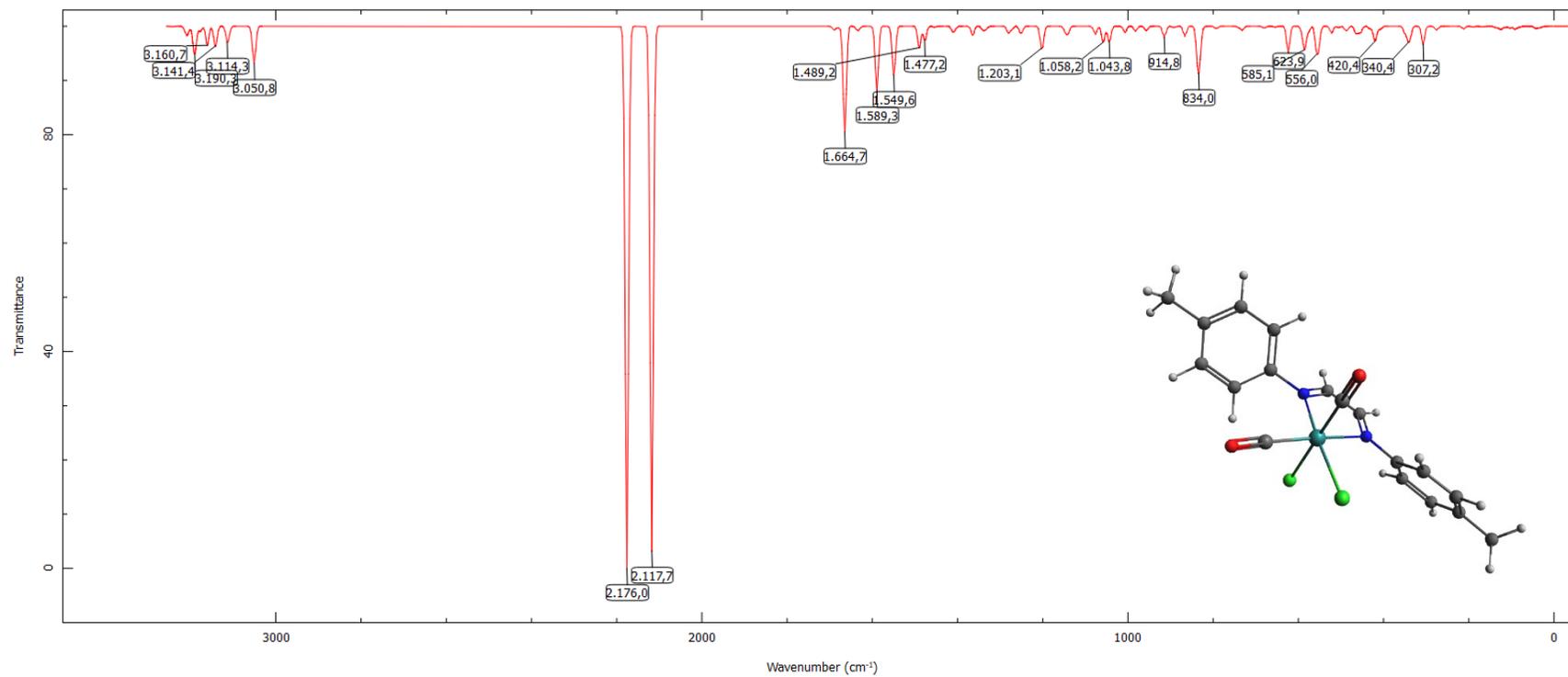
Figura 49 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *cis*-Cl-CO [1b].

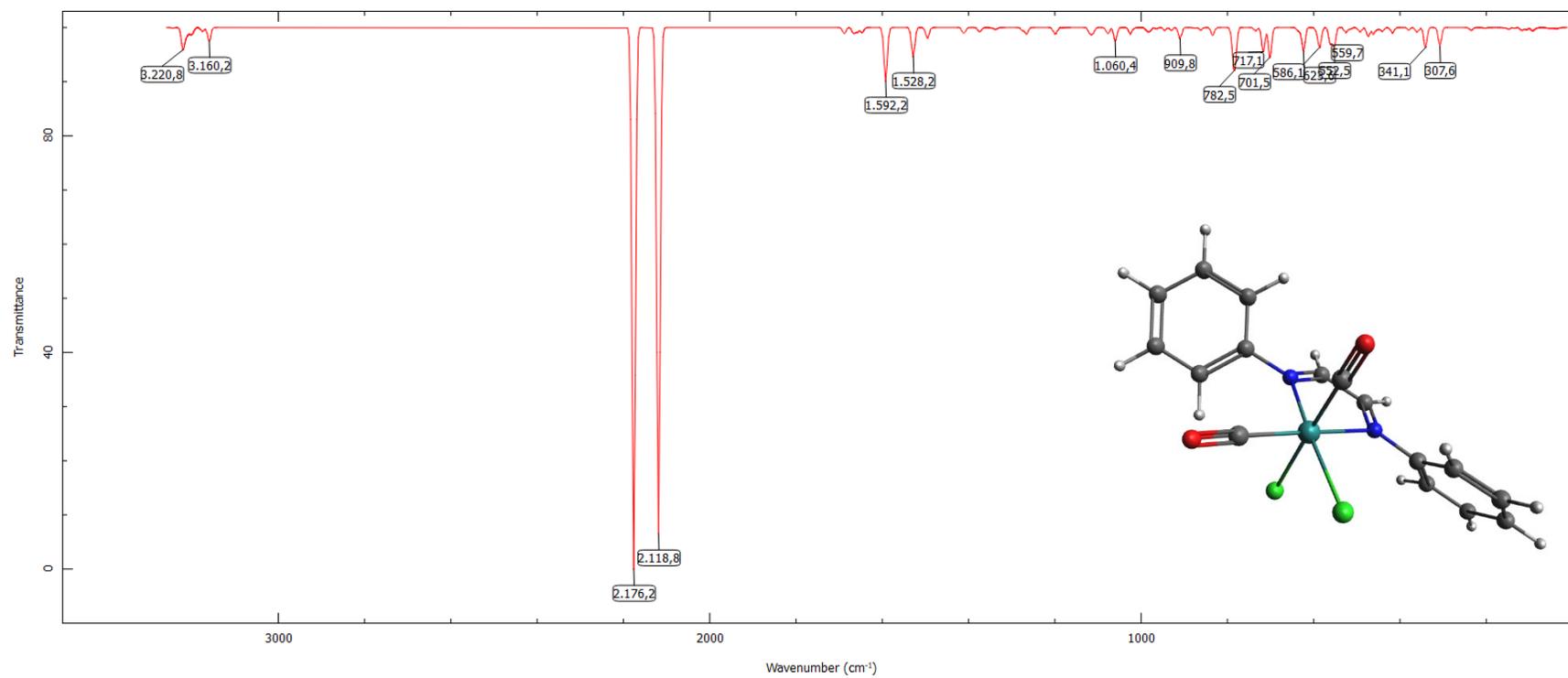
Figura 50 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *cis*-Cl-CO [1c].

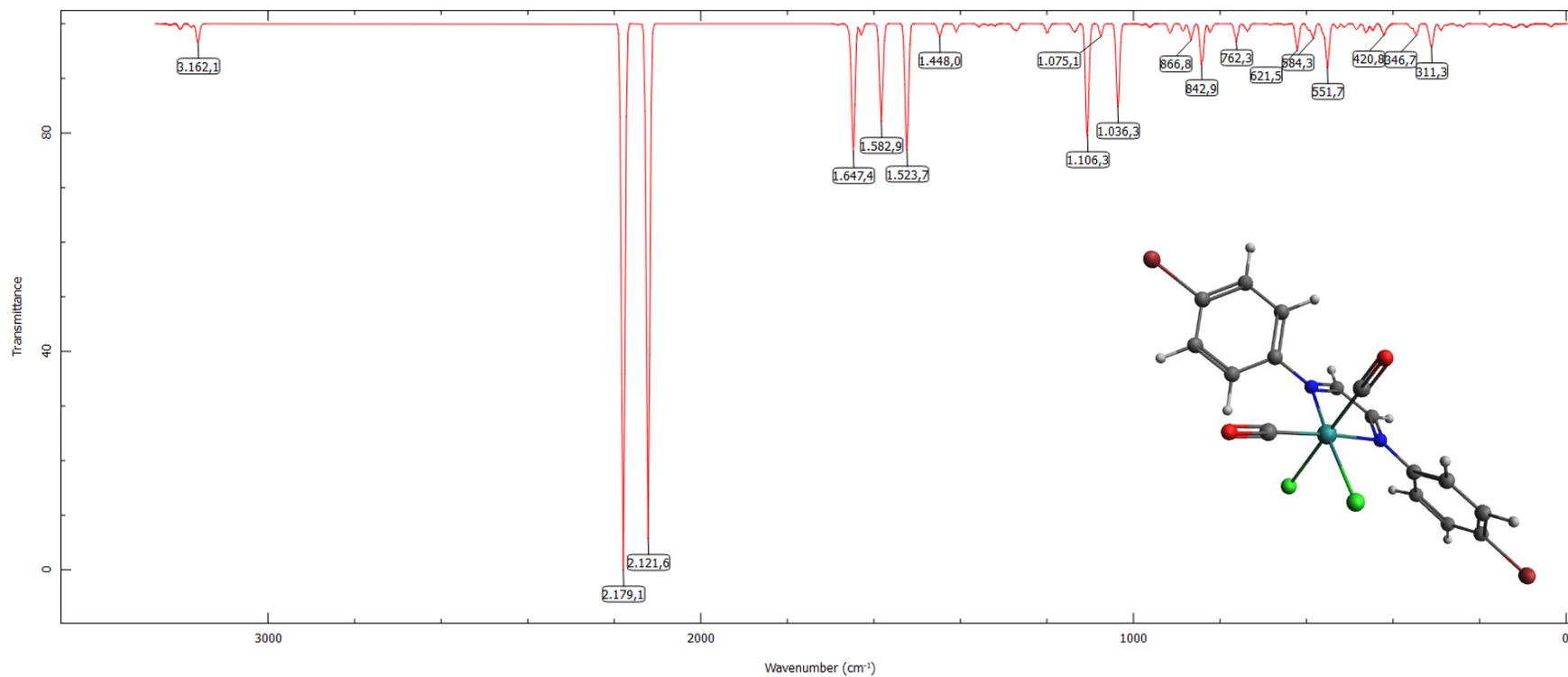
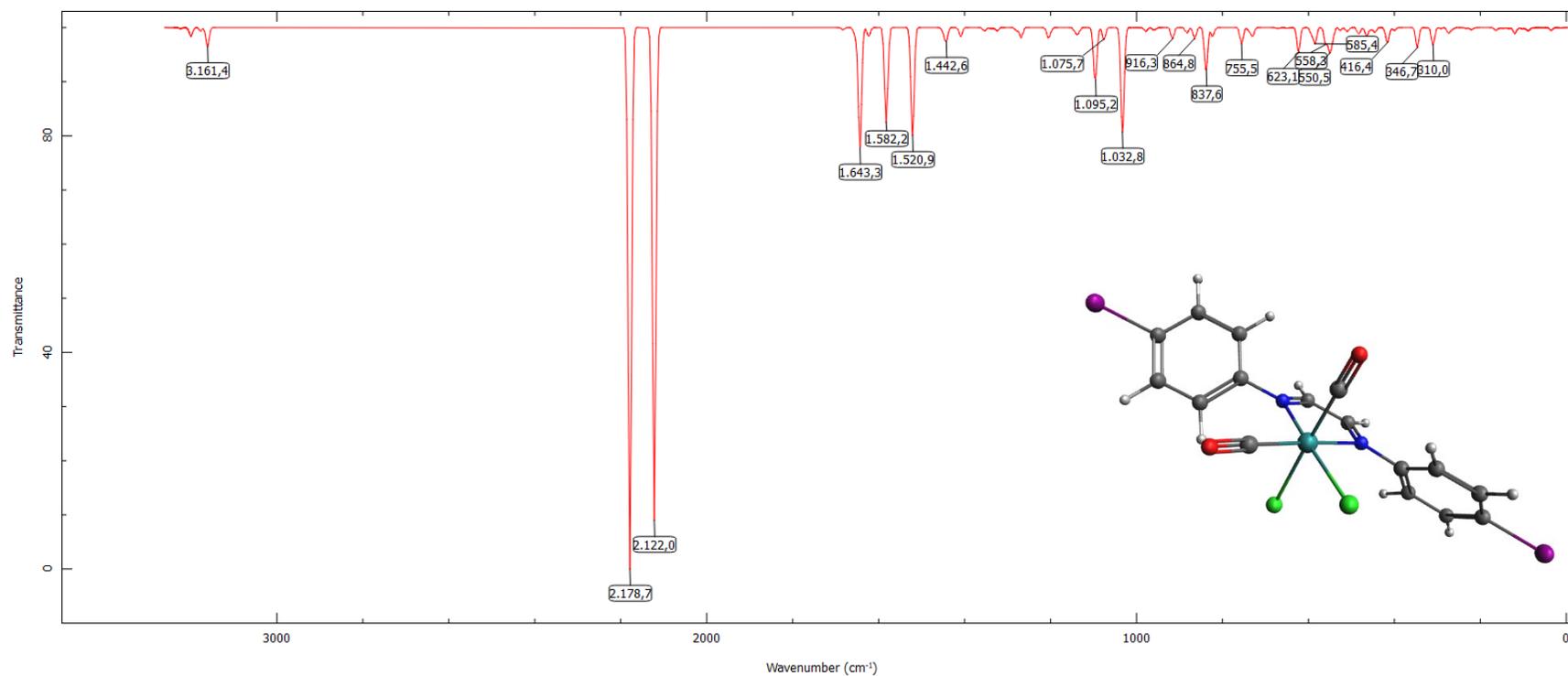
Figura 51 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *cis*-Cl-CO [1d].

Figura 52 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do isômero *cis*-Cl-CO [1e].

## APÊNDICE B - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO E UV-Vis SIMULADOS DOS LIGANTES E COMPLEXOS *cis*-CO.

Figura 53 Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [a].

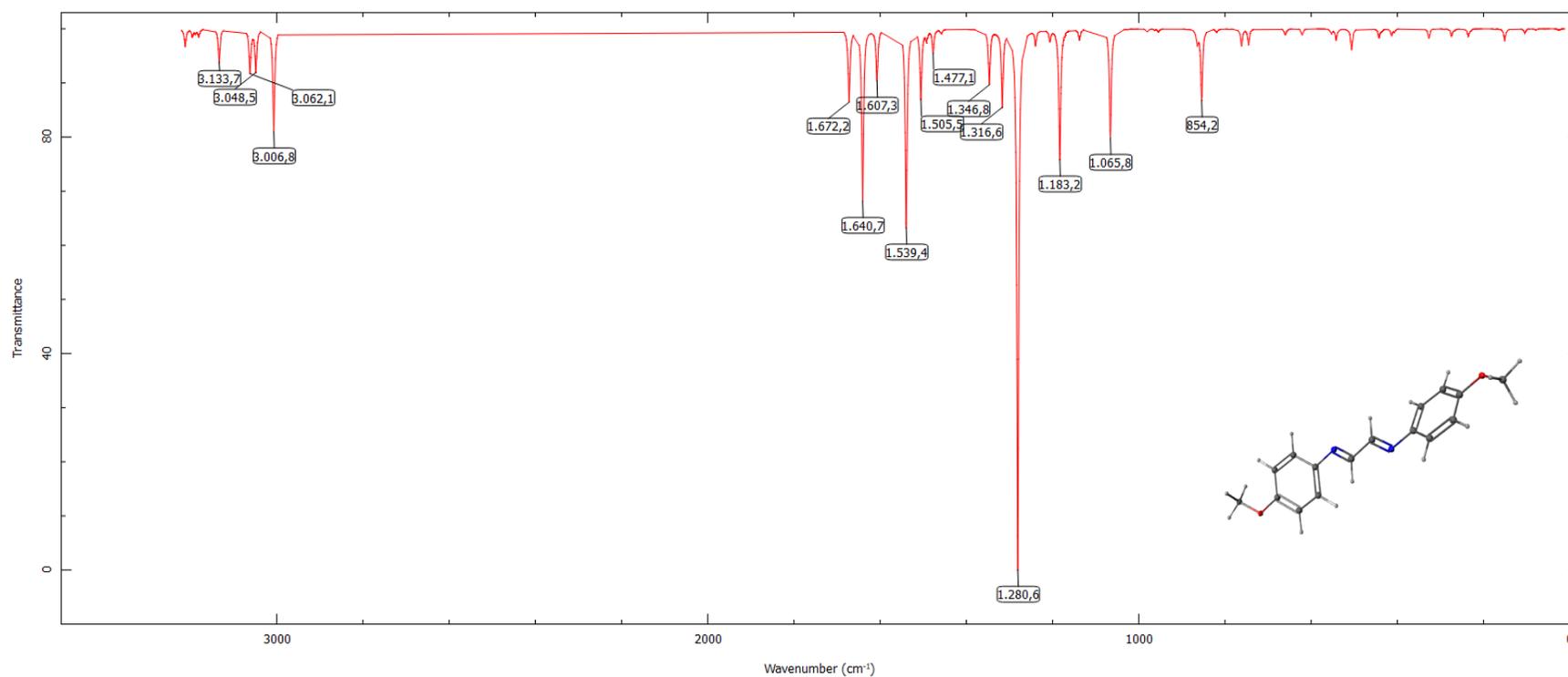


Figura 54 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1a].

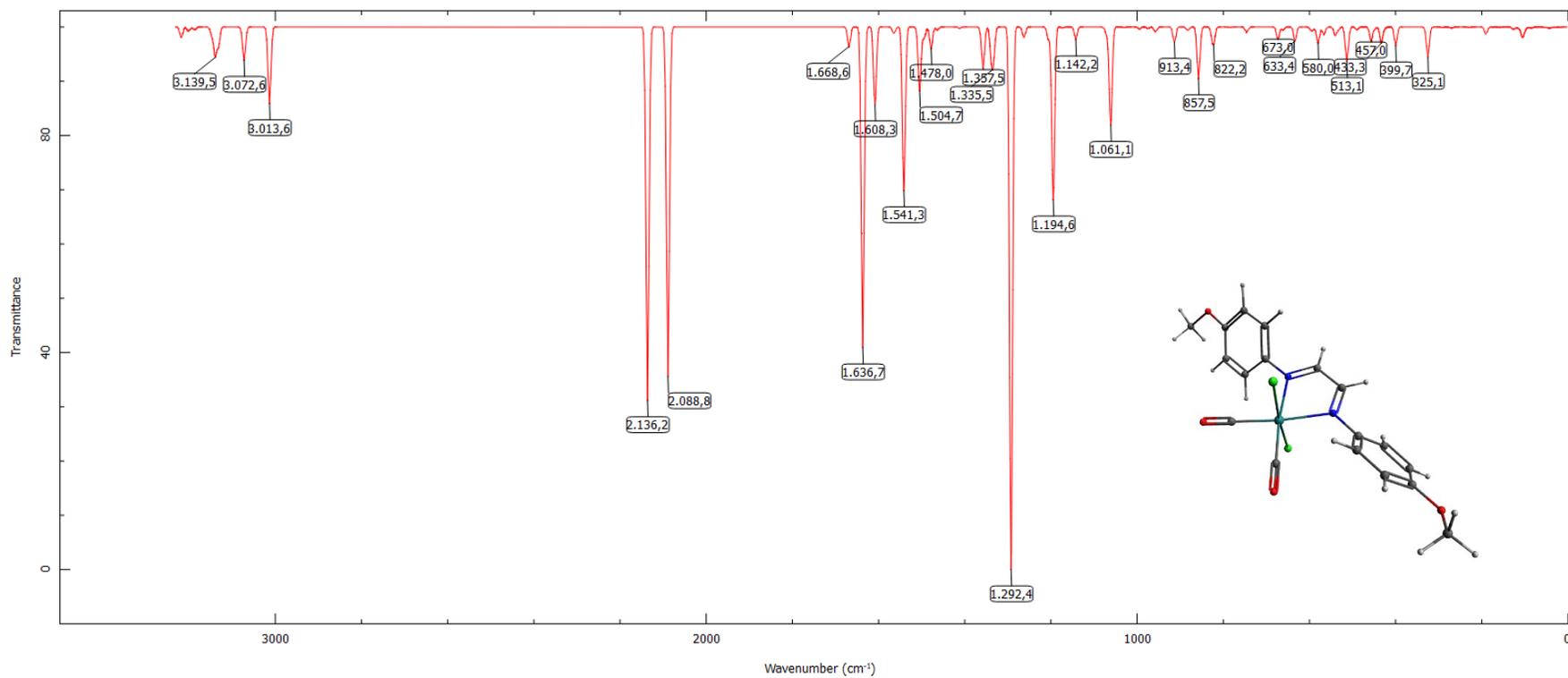


Figura 55 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1a].

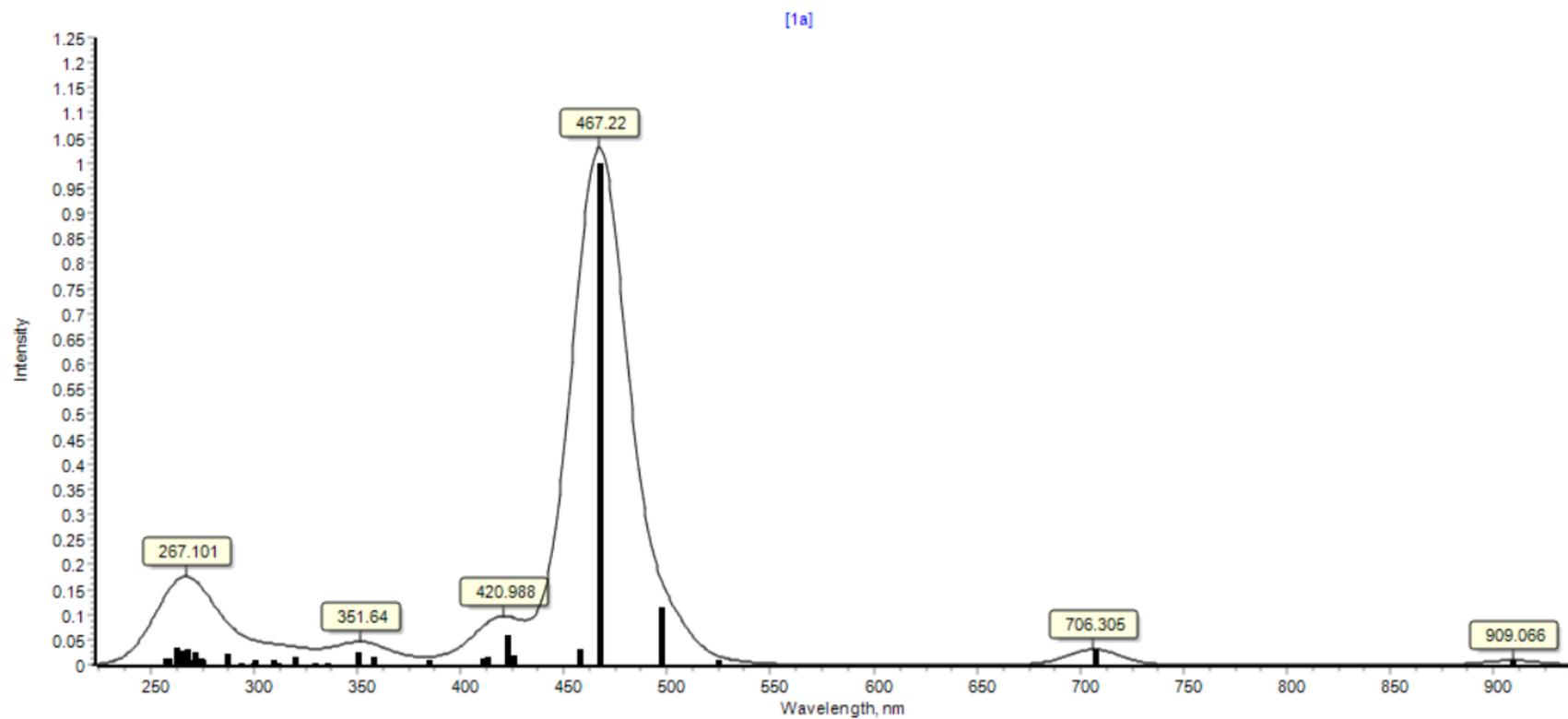


Figura 56 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [b].

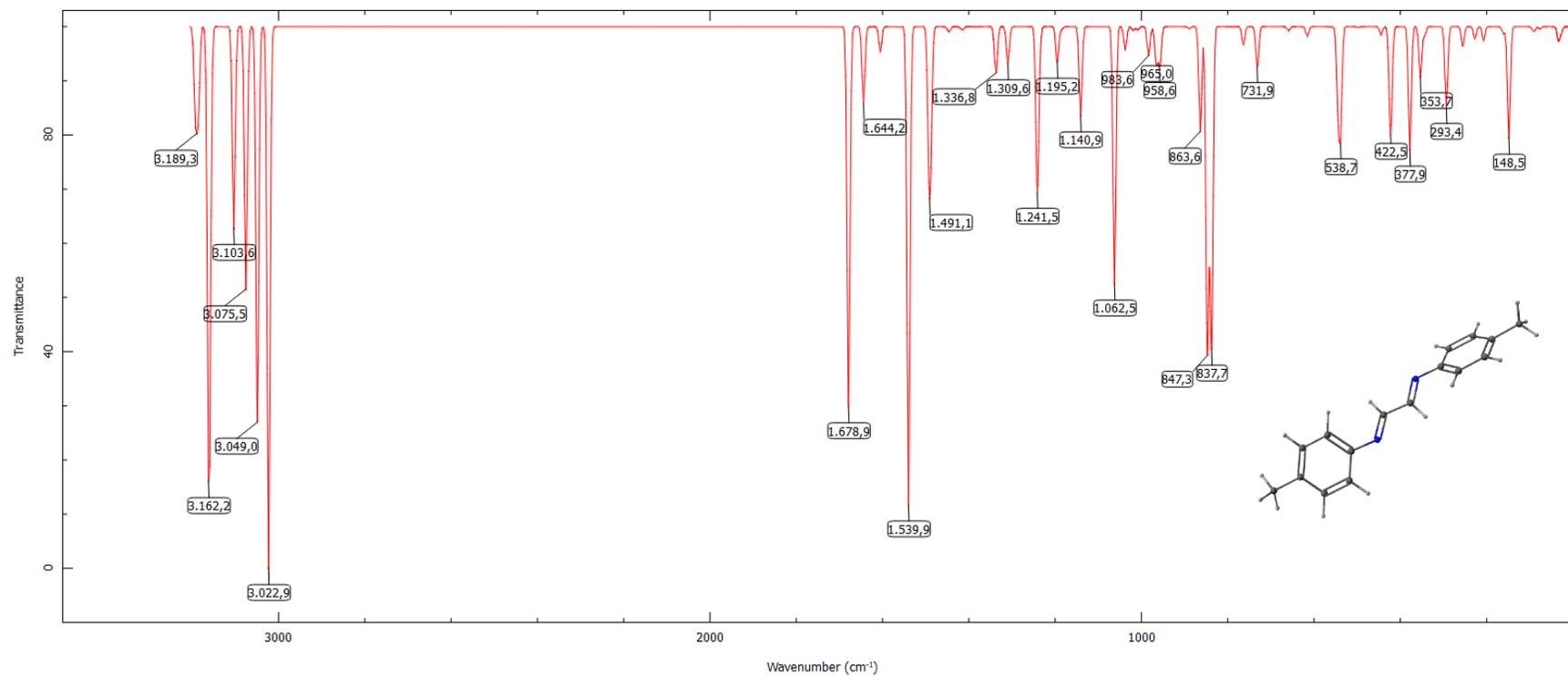


Figura 57 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1b].

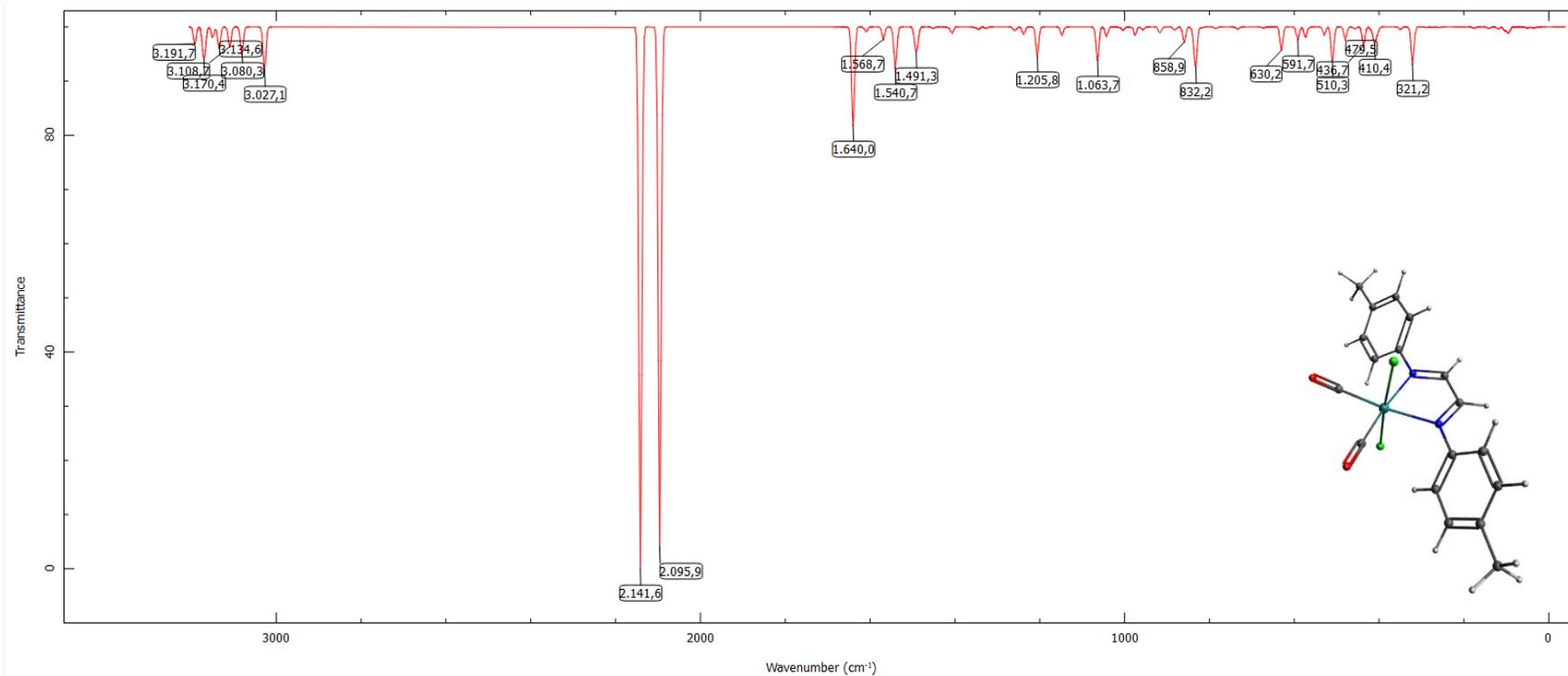


Figura 58 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1b].

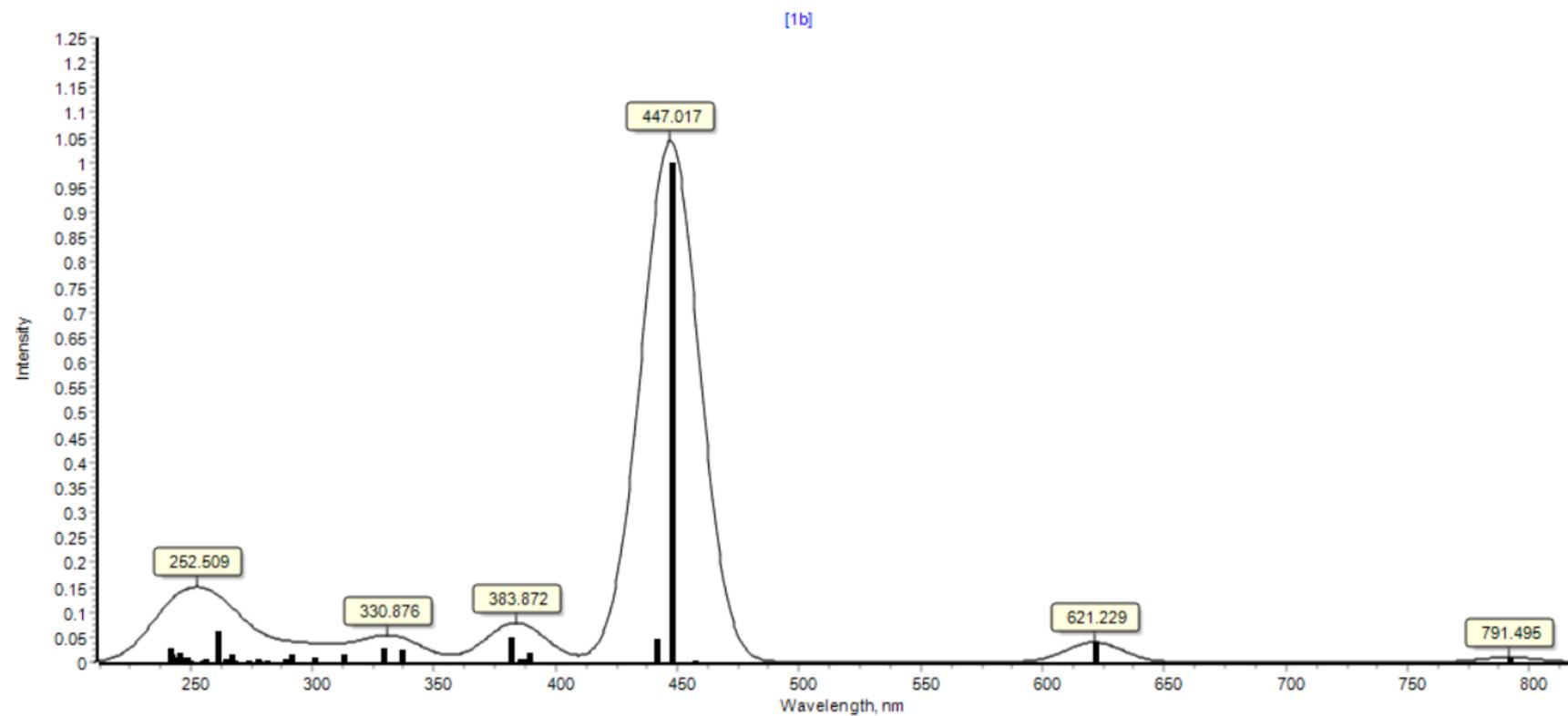


Figura 59 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [c].

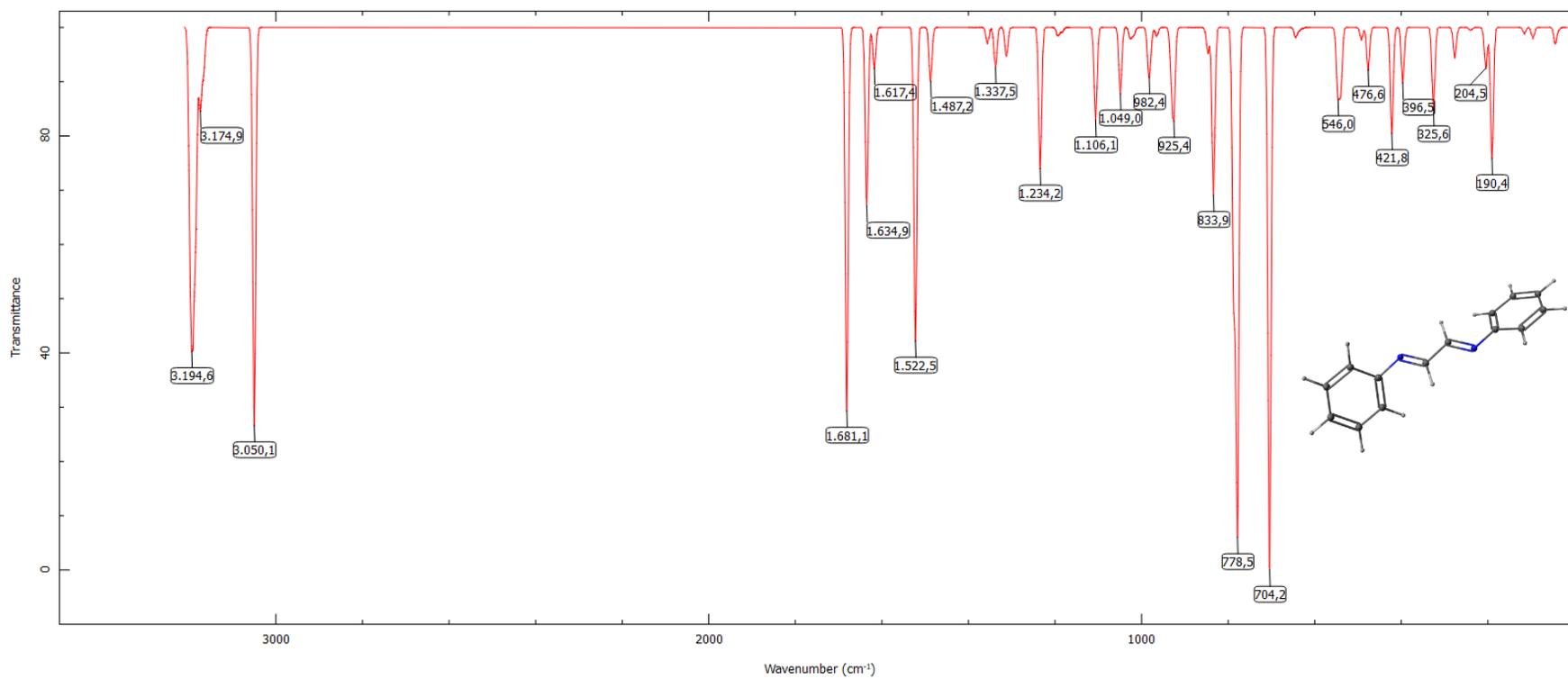


Figura 60 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1c].

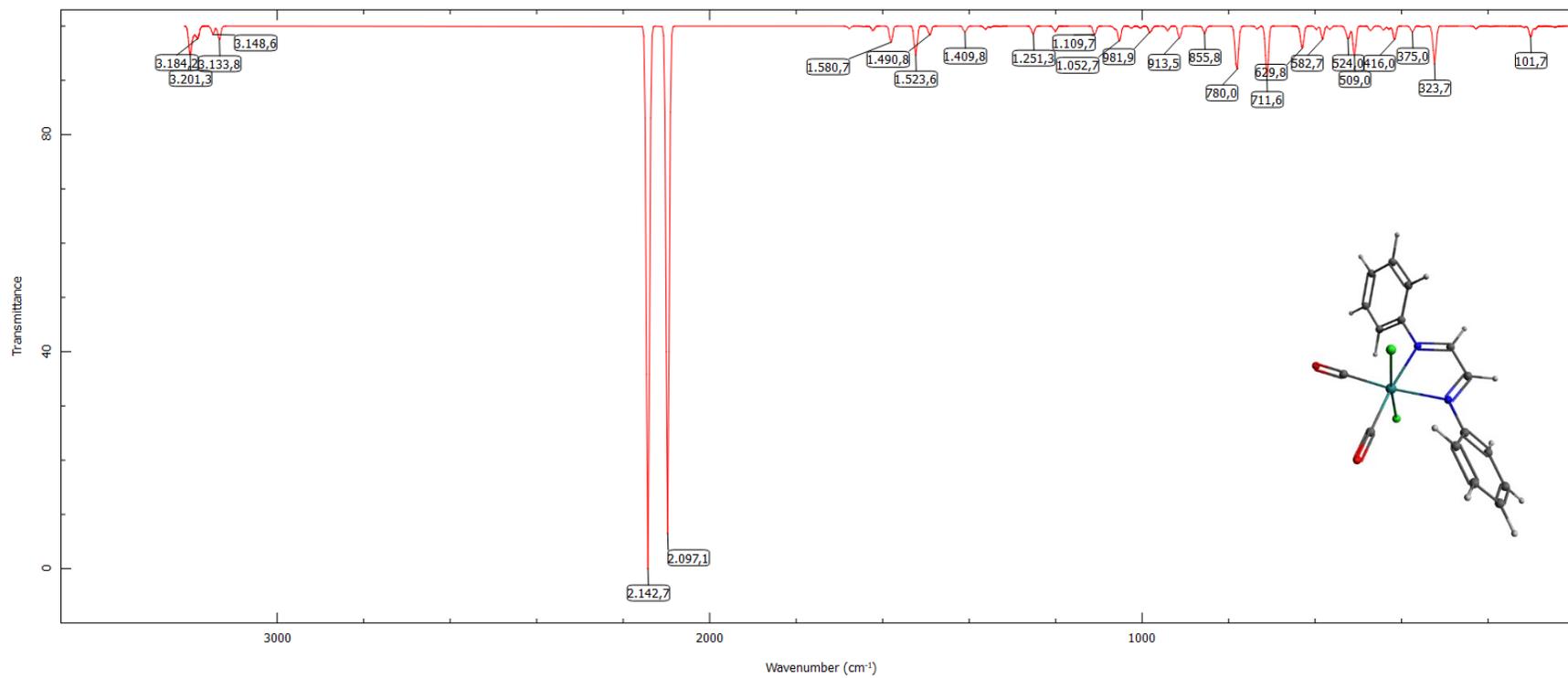


Figura 61 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1c].

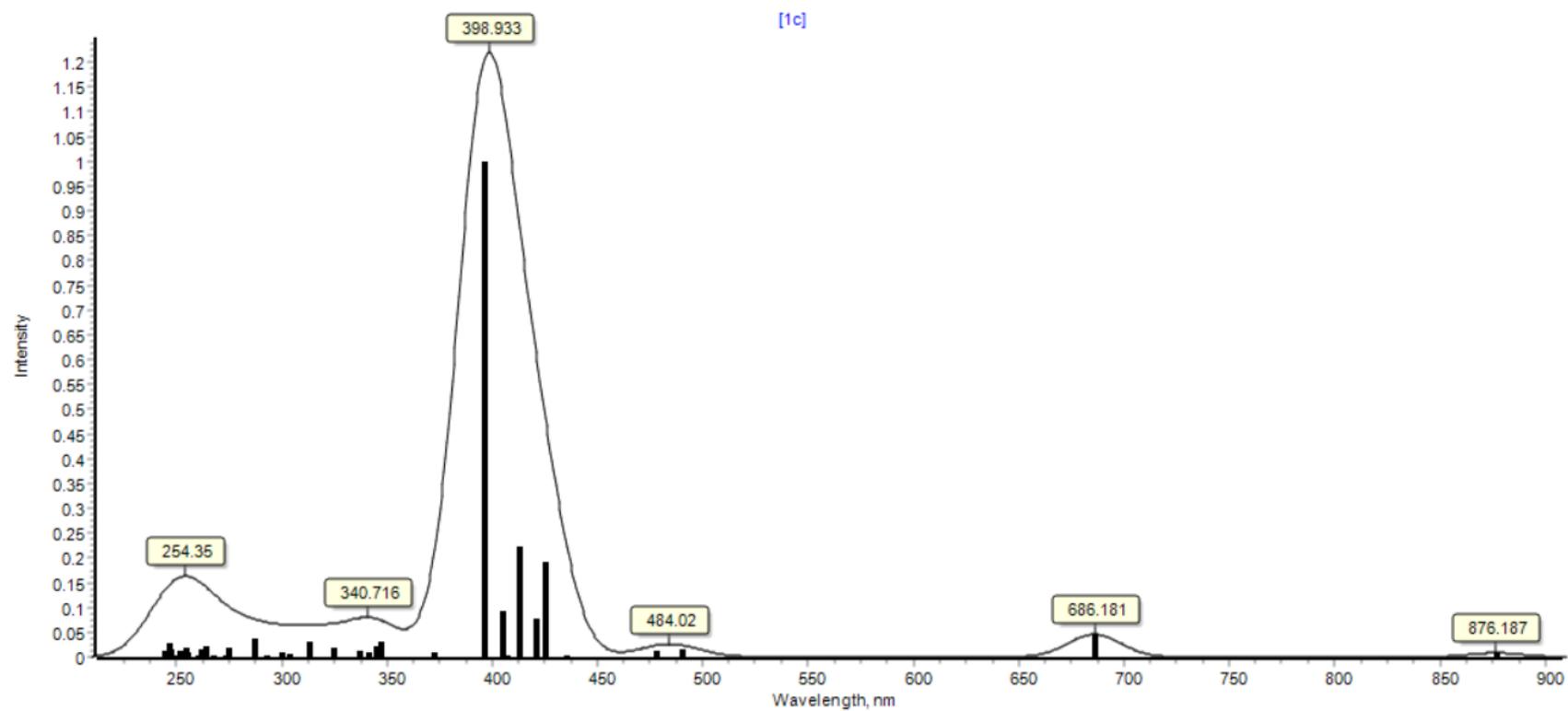


Figura 62 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [d].

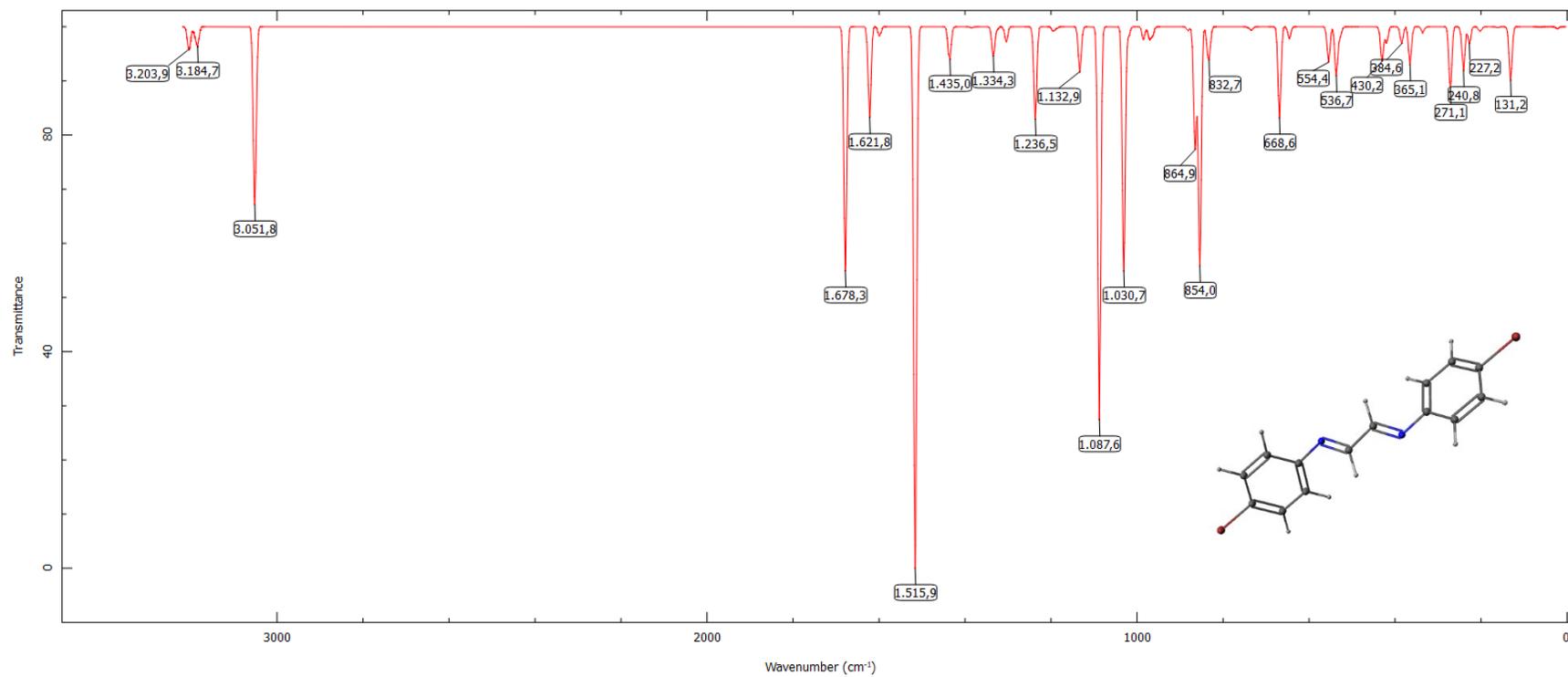


Figura 63 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1d].

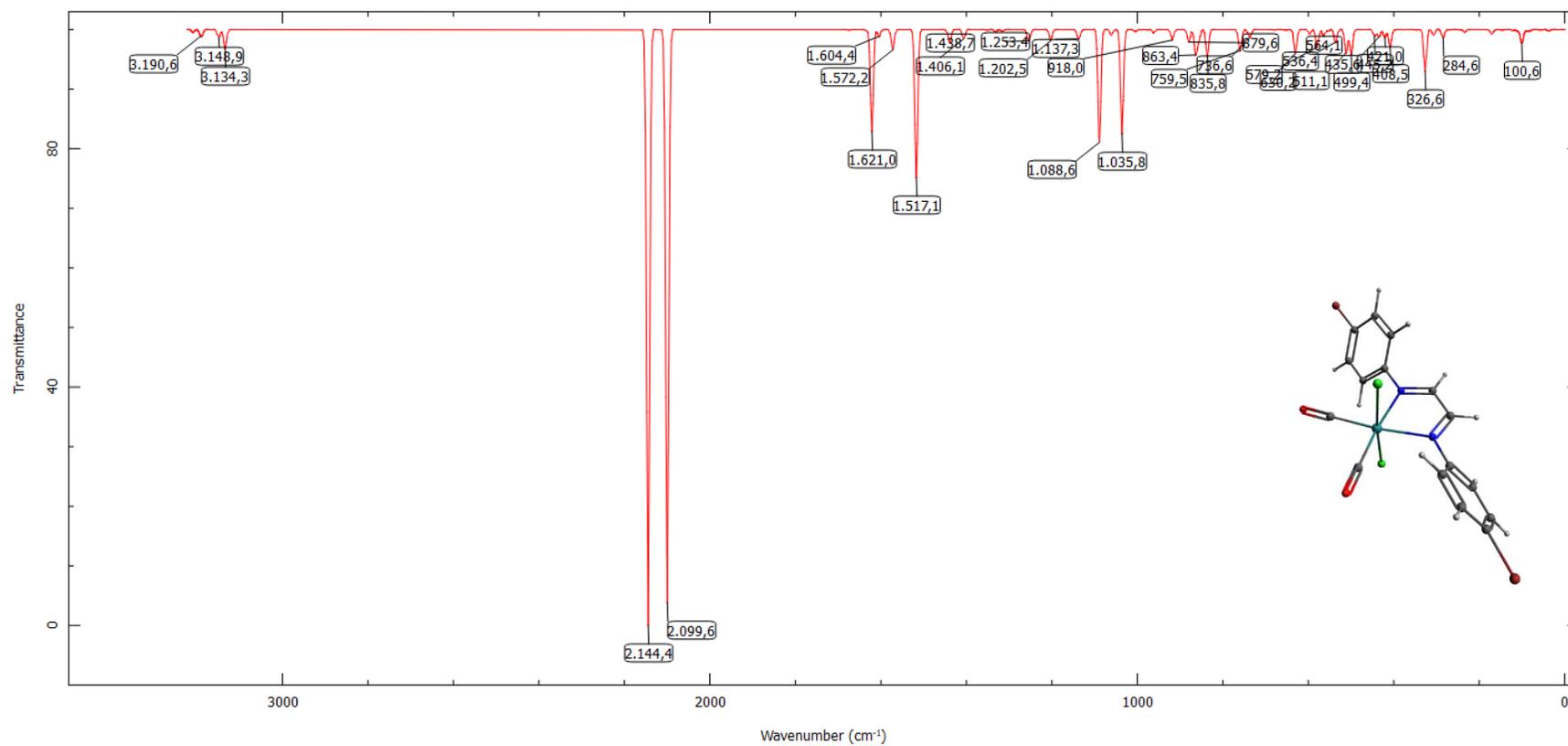


Figura 64 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1d].

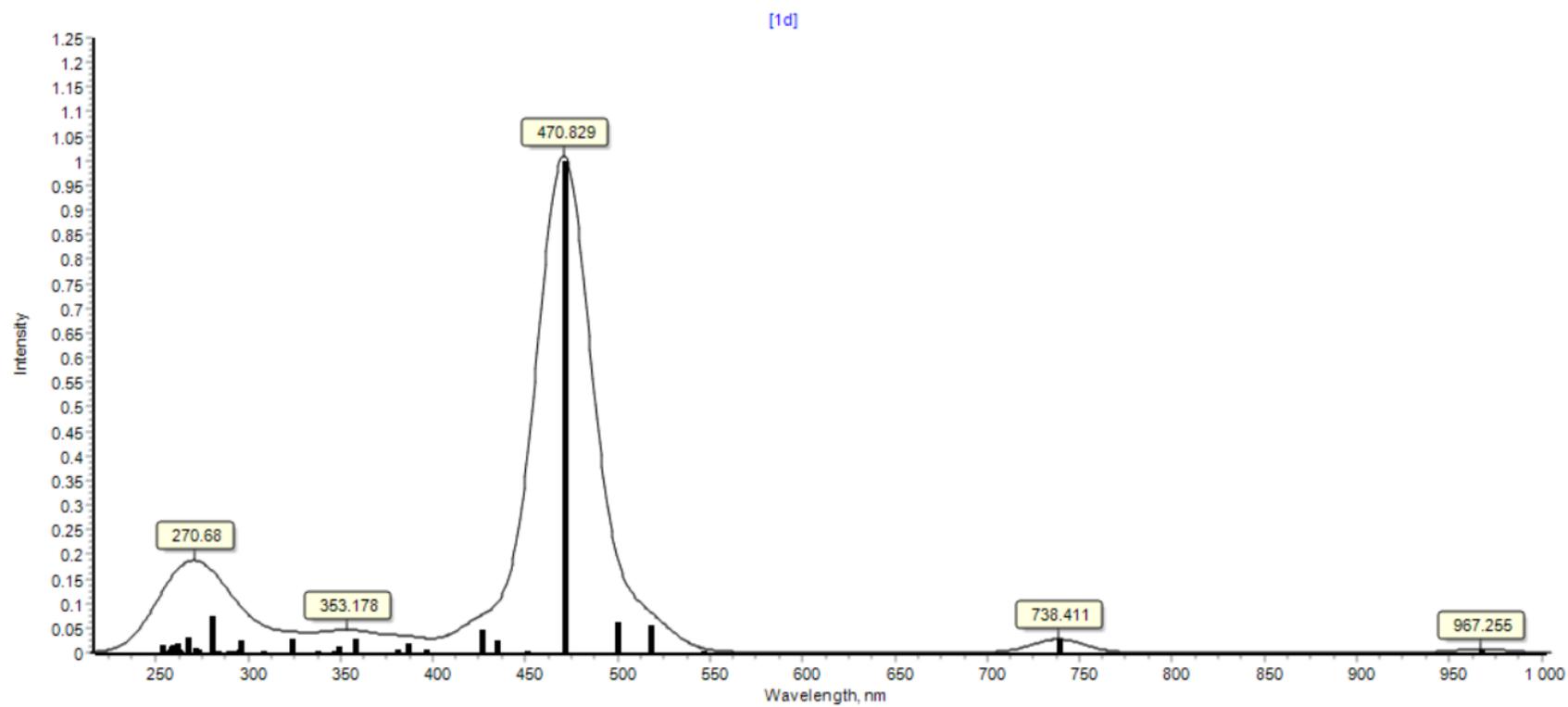


Figura 65 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do ligante [e].

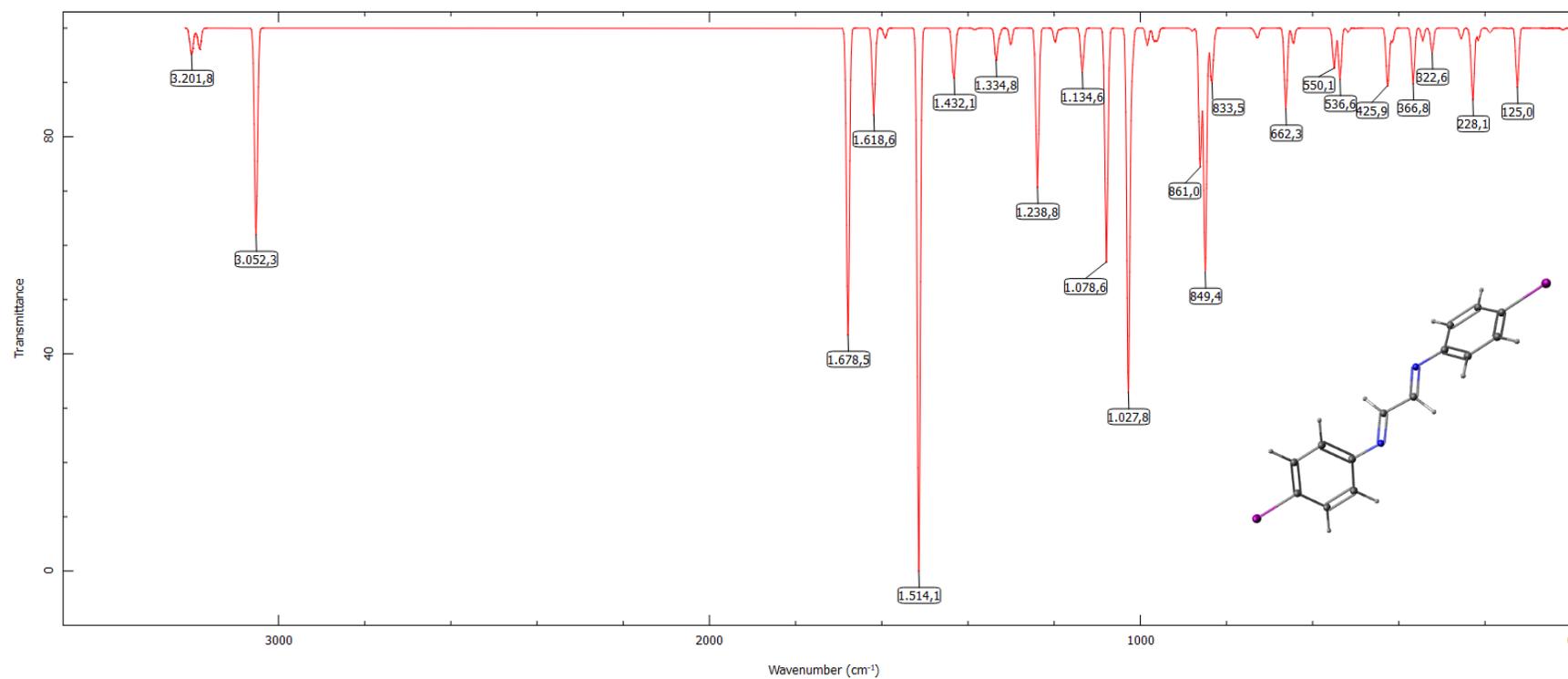


Figura 66 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do complexo [1e].

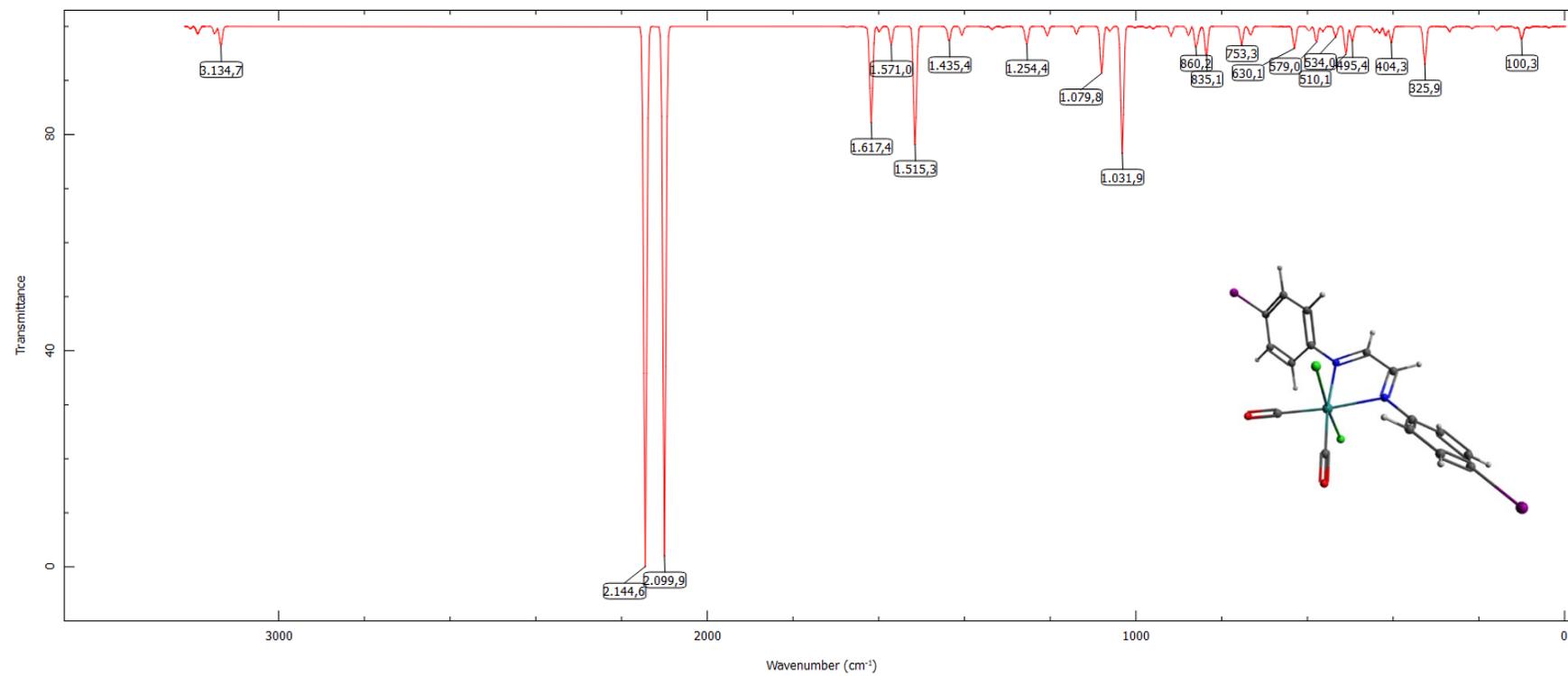
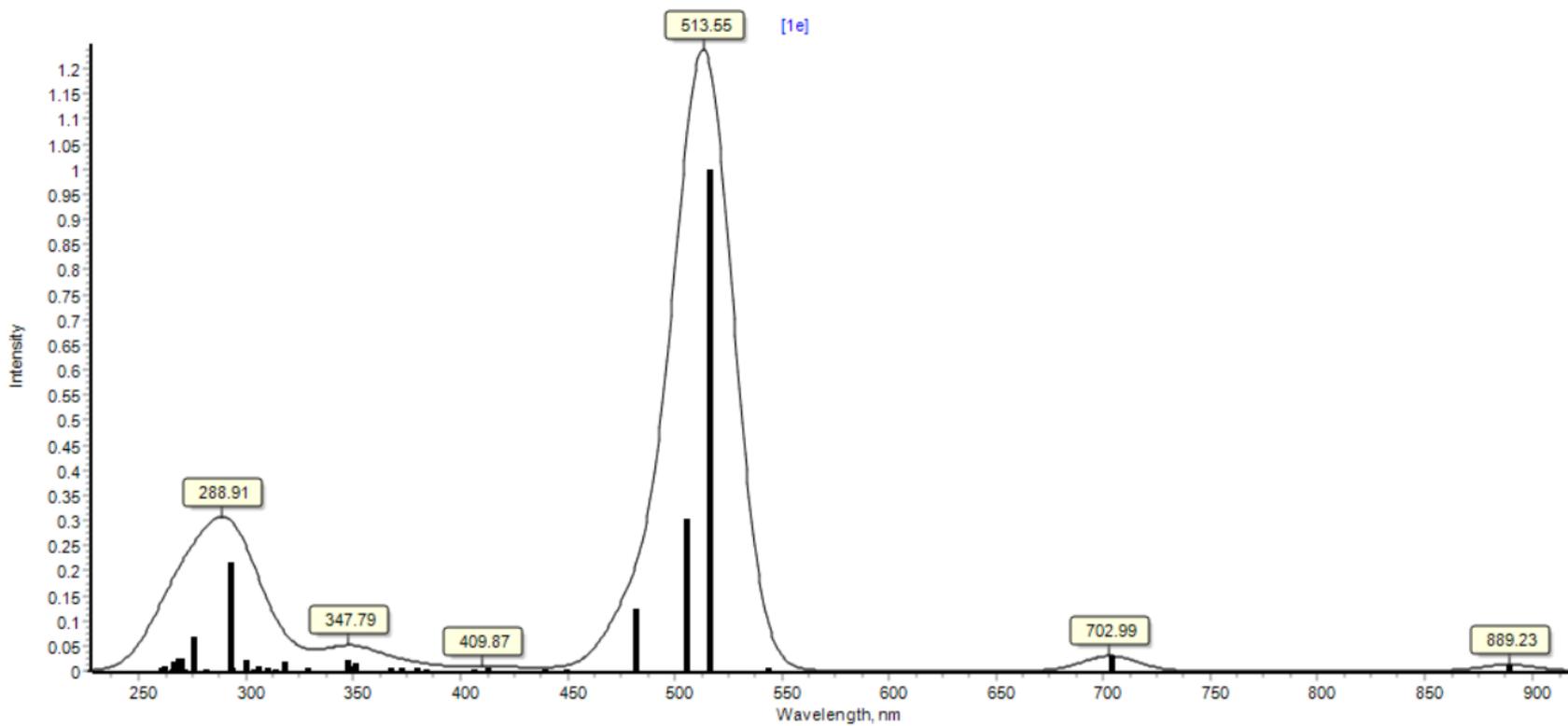


Figura 67 - Espectro de UV-Vis simulado obtido por TD-DFT do complexo [1e].



**APÊNDICE C - ESPECTROS UV-VIS EXPERIMENTAL DOS LIGANTES**

Figura 68 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [a].

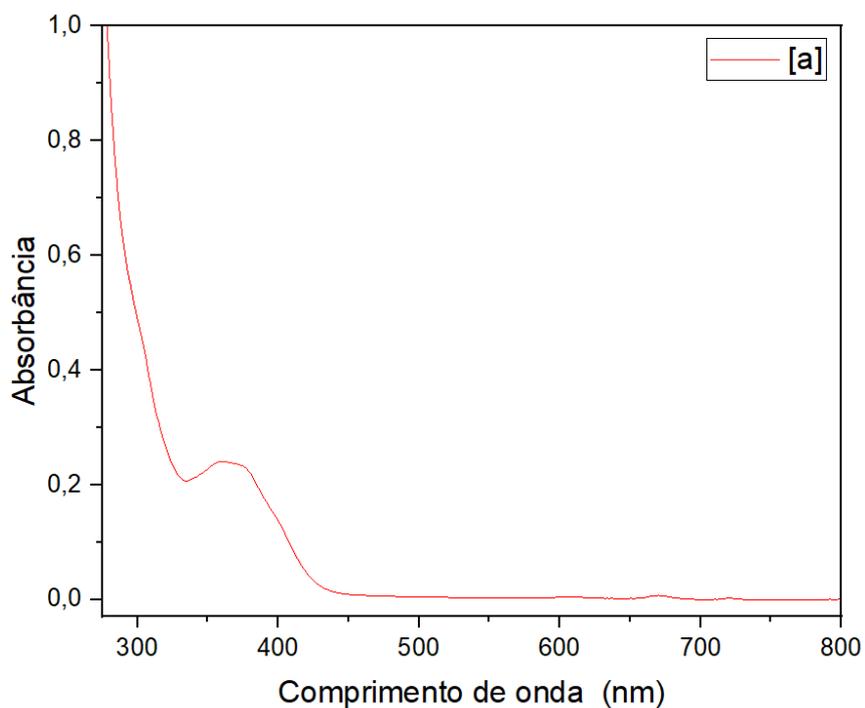


Figura 69 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [b].

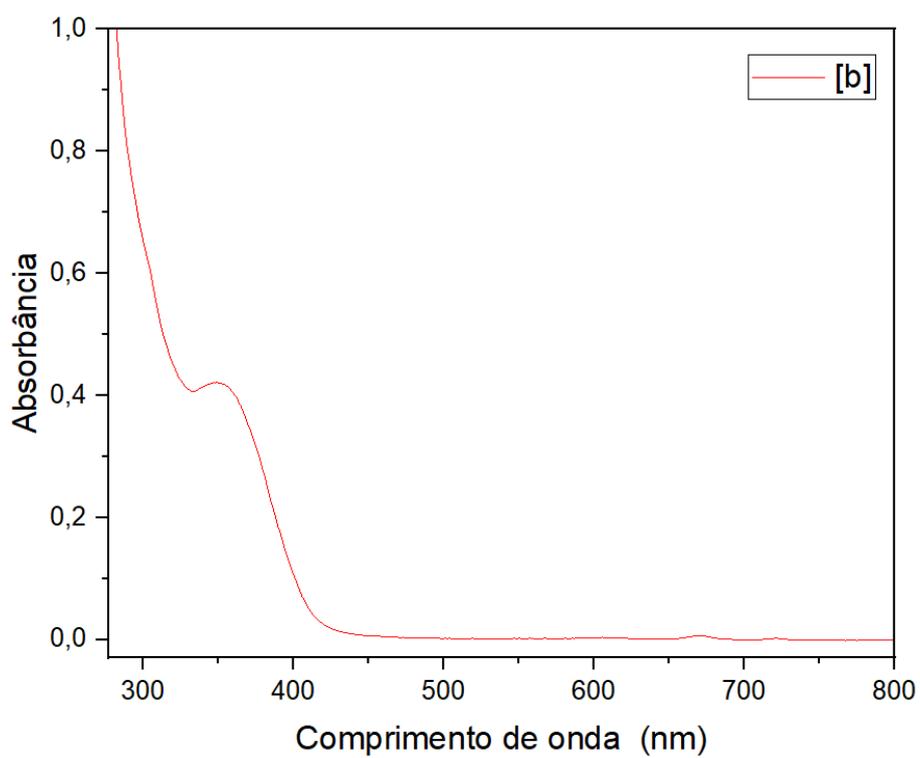


Figura 70 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [c].

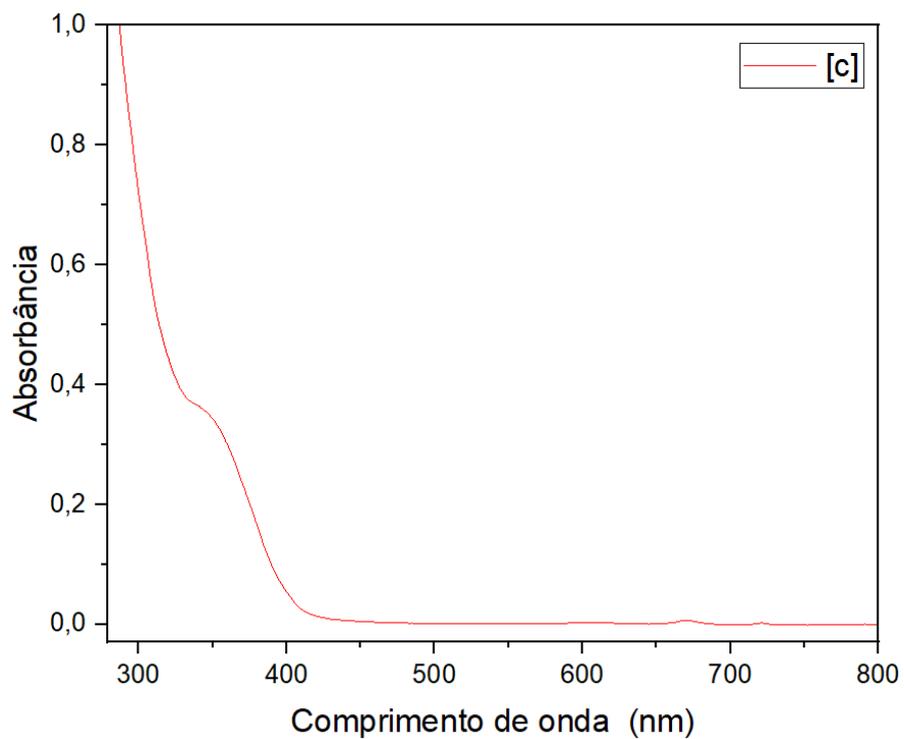


Figura 71 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [d].

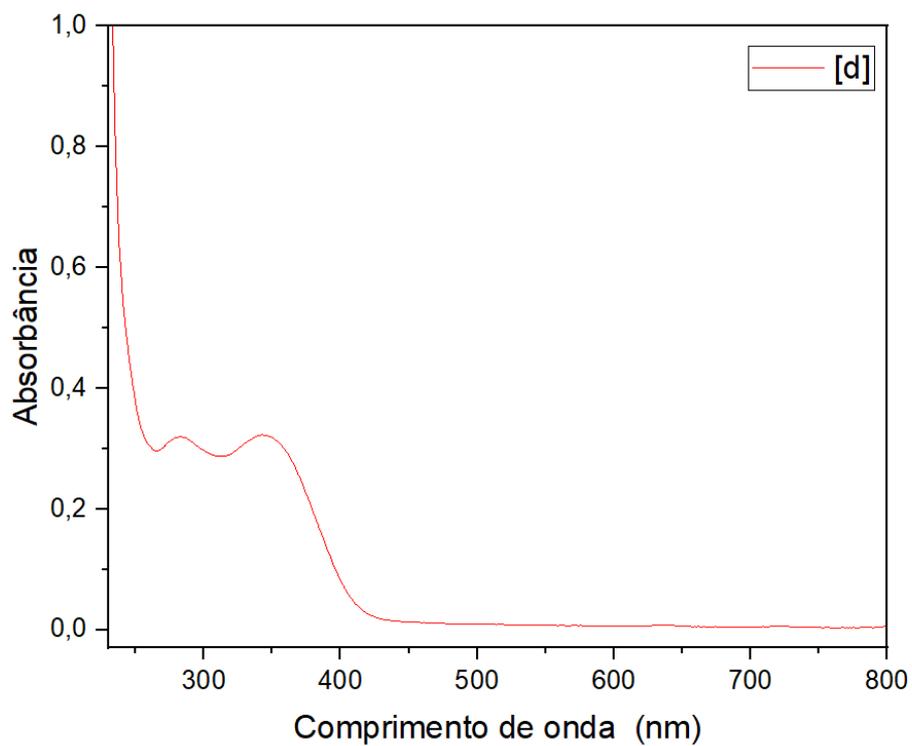
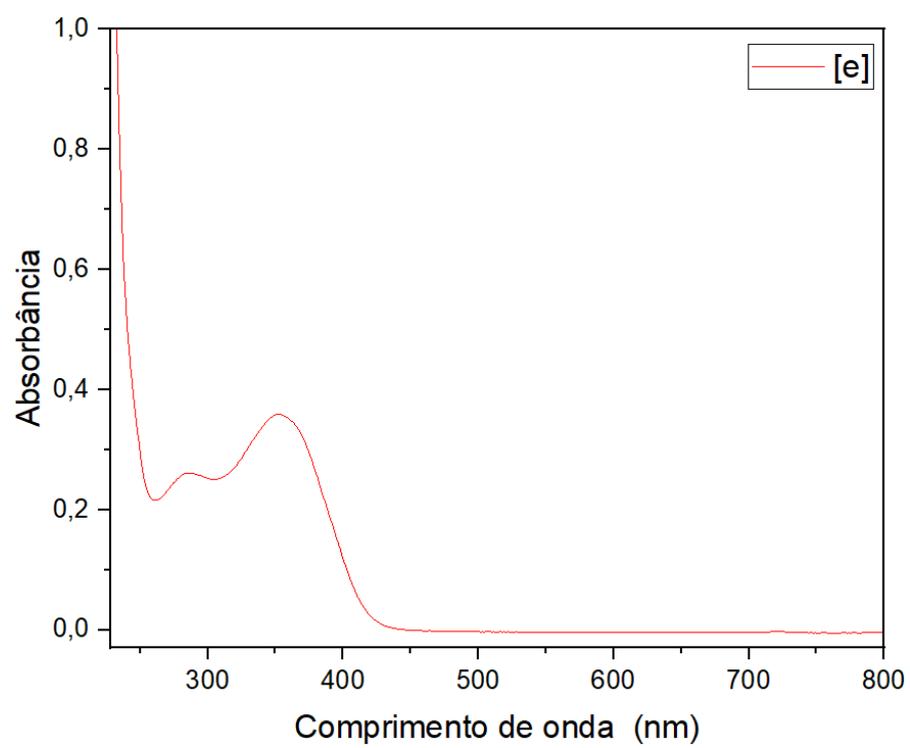


Figura 72 - Dados experimental do espectro de UV-Vis do ligante [e].



## APÊNDICE D - DADOS CRISTALOGRÁFICOS

Figura 73 - Dados cristalográficos complexo [1a]. Elipsoides com 50% de probabilidade.

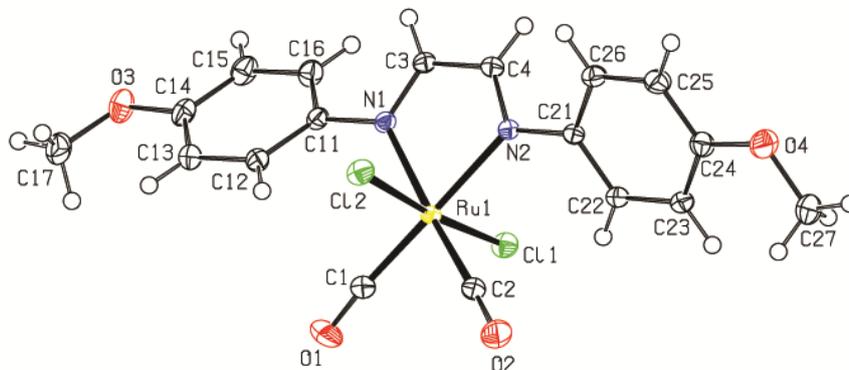


Tabela 14 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1a].

Dados de cristal e refinamento de estrutura para RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> Me-DAB. [1a]		
Código de identificação	shelx	
Fórmula empírica	C18 H16 Cl2 N2 O4 Ru	
Peso da Fórmula	496.30	
Temperatura	150(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema de cristal	Triclinic	
Grupo espacial	P -1	
Dimensões da célula unitária	a = 8.3772(9) Å b = 9.2375(10) Å c = 12.6363(14) Å	a = 82.760(2)°. b = 88.804(2)°. g =
Volume	969.15(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidade (calculada)	1.701 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorção	1.111 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	496	
Tamanho do cristal	0.280 x 0.200 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Faixa para coleta de dados	2.224 to 33.170°.	
Intervalos de índice	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexões coletadas	21258	
Reflexões independentes	7381 [R(int) = 0.0176]	
Completude para theta = 25.242°	99.9 %	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão máx. e mín.	0.7465 and 0.6948	
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Dados / restrições / parâmetros	7381 / 0 / 246	
Perfeição de ajuste em F <sup>2</sup>	1.078	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0456	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0484	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença de pico e buraco	0.629 and -0.618 e.Å <sup>-3</sup>	

Figura 74 - Dados cristalográficos complexo [1b]. Elipsoides com 50% de probabilidade.

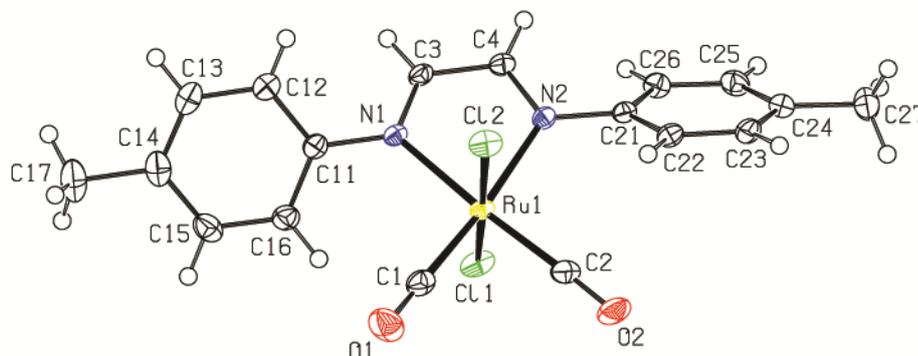


Tabela 15 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1b].

Dados de cristal e refinamento de estrutura para RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> Me-DAB. [1b]		
Código de identificação	shelx	
Fórmula empírica	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ru	
Peso da Fórmula	496.30	
Temperatura	150(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema de cristal	Triclinic	
Grupo espacial	P -1	
Dimensões da célula unitária	a = 8.3772(9) Å b = 9.2375(10) Å c = 12.6363(14) Å	α = 82.760(2)°. β = 88.804(2)°. γ = 87.700(2)°.
Volume	969.15(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidade (calculada)	1.701 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorção	1.111 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	496	
Tamanho do cristal	0.280 x 0.200 x 0.080 mm <sup>3</sup>	
Faixa para coleta de dados	2.224 to 33.170°.	
Intervalos de índice	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexões coletadas	21258	
Reflexões independentes	7381 [R(int) = 0.0176]	
Completeness para theta = 25.242°	99.9 %	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão máx. e mín.	0.7465 and 0.6948	
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Dados / restrições / parâmetros	7381 / 0 / 246	
Perfeição de ajuste em F <sup>2</sup>	1.078	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0456	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0484	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença de pico e buraco	0.629 and -0.618 e.Å <sup>-3</sup>	

Figura 75 - Dados cristalográficos complexo [1d]. Elipsoides com 50% de probabilidade.

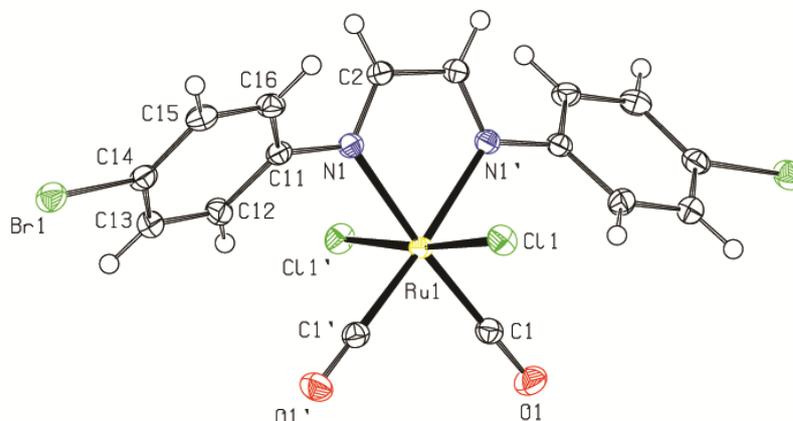


Tabela 16 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1d].

Dados de cristal e refinamento de estrutura para RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> Br-DAB. [1d]	
Código de identificação	shelx
Fórmula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ru
Peso da Fórmula	594.05
Temperatura	150(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Sistema de cristal	Orthorhombic
Grupo espacial	C 2 2 21
Dimensões da célula unitária	a = 9.7433(5) Å                      α = 90°.
b = 22.4333(12) Å	β = 90°.
c = 8.4144(4) Å	γ = 90°.
Volume	1839.17(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade (calculada)	2.145 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	5.500 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1136
Tamanho do cristal	0.360 x 0.100 x 0.060 mm <sup>3</sup>
Faixa para coleta de dados	2.279 to 33.159°.
Intervalos de índice	-11 ≤ h ≤ 14, -32 ≤ k ≤ 34, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexões coletadas	8862
Reflexões independentes	3498 [R(int) = 0.0140]
Completude para theta = 25.242°	99.8 %
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents
Transmissão máx. e mín	0.7465 and 0.4560
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	3498 / 0 / 114
Perfeição de ajuste em F <sup>2</sup>	1.046
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0147, wR2 = 0.0352
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0161, wR2 = 0.0357
Parâmetro de estrutura absoluta	-0.004(2)
Coefficiente de extinção	n/a
Maior diferença de pico e buraco	0.446 and -0.276 e.Å <sup>-3</sup>

Figura 76 - Dados cristalográficos complexo [1e]. Elipsoides com 50% de probabilidade.

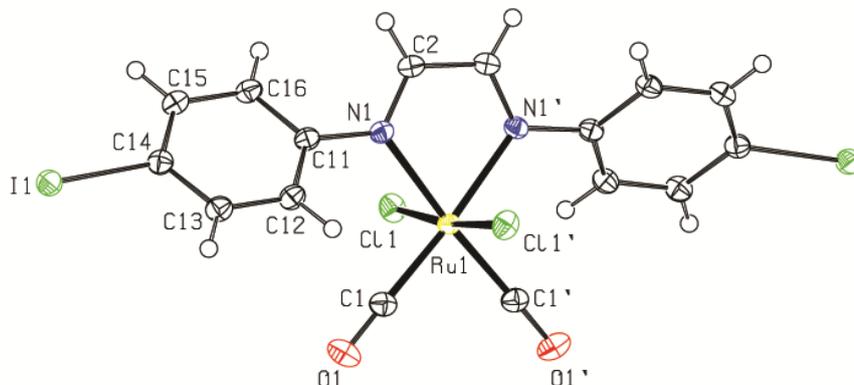


Tabela 17 - Dados cristalográfico e refinamento do composto [1e].

Dados de cristal e refinamento de estrutura para RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> I-DAB. [1e]		
Código de identificação	shelx	
Fórmula empírica	C16 H10 Cl2 I2 N2 O2 Ru	
Peso da Fórmula	688.03	
Temperatura	150(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema de cristal	Orthorhombic	
Grupo espacial	C 2 2 21	
Unit cell dimensions	a = 10.1259(5) Å	α = 90°.
	b = 22.8021(10) Å	β = 90°.
	c = 8.3561(4) Å	γ = 90°.
Volume	1929.35(16) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	2.369 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorção	4.302 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1280	
Tamanho do cristal	0.400 x 0.120 x 0.060 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.786 to 33.152°.	
Intervalos de índice	-15 ≤ h ≤ 14, -35 ≤ k ≤ 26, -12 ≤ l ≤ 6	
Reflexões coletadas	9019	
Reflexões independentes	3681 [R(int) = 0.0129]	
Completeness para theta = 25.242°	99.8 %	
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents	
Transmissão máx. e mín.	0.7465 and 0.4987	
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Dados / restrições / parâmetros	3681 / 0 / 114	
Perfeição de ajuste em F <sup>2</sup>	1.099	
Índices R finais [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0139, wR2 = 0.0363	
Índices R (all data)	R1 = 0.0141, wR2 = 0.0363	
Parâmetro de estrutura absoluta	0.013(9)	
Coefficiente de extinção	n/a	
Maior diferença de pico e buraco	0.619 and -0.370 e.Å <sup>-3</sup>	

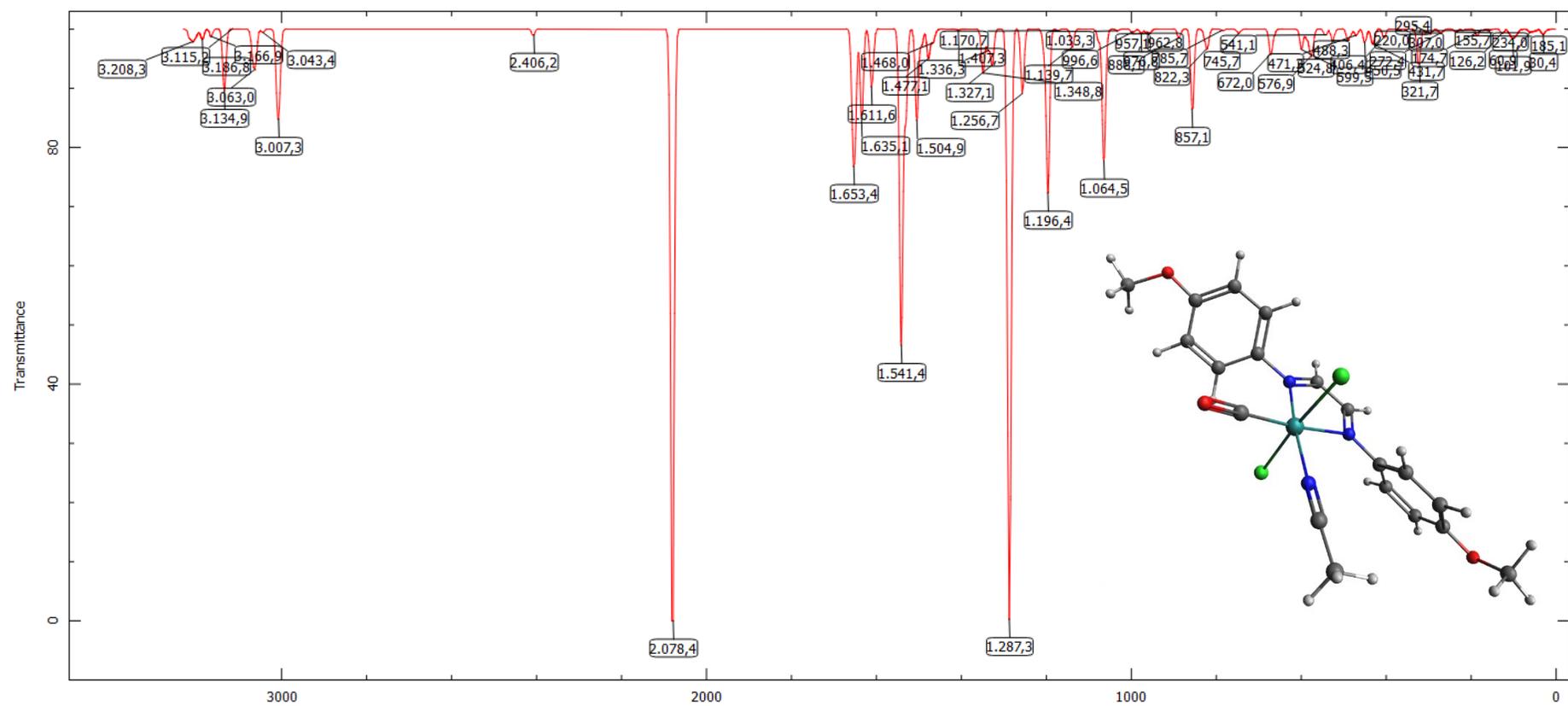
**APÊNDICE E - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS POSSÍVEIS PRODUTOS DA FOTÓLISE SIMULADOS****Sol-*cis*-CO**Figura 77 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-CO [1a].

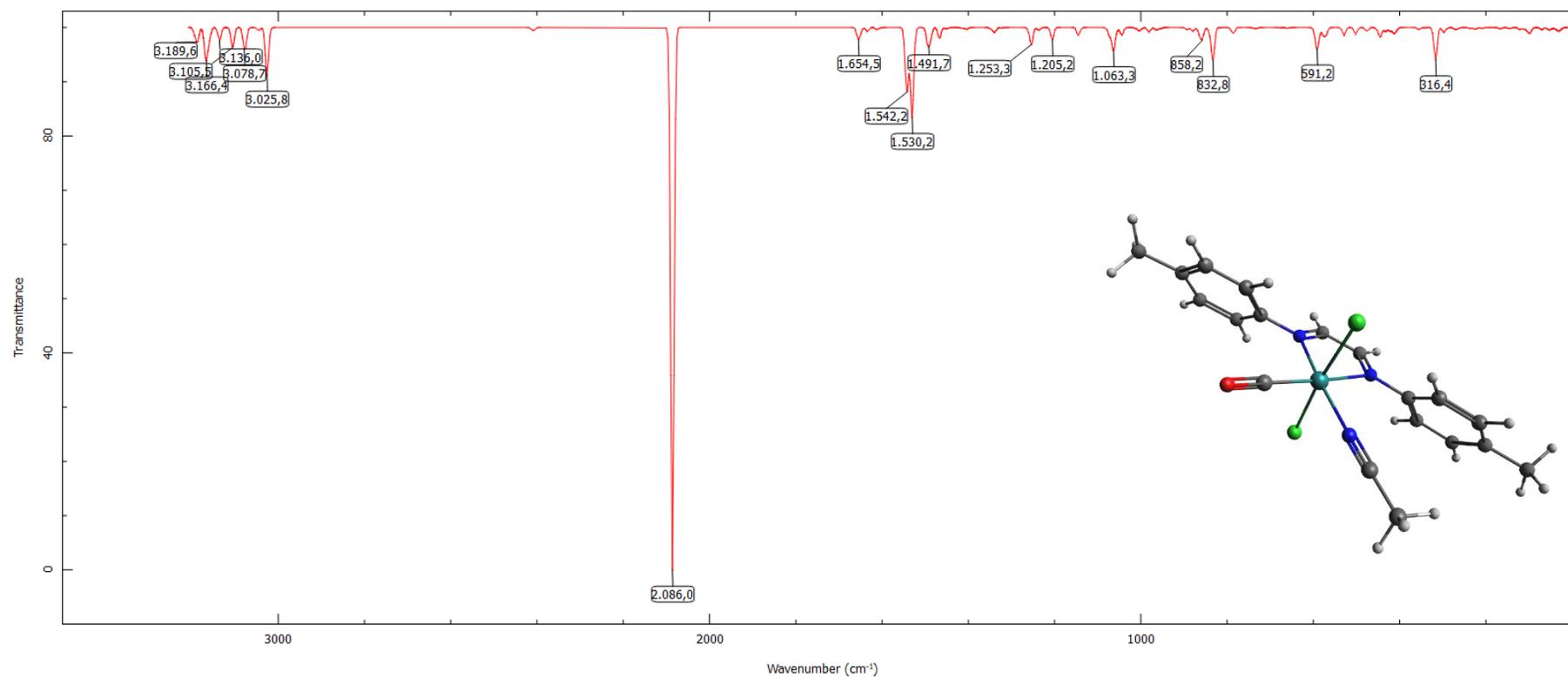
Figura 78 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-CO [1b].

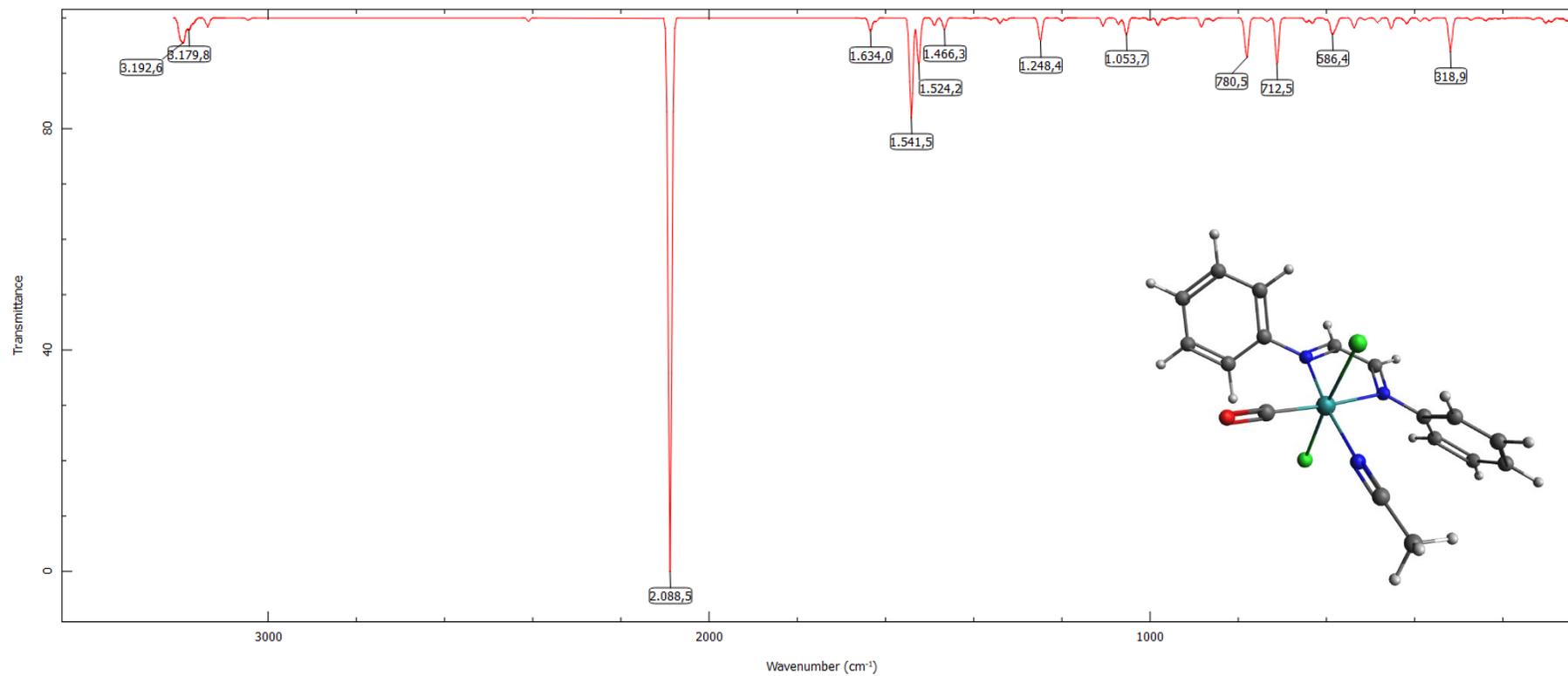
Figura 79 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-CO [1c].

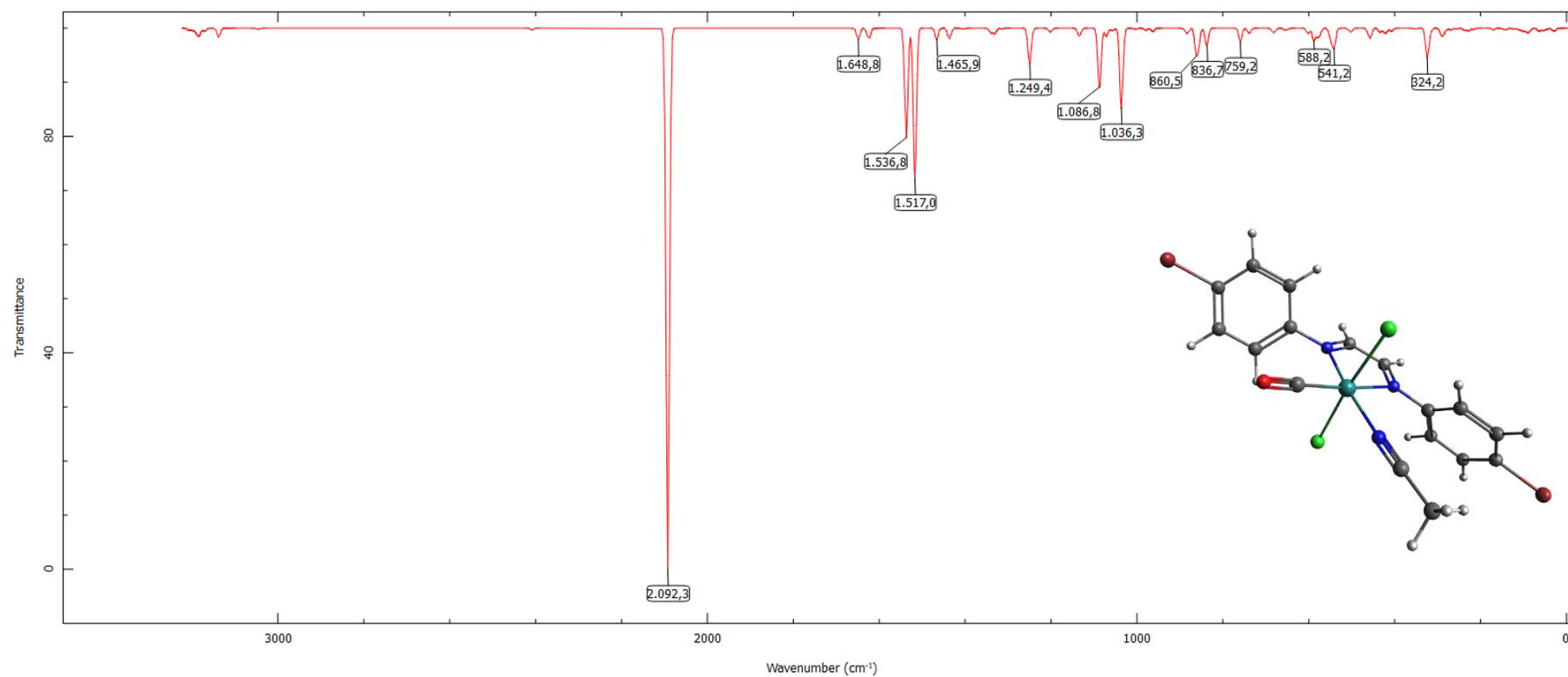
Figura 80 Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-CO [1d].

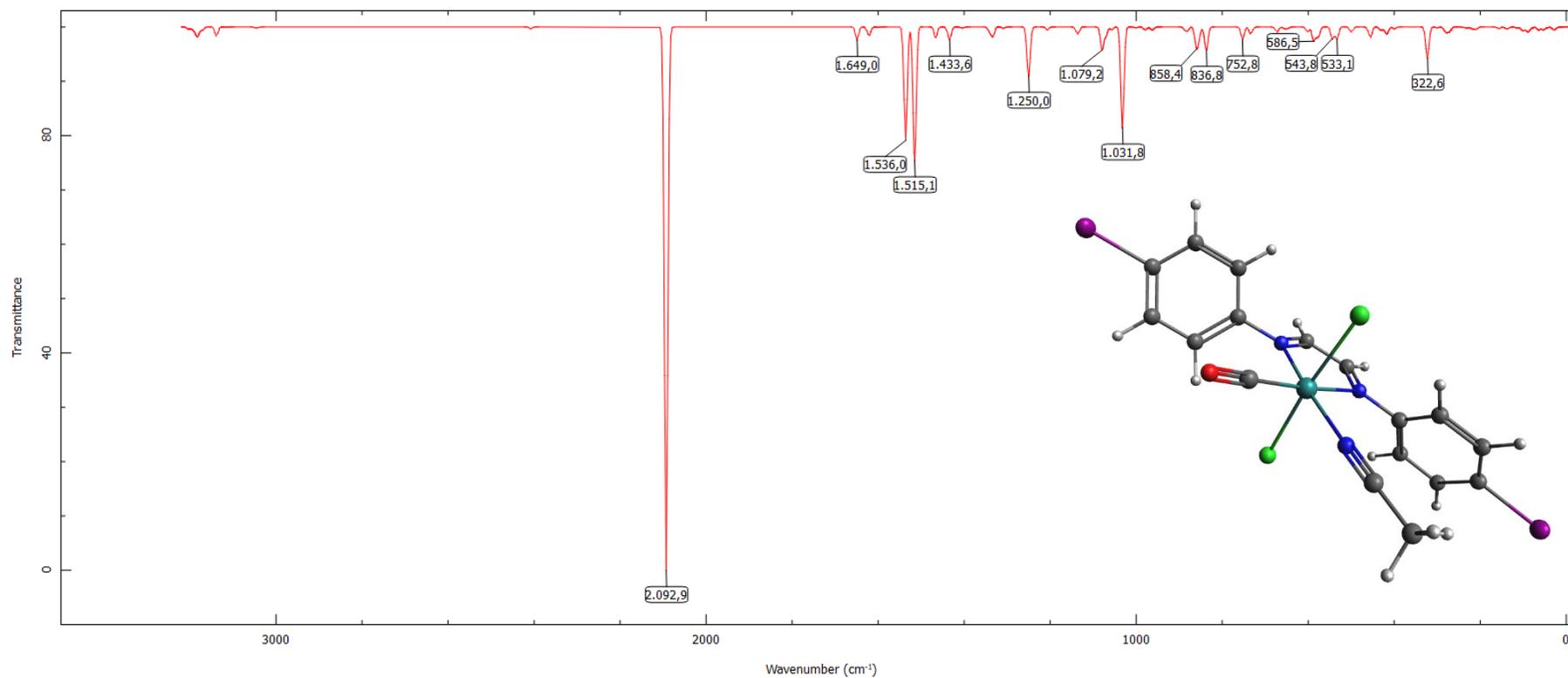
Figura 81 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-CO [1e].



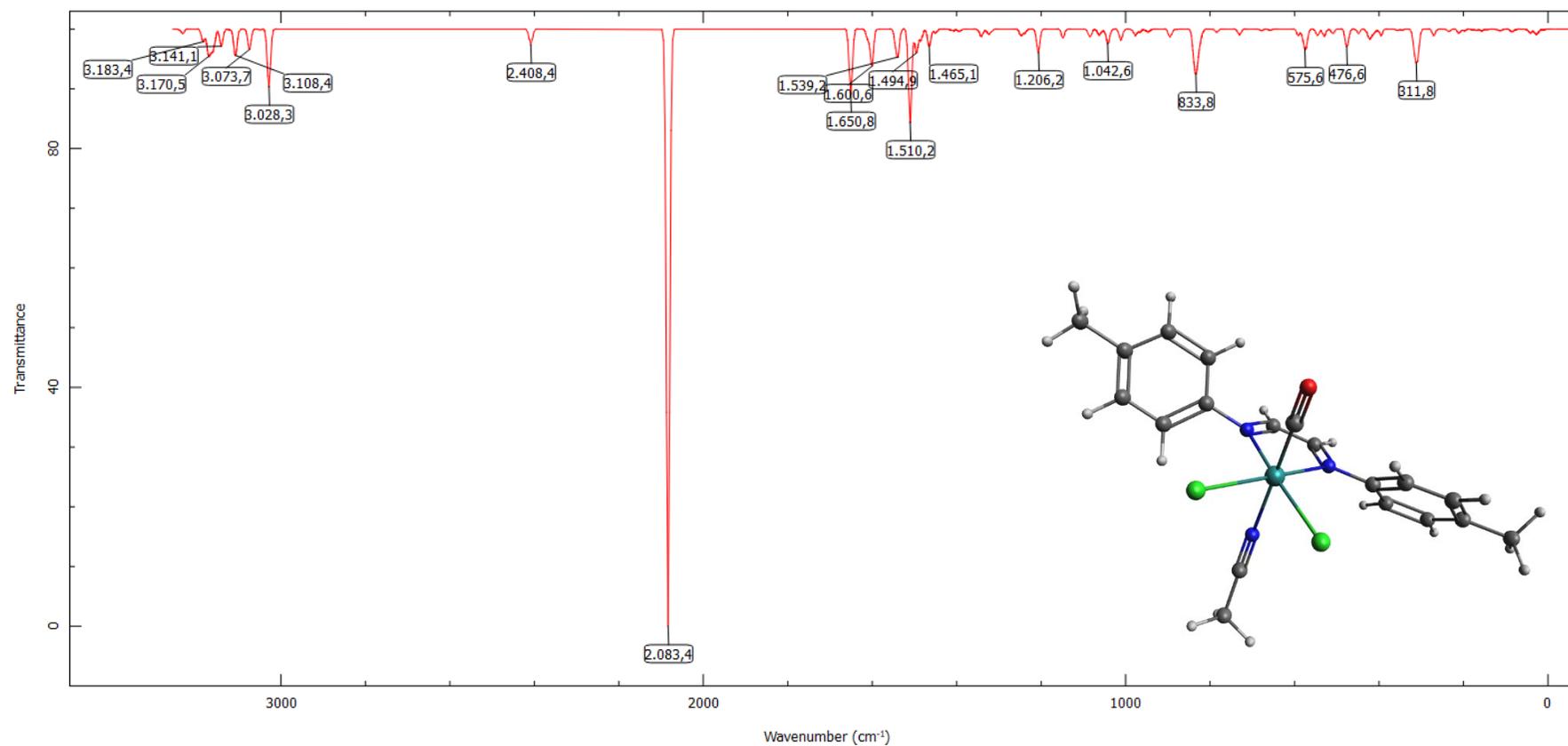
Figura 83 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-CO [1b].

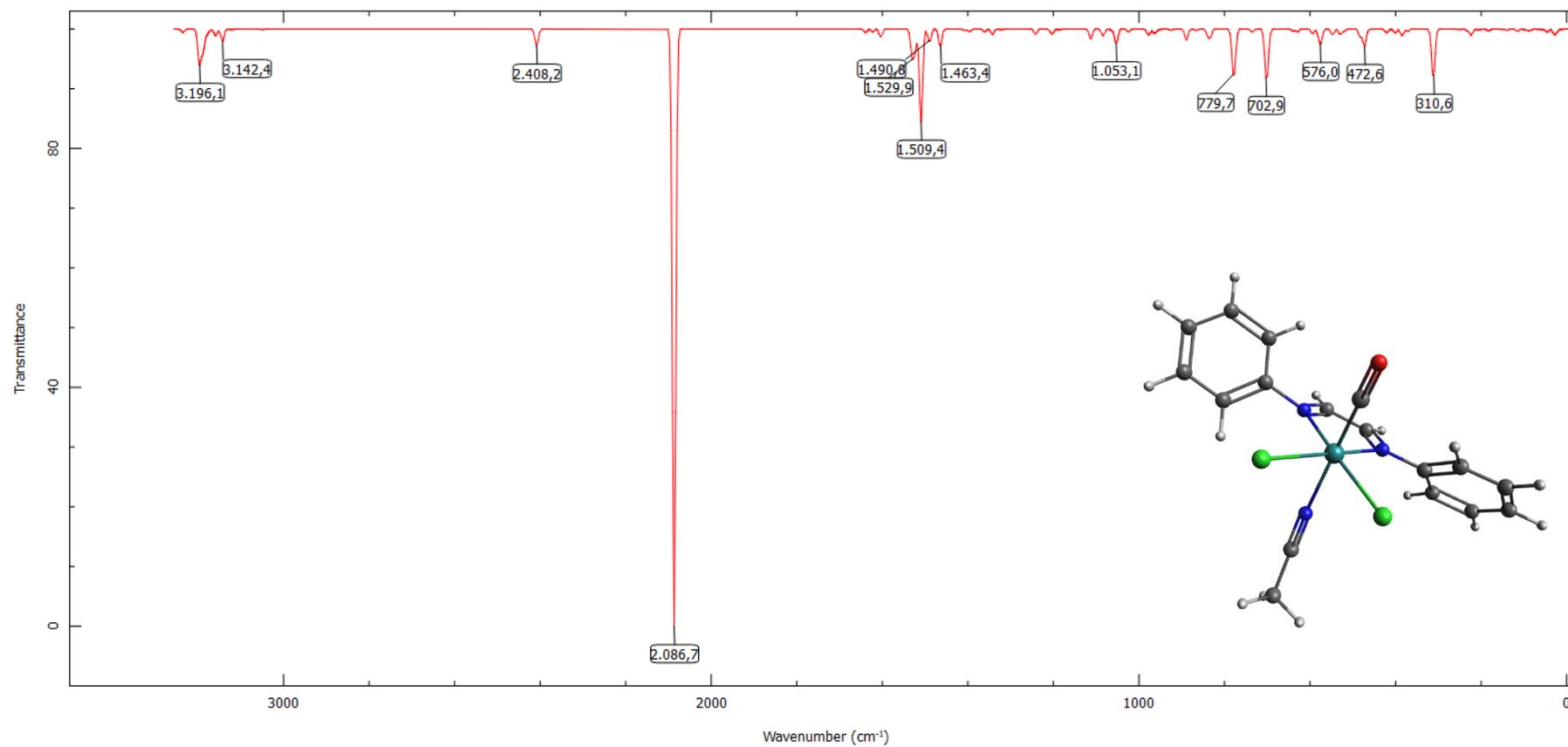
Figura 84 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-CO [1c].

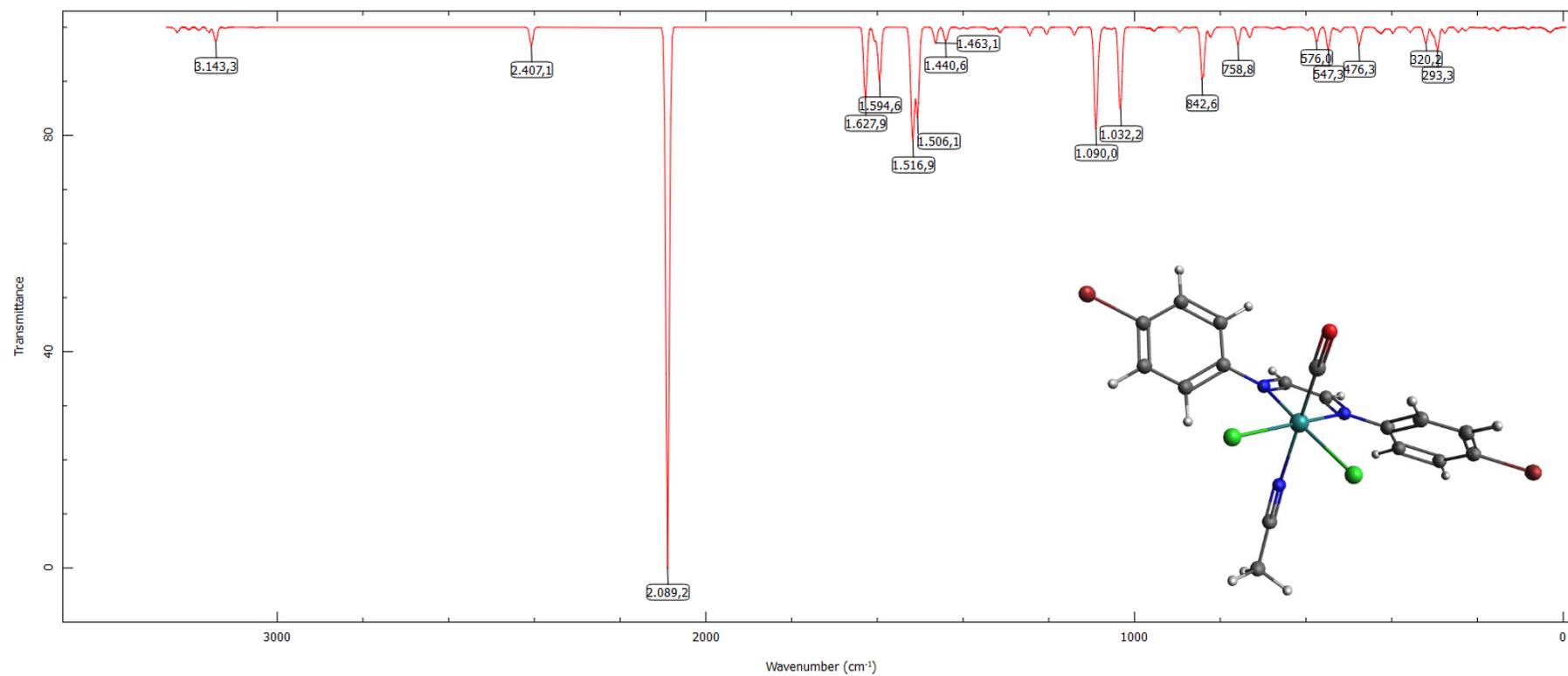
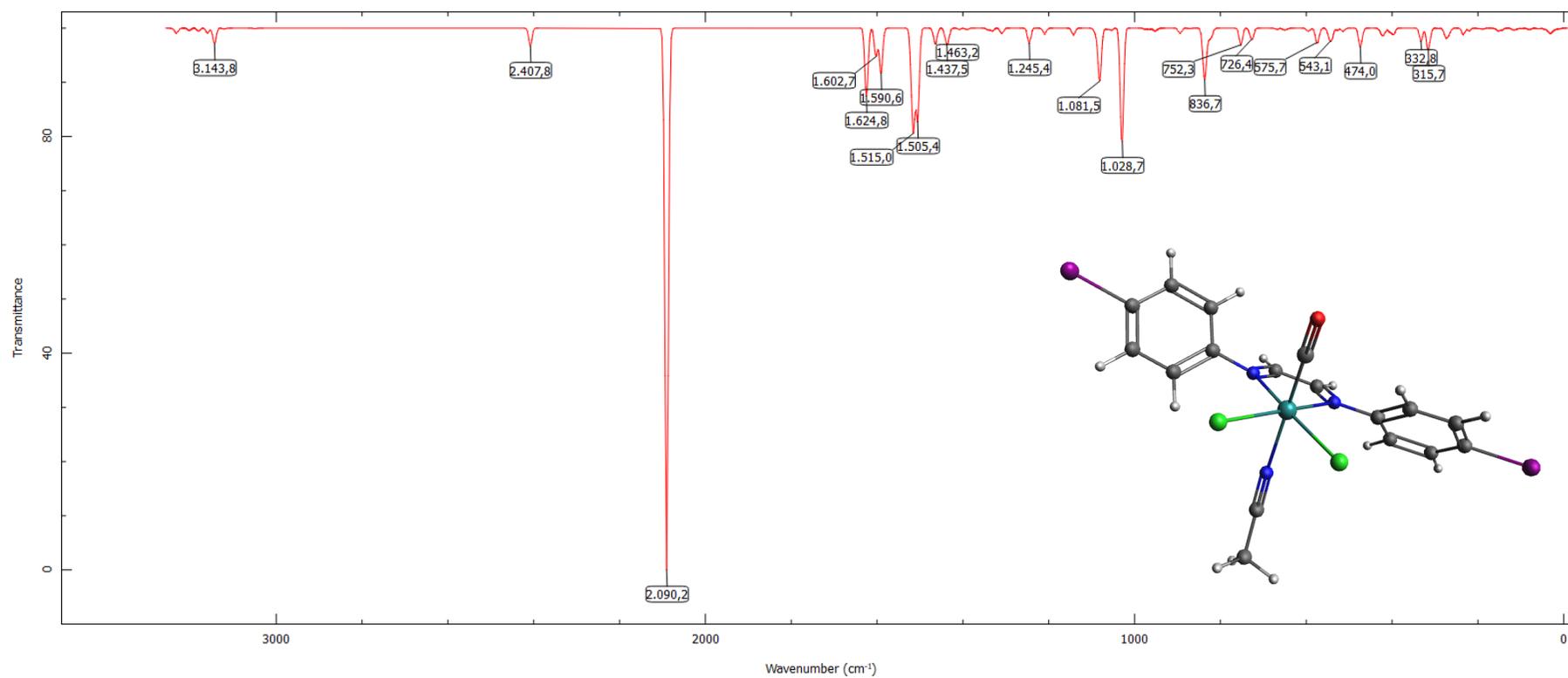
Figura 85 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-CO [1d].

Figura 86 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-CO [1e].

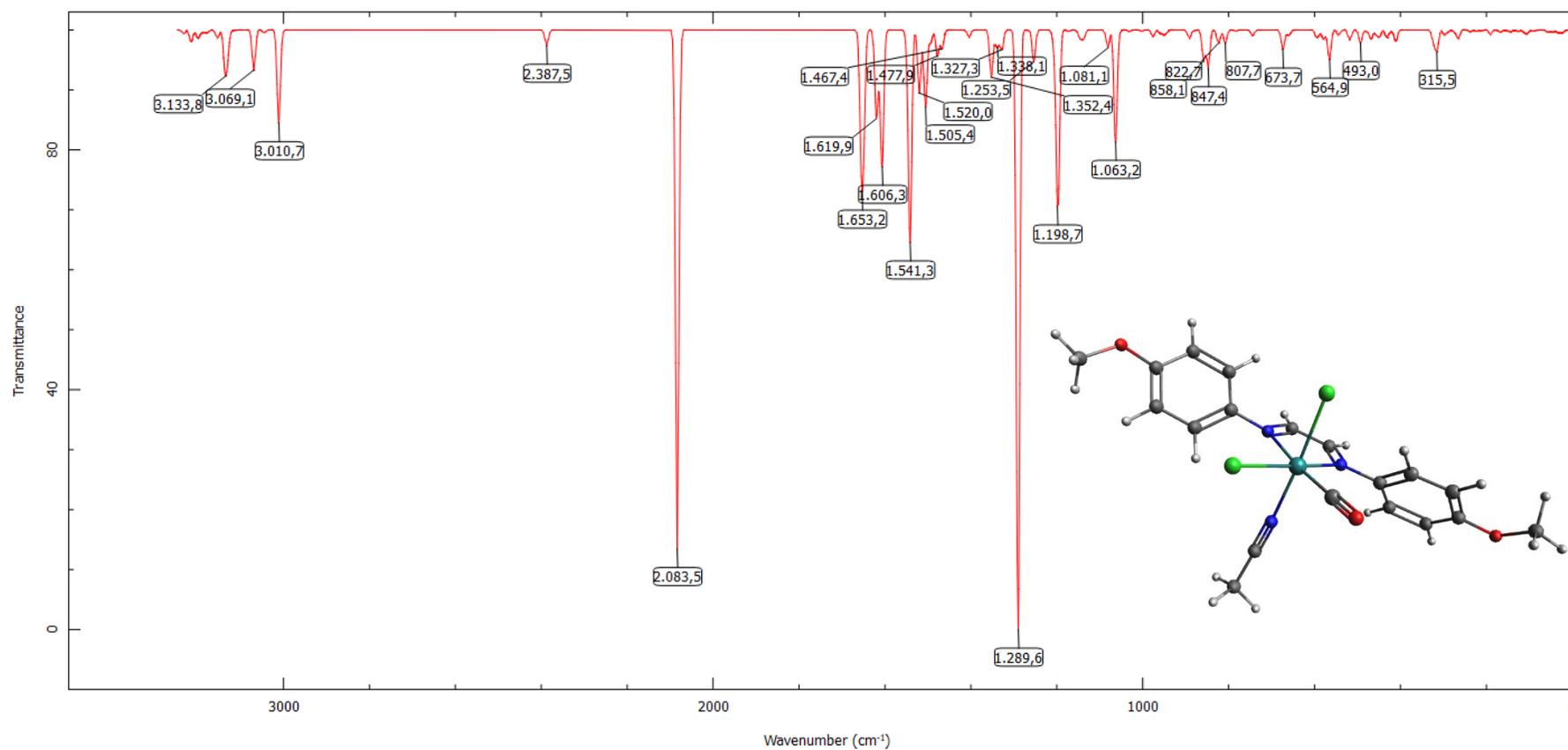
**Sol-trans-CI**Figura 87 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-CI [1a].

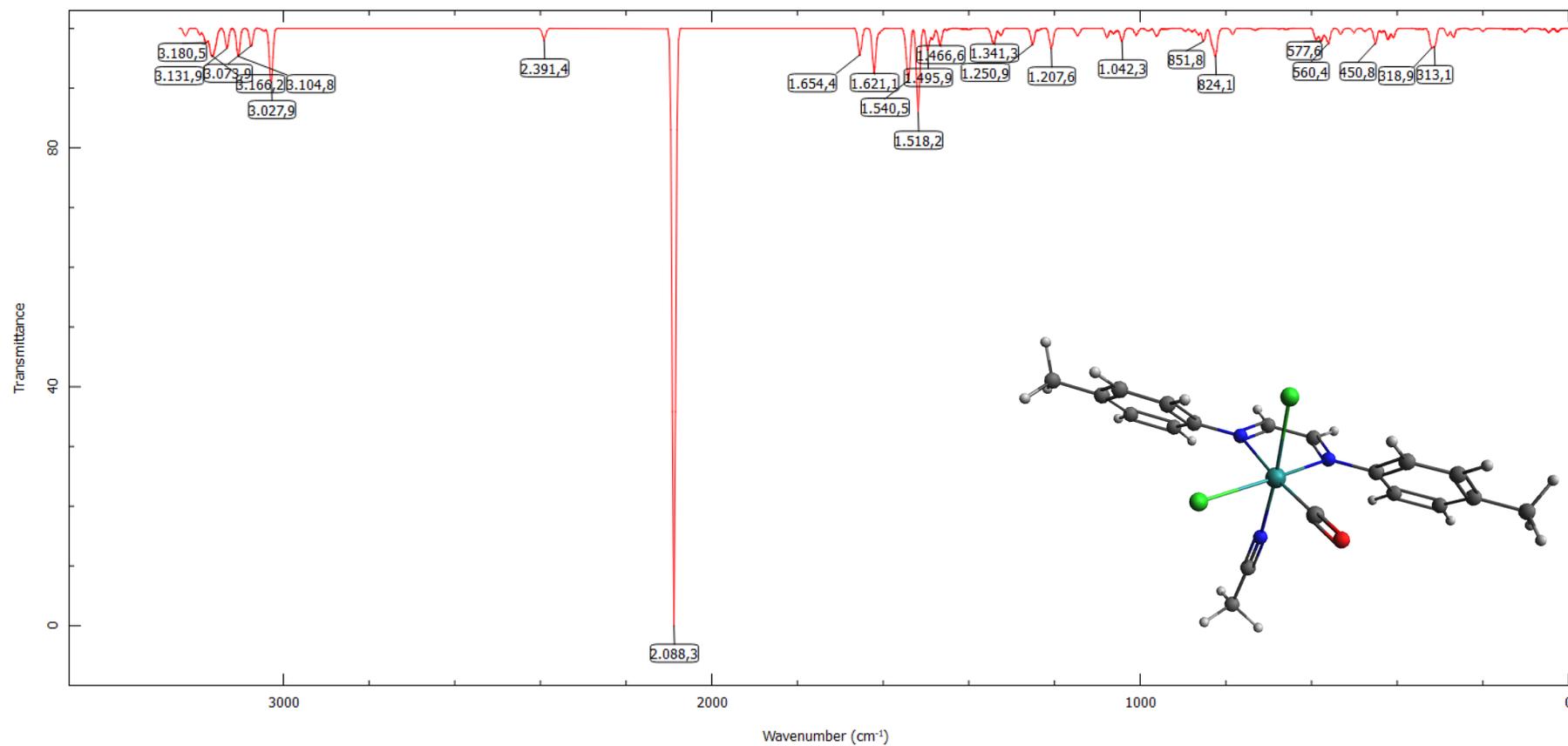
Figura 88 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-Cl [1b].

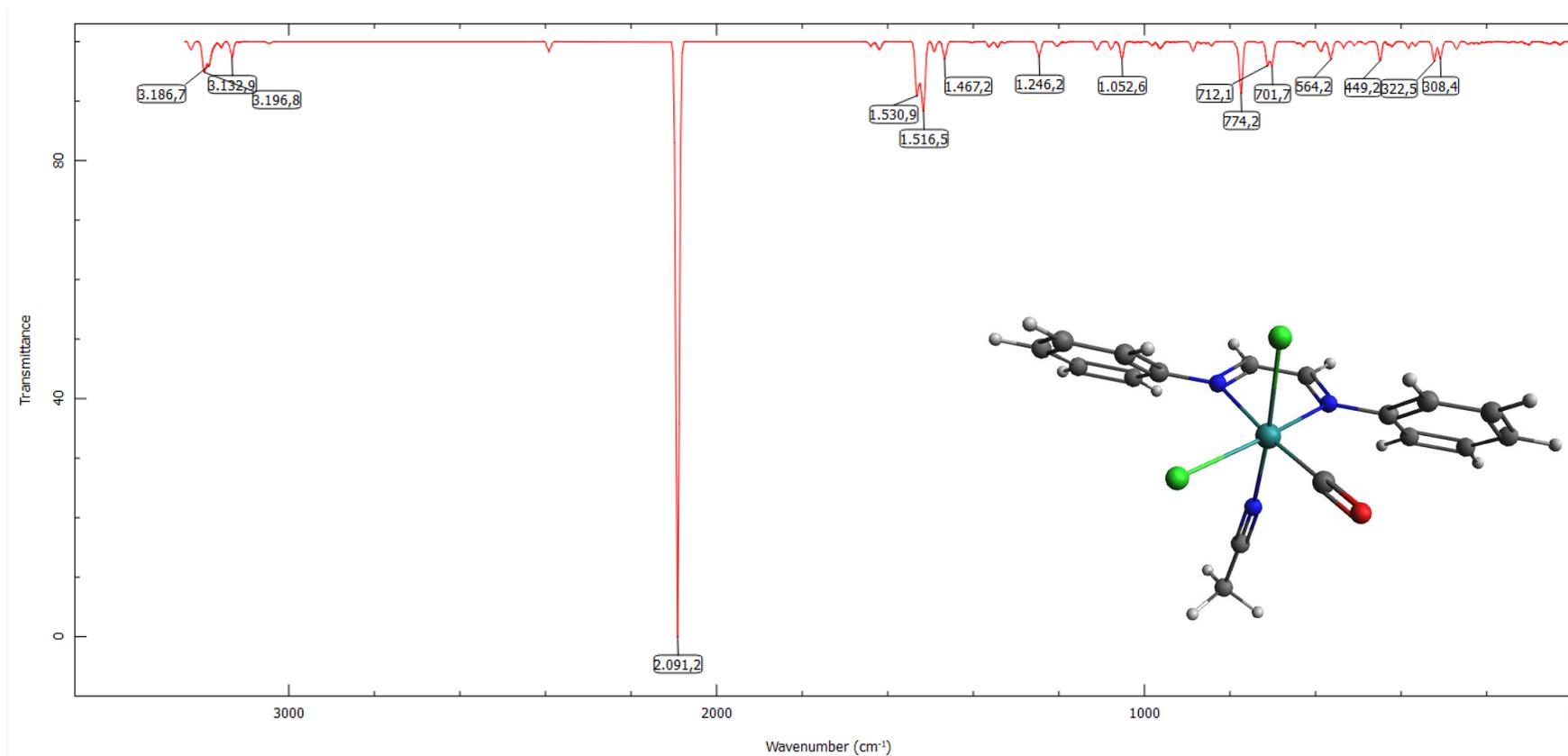
Figura 89 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-Cl [1c].

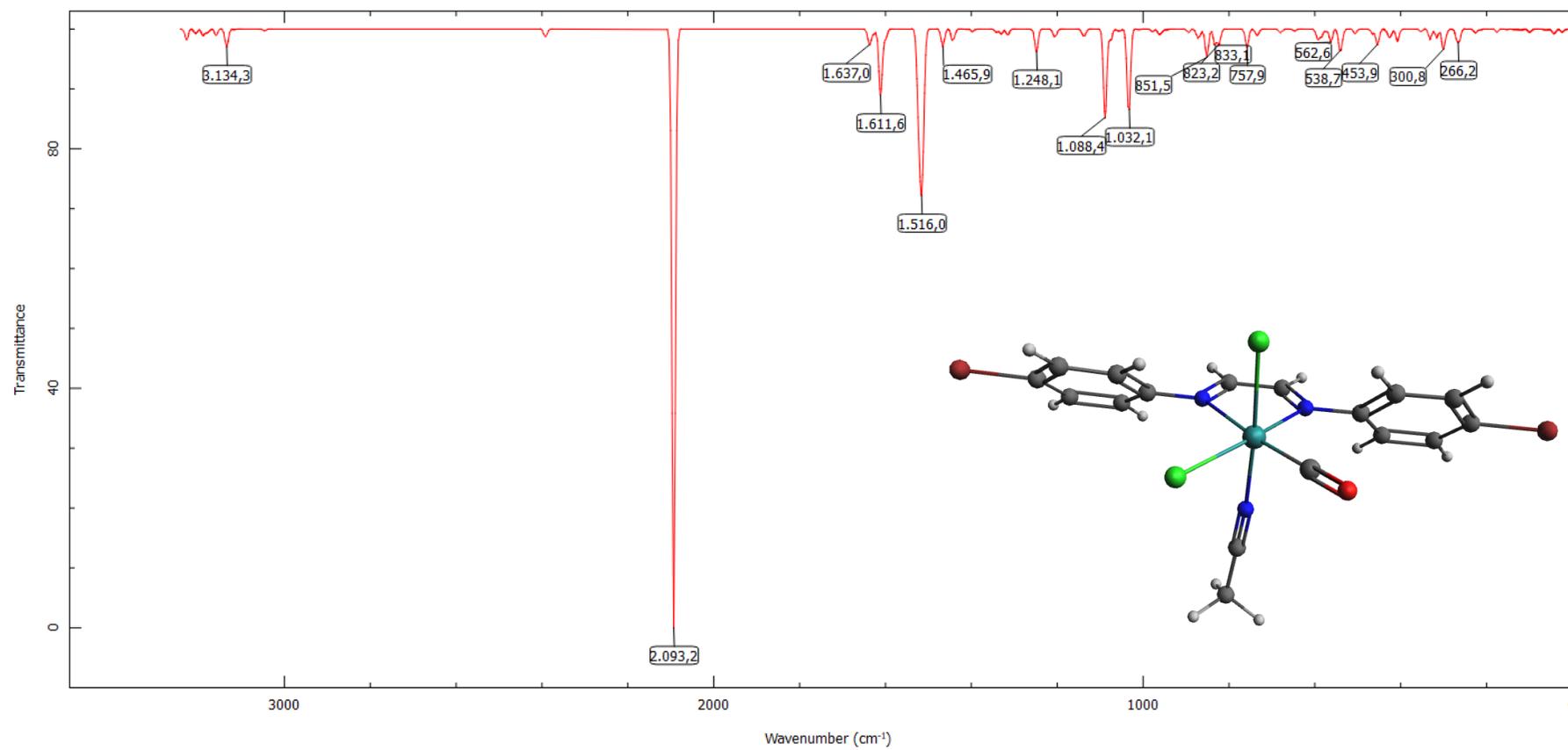
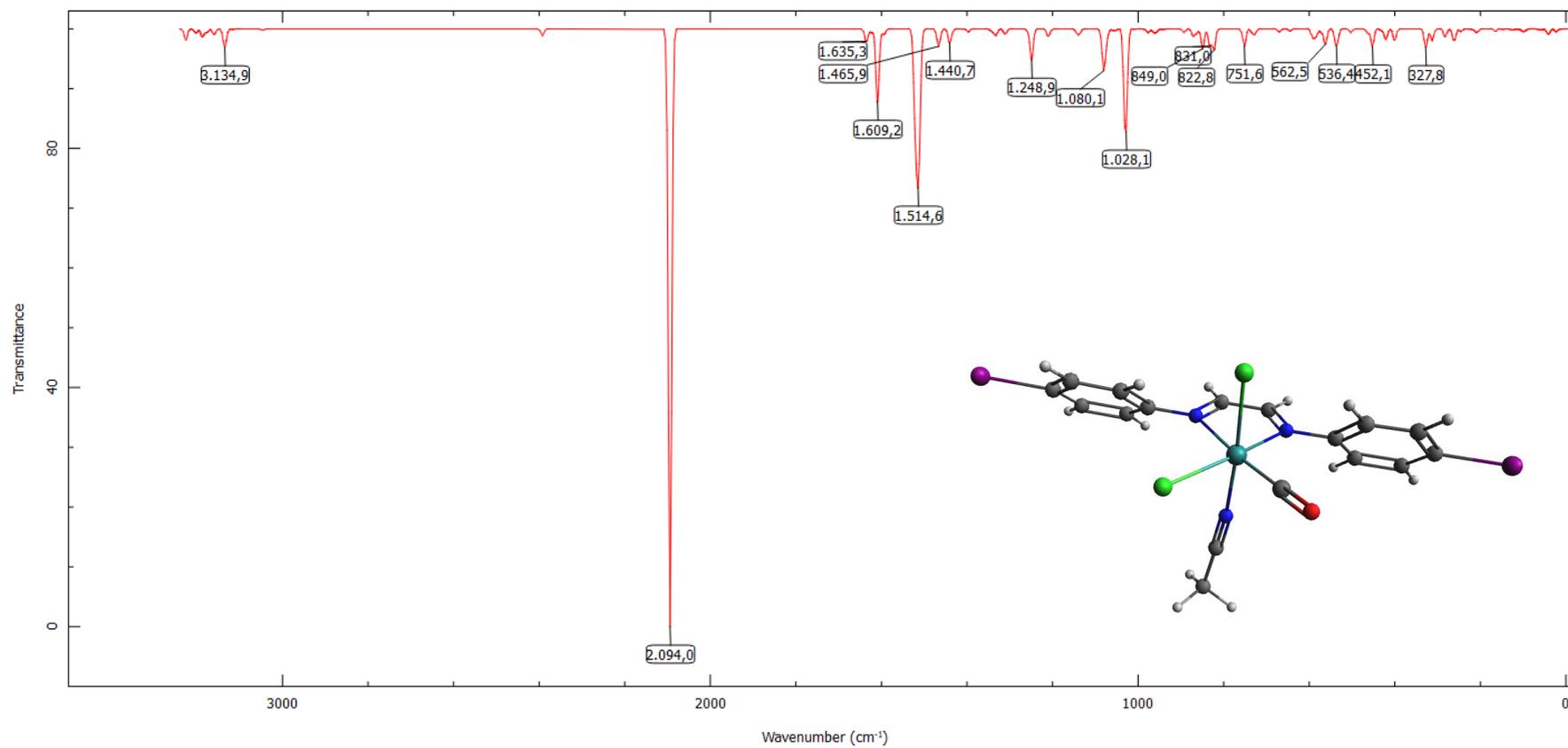
Figura 90 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-Cl [1d].

Figura 91 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*trans*-Cl [1e].

**Sol-cis-CI**

Figura 92 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-cis-CI [1a].

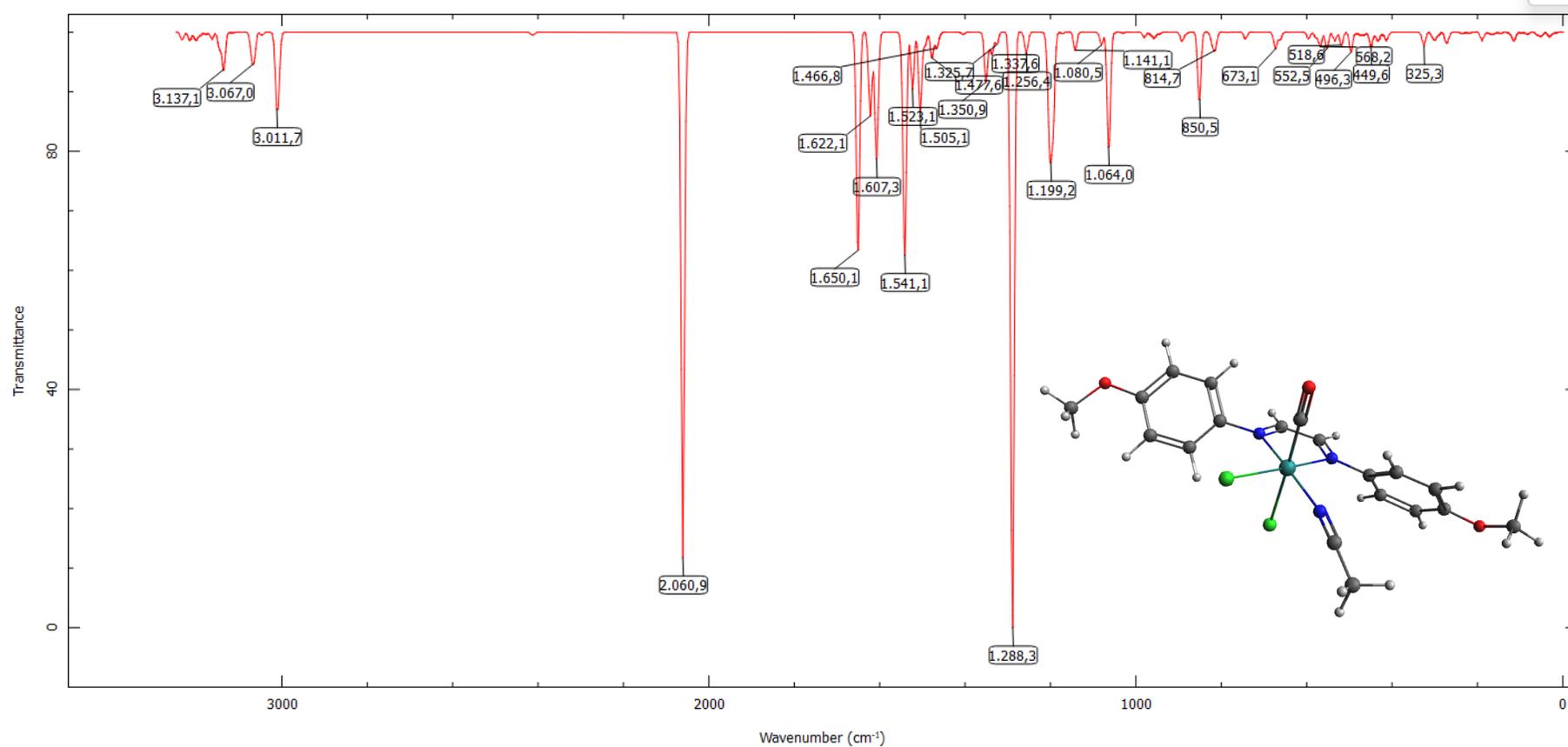


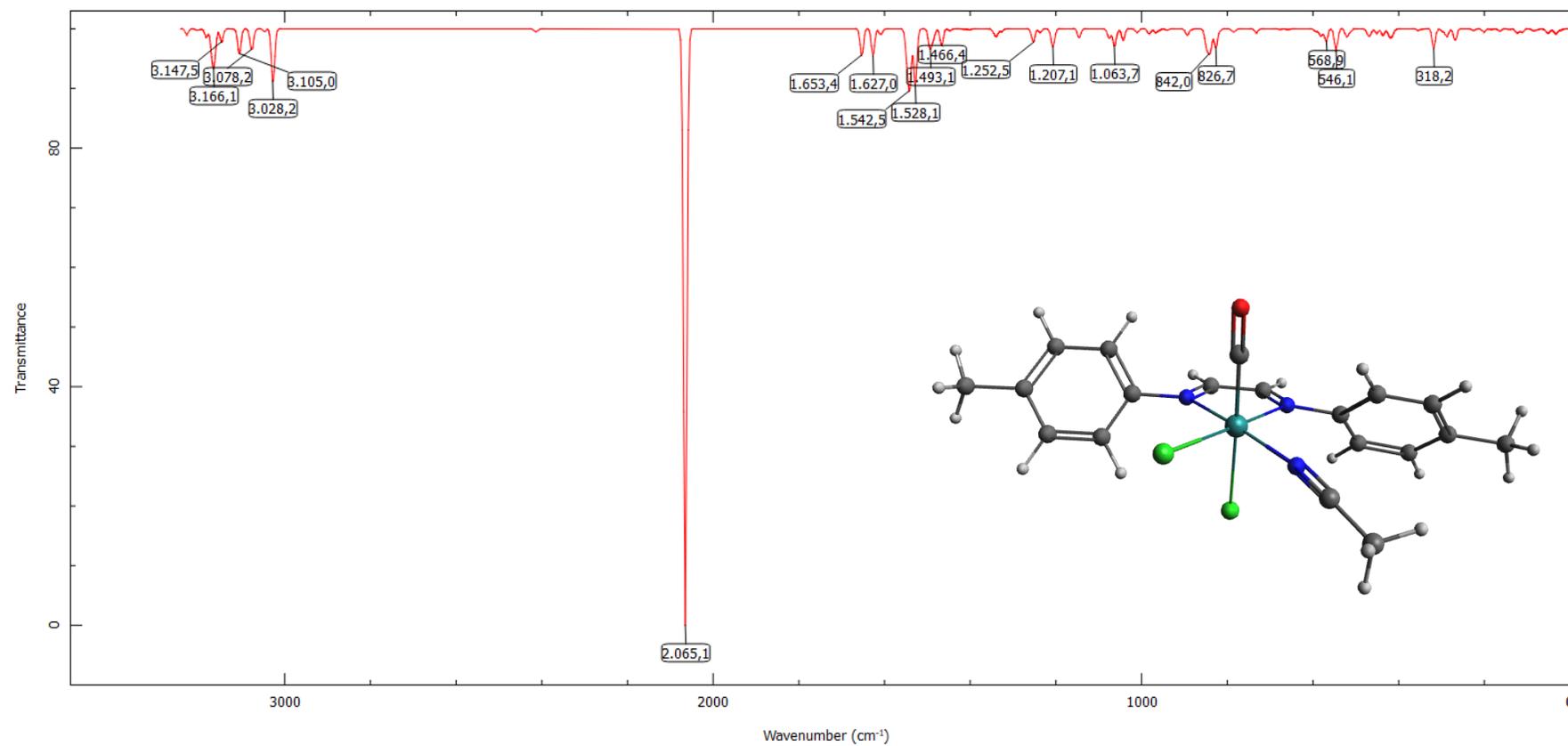
Figura 93 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-Cl [1b].

Figura 94 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-cis-Cl [1c].

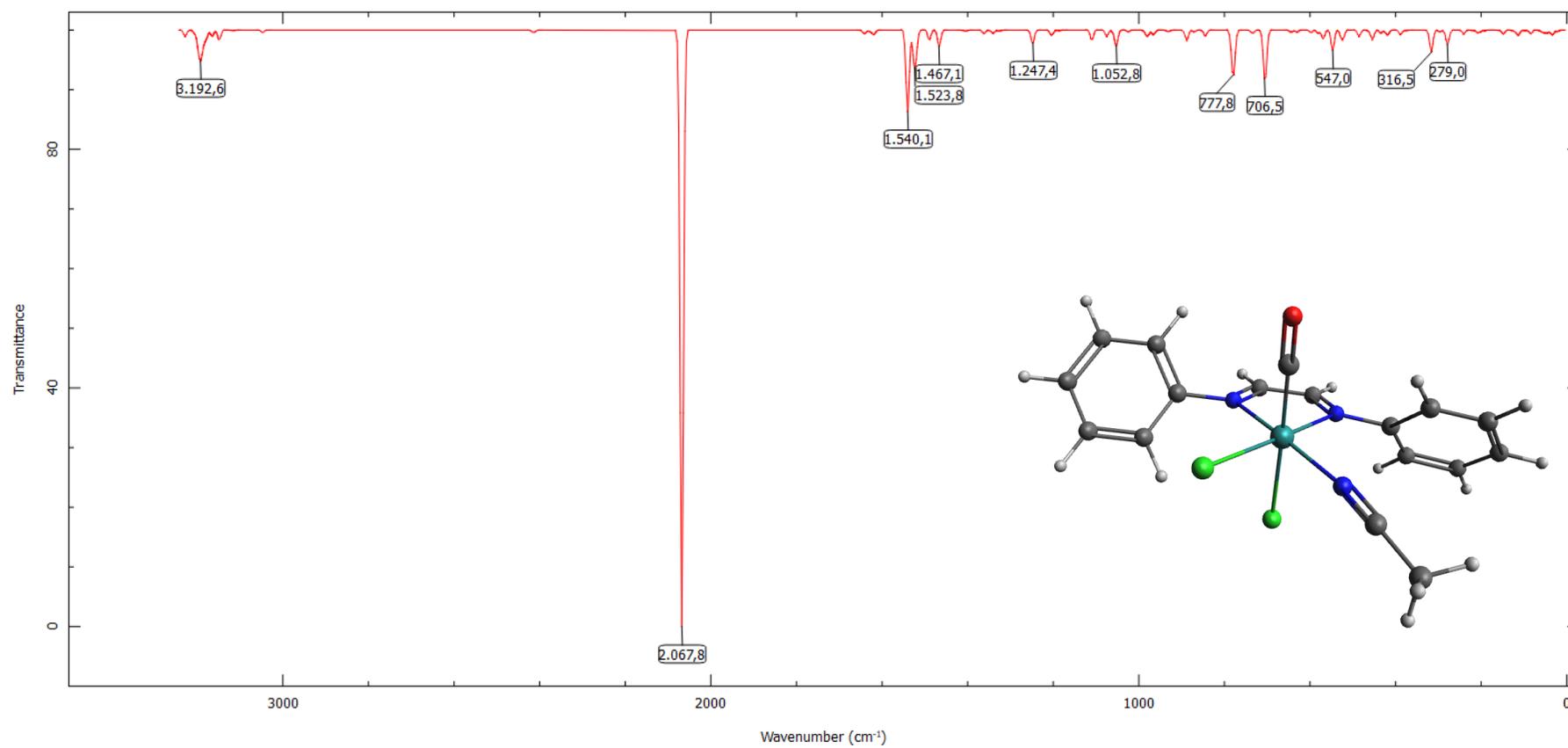


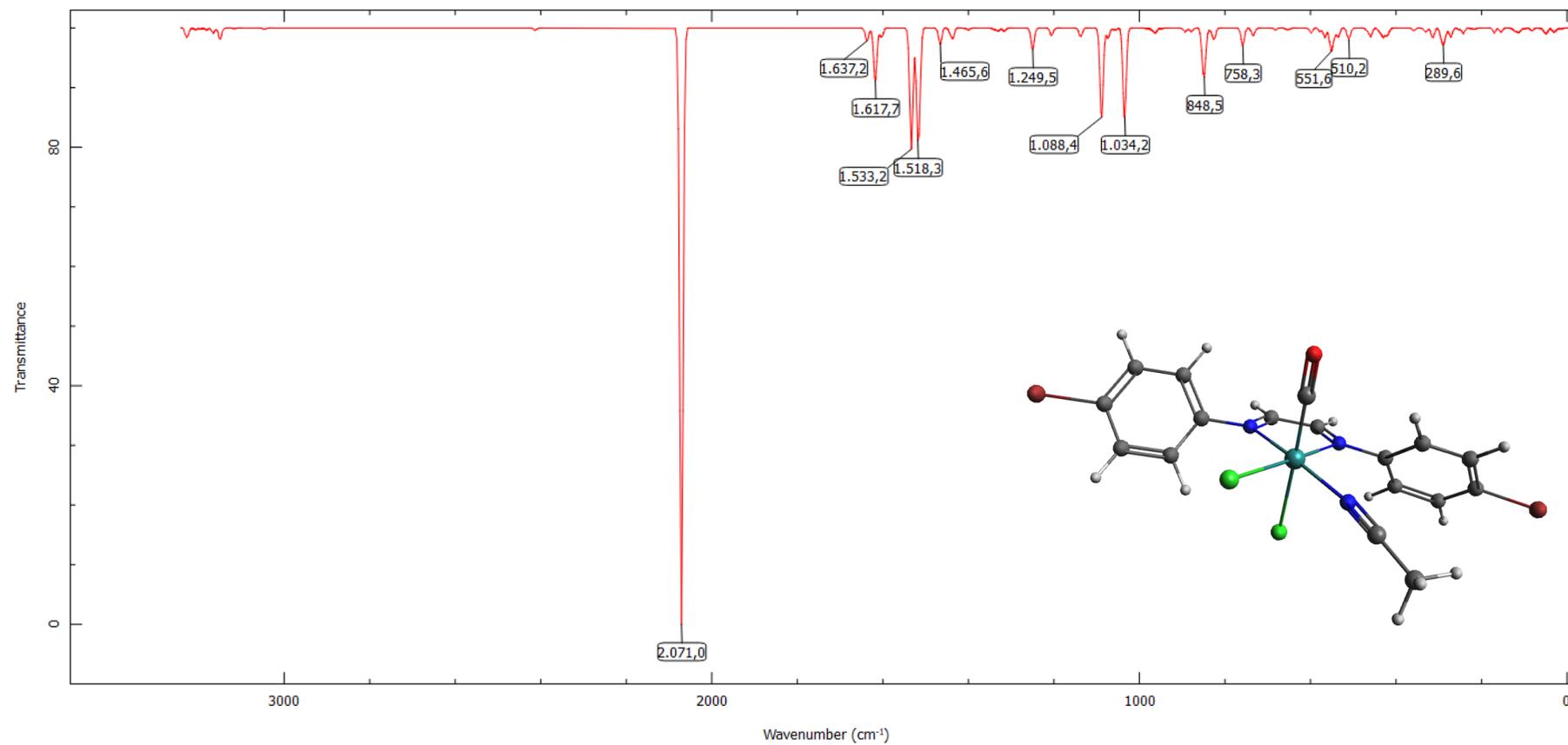
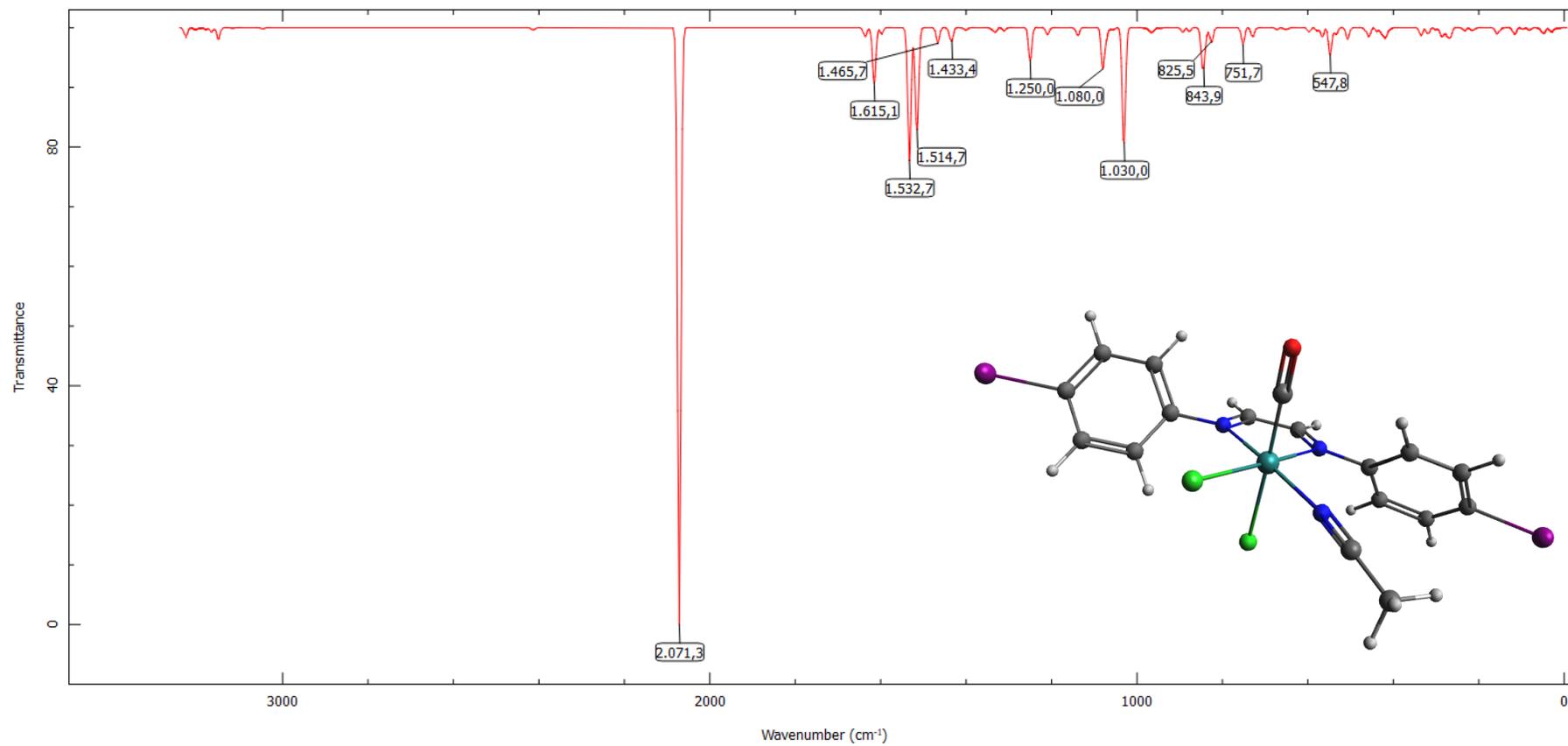
Figura 95 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-Cl [1d].

Figura 96 - Espectro de infravermelho simulado obtido por DFT do produto Sol-*cis*-Cl [1e].

**APÊNDICE F - ESPECTROS DE RMN DE  $^1\text{H}$  DOS LIGANTES E  
COMPLEXOS COM AS INTEGRAÇÕES DOS RESOECTIVOS SINAIS**

Figura 97. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante OMe-DAB e do complexo[1a] em  $\text{CDCl}_3$ , com TMS em  $\delta=0,00$  ppm

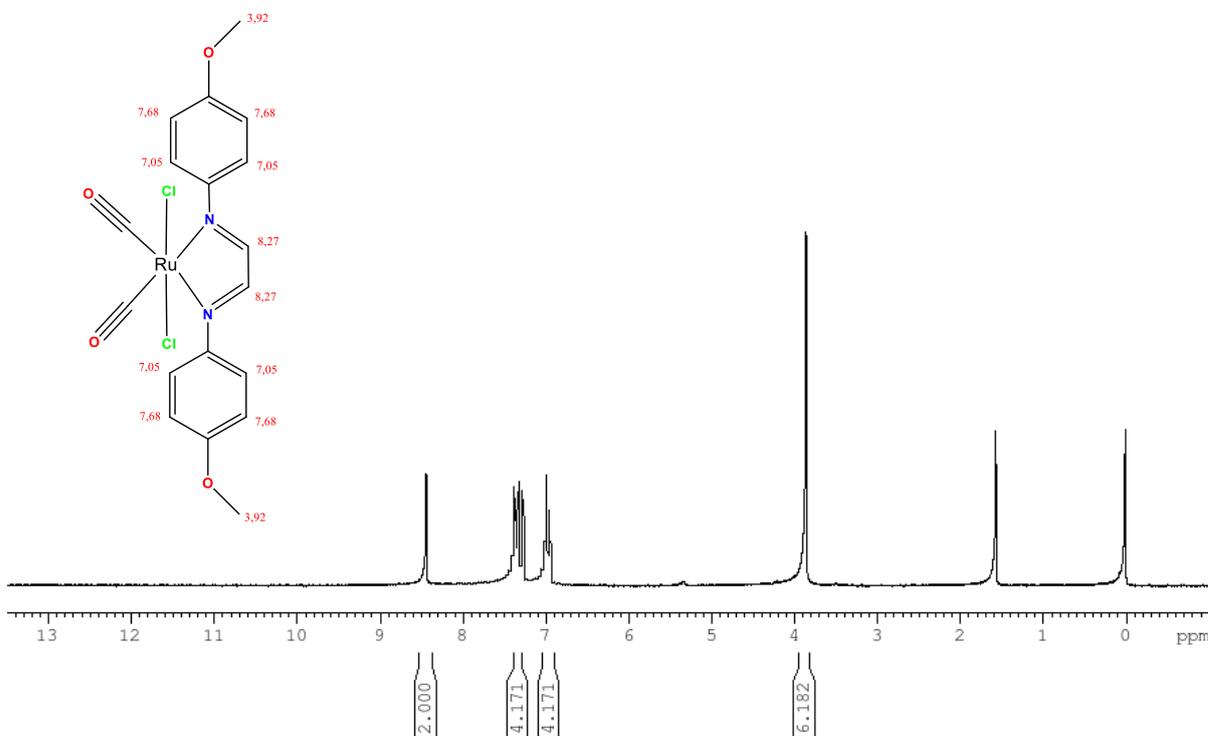
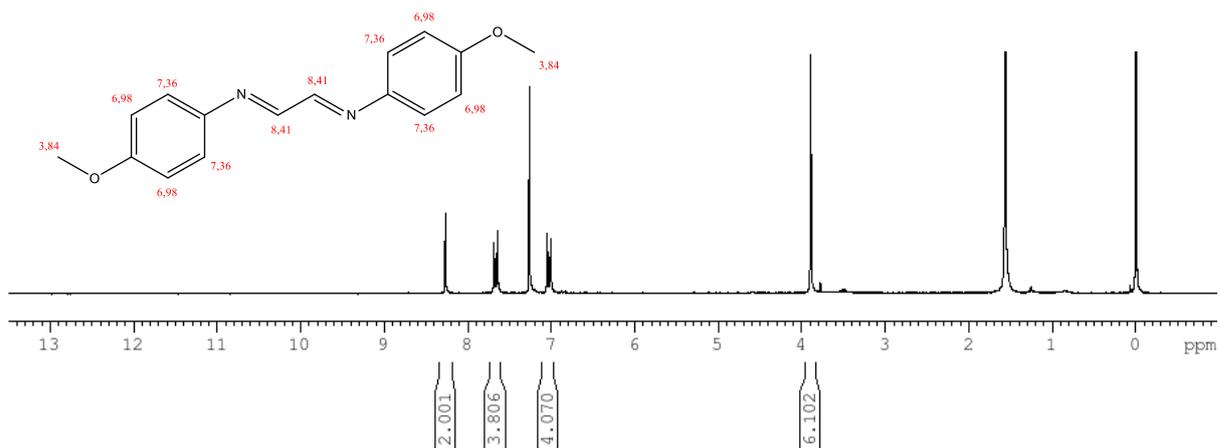


Figura 98. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante Me-DAB e do complexo[1b] em  $\text{CDCl}_3$ , com TMS em  $\delta=0,00$  ppm

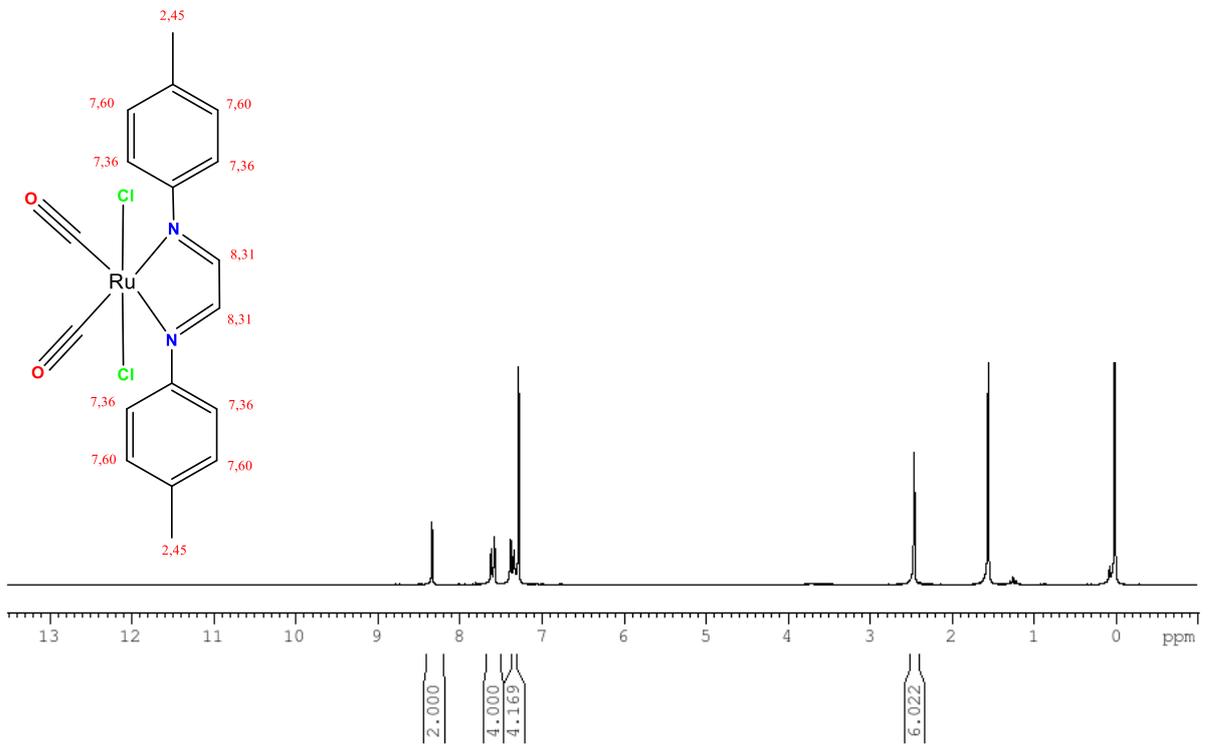
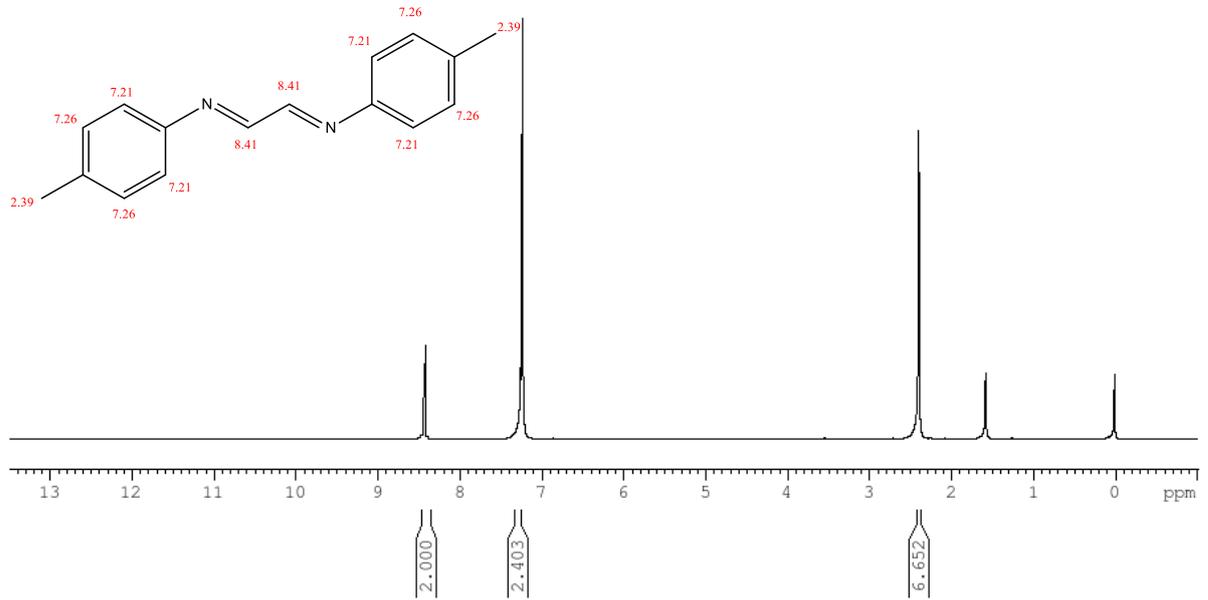


Figura 99. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante H-DAB e do complexo[1c] em  $\text{CDCl}_3$ , com TMS em  $\delta=0,00$  ppm

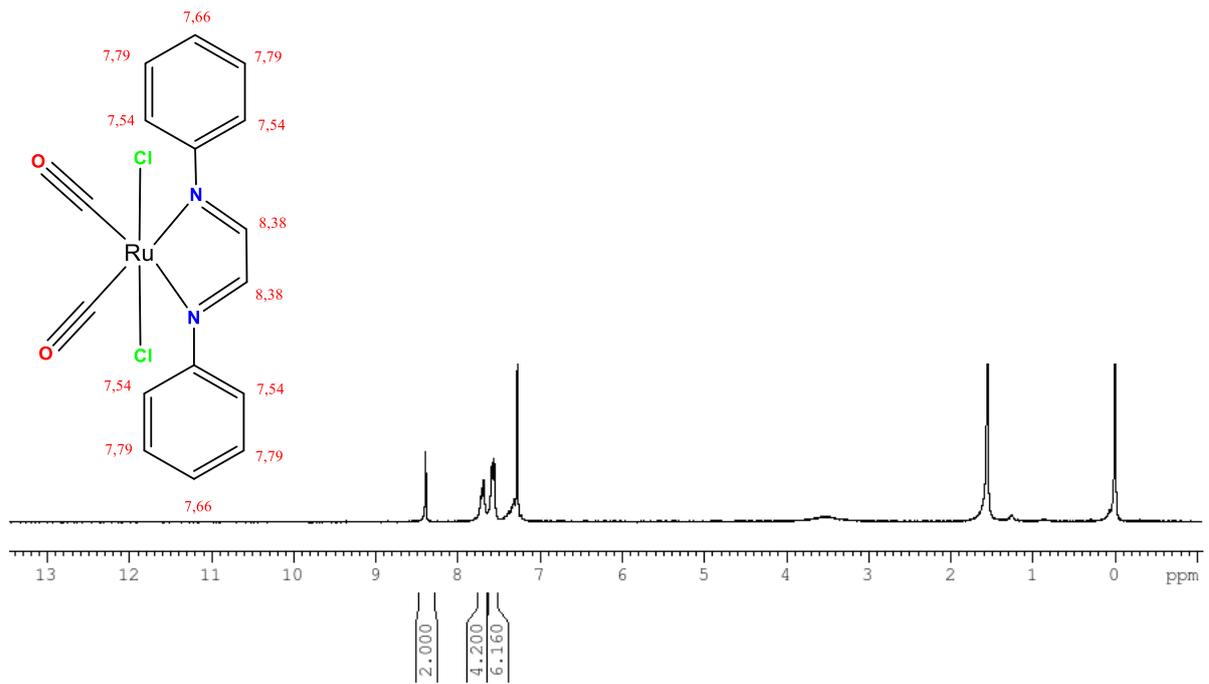
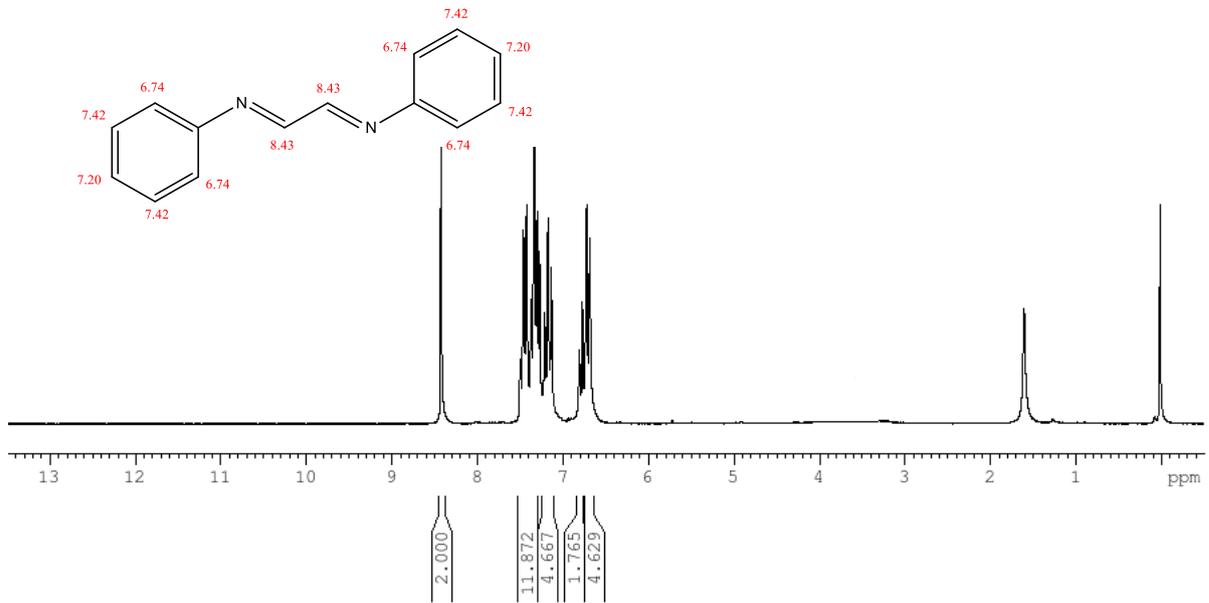


Figura 100. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante Br-DAB e do complexo[1d] em  $\text{CDCl}_3$ , com TMS em  $\delta=0,00$  ppm

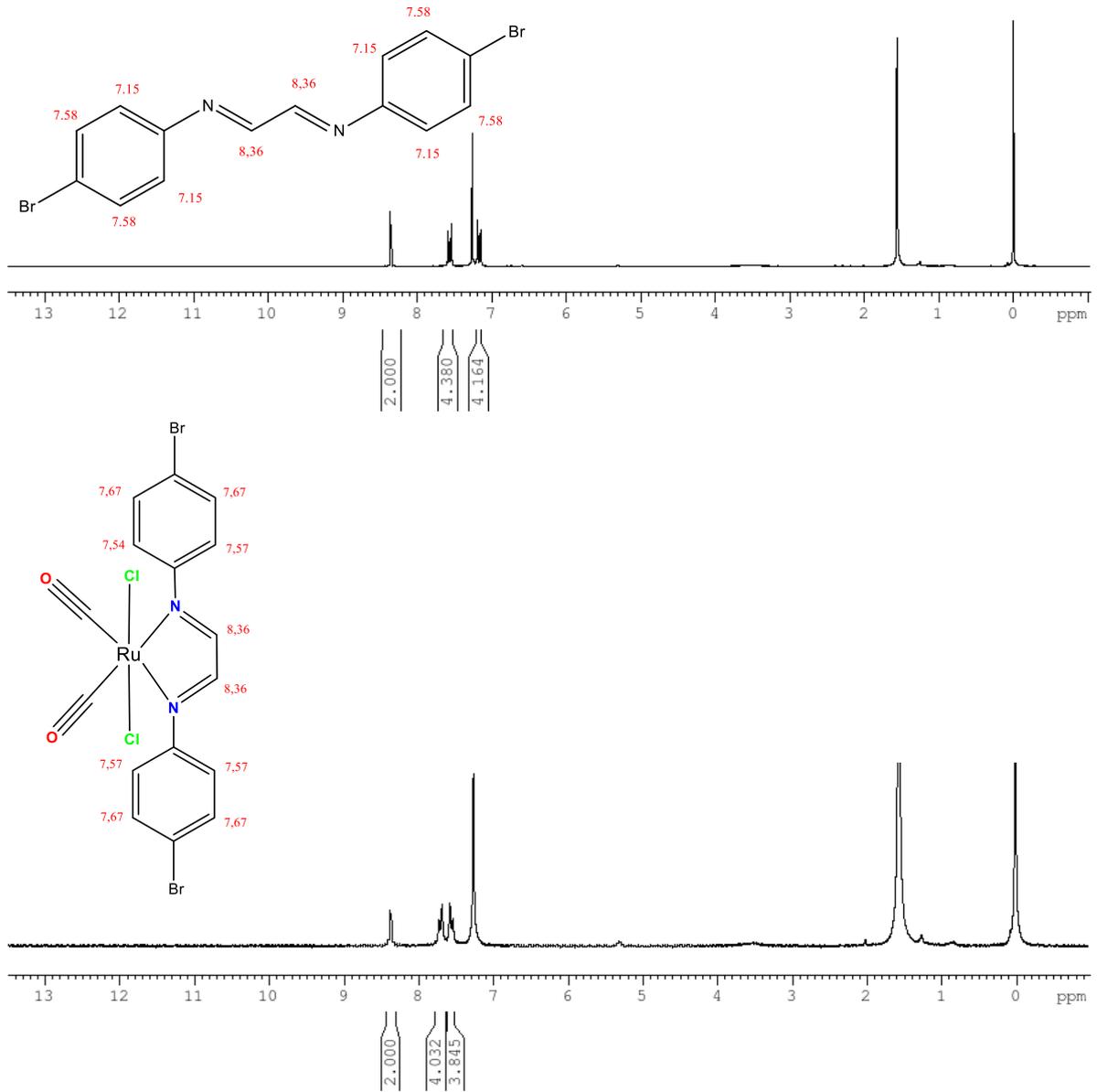
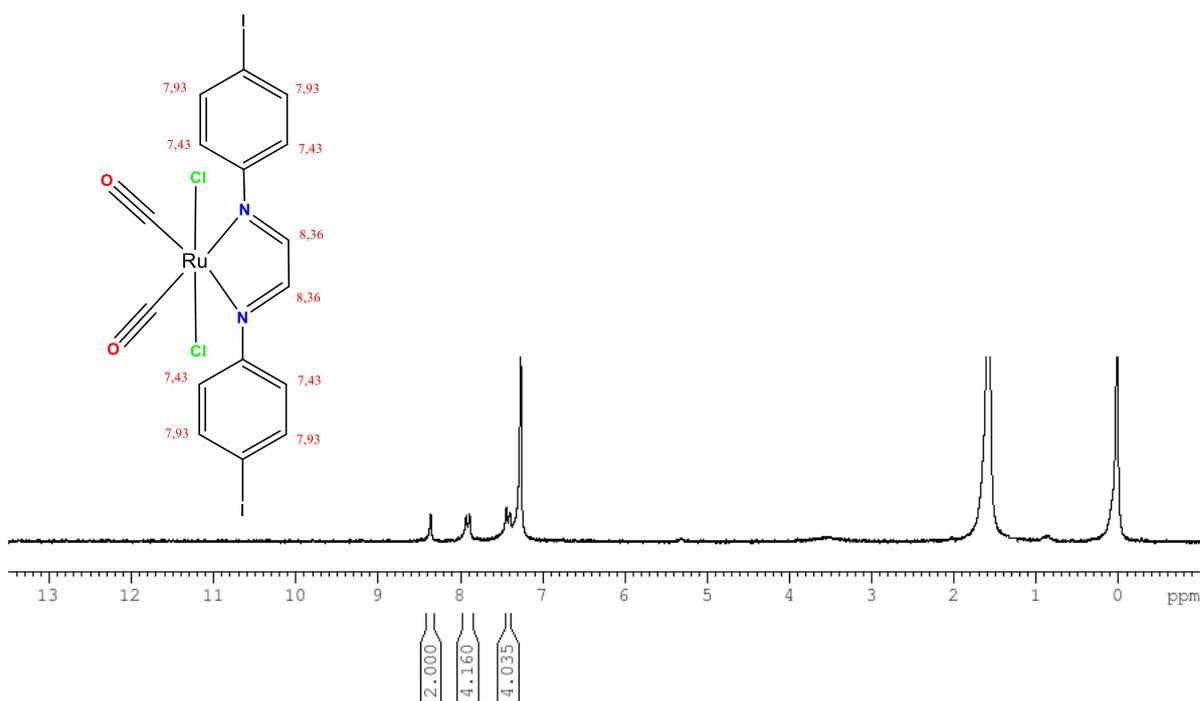
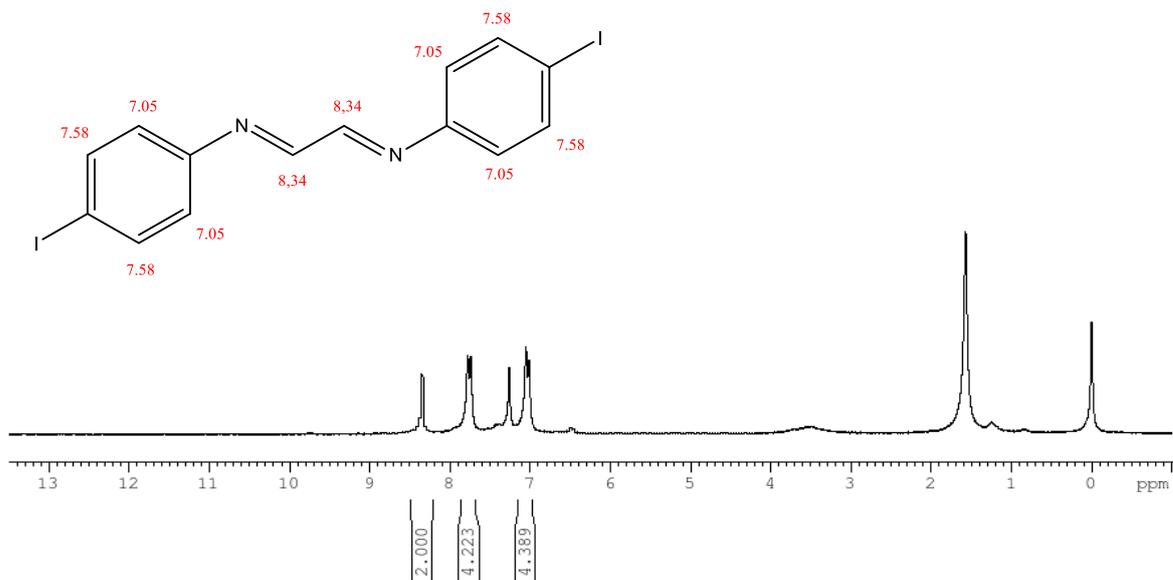


Figura 101. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante I-DAB e do complexo[1e] em  $\text{CDCl}_3$ , com TMS em  $\delta=0,00$  ppm



## APÊNDICE G – FICHA DE DADOS DOS COMPLEXOS

[1a] – RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>OMe-DAB

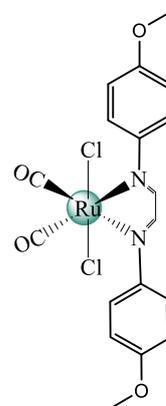
Formula molecular - C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ru

Massa – 495,31 g/mol

Solúvel em: Cloreto de metileno, Acetonitrila

Parcialmente solúveis em: Metanol e Etanol

Cor: Vermelho



[1b] – RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Me-DAB

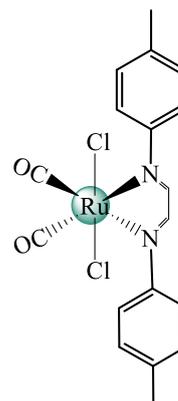
Formula molecular - C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ru

Massa – 463,96 g/mol

Solúvel em: Cloreto de metileno, Acetonitrila

Parcialmente solúveis em: Metanol e Etanol

Cor: Vermelho



[1c] – RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H-DAB

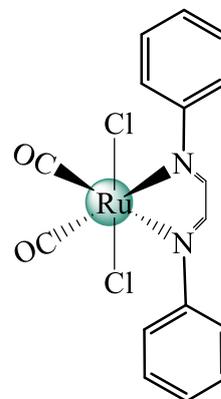
Formula molecular - C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ru

Massa – 436,25 g/mol

Solúvel em: Cloreto de metileno, Acetonitrila

Parcialmente solúveis em: Metanol e Etanol

Cor: Laranja



[1d] – RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Br-DAB

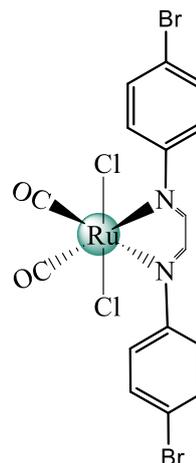
Formula molecular - C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ru

Massa – 594,05 g/mol

Solúvel em: Cloreto de metileno, Acetonitrila

Parcialmente solúveis em: Metanol e Etanol

Cor: Vermelho escuro



[1e] – RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>I-DAB

Formula molecular - C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ru

Massa – 688,05 g/mol

Solúvel em: Cloreto de metileno, Acetonitrila

Parcialmente solúveis em: Metanol e Etanol

Cor: Marrom

