



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS  
ELETROQUÍMICOS DE COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS  
DE RUTÊNIO (II), METALOPORFIRINAS E SEUS  
ADUCTOS MOLECULARES**

**MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU  
DE MESTRE EM CIÊNCIAS**

**FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 1994**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS**  
**ELETROQUÍMICOS DE COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE**  
**RUTÊNIO (II), METALOPORFIRINAS E SEUS ADUCTOS**  
**MOLECULARES**

**MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Química**.

Especialidade em **Química Inorgânica**, aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.



Prof. Faruk J. Nome Aguilera, Dr.  
(Coordenador do Curso)



Prof. César Vitorio Franco, PhD.  
(Orientador)

Banca Examinadora:



Prof. César Vitorio Franco, PhD.



Prof. Bruno Szpoganicz, PhD.



Prof<sup>ª</sup>. Sônia Maria Hickel Probst, Dra.

*"Locutus sum in corde meo dicens ecce magnus effectus sum et praecessi  
sapientia omnes qui fuerunt ante me in Hierusalem et mens mea contemplata est  
multa sapienter et didicit dedique cor meum ut scirem prudentiam atque  
doctrinam erroresque et stultitiam et agnovi quod in his quoque esset labor et  
adflictio spiritus eo quod in multa sapientia multa sit indignatio et qui addit  
scientiam addat et laborem."*

**Ecclesiastes 1:16-18**

*"Eu disse no meu coração: Eis que cheguei a ser grande, excedi em sabedoria a  
todos os que antes de mim houve em Jerusalém, o meu espírito contemplou muitas  
coisas com grande atenção e aprendi muito. Apliquei o meu coração a conhecer a  
prudência e a doutrina, os erros e a loucura e reconheci que ainda nisto havia  
trabalho e aflição de espírito, porque na muita sabedoria há muita indignação e  
o que aumenta a sua ciência também aumenta o seu trabalho."*

**Ecclesiastes 1:16-18**

*A minha mãe, Jacy de César.*

*A minha avó, Magdalena de César, in  
memoriam.*

*A minha tia, Hilda de César.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. César V. Franco, pela paciência, dedicação e perseverança com que me acompanhou como orientador e pelo apoio incondicional ao meu crescimento profissional.

A CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Aos professores Bruno Szpoganicz e Sônia Maria Hickel Probst pelos valiosos comentários e sugestões apresentados ao presente trabalho.

A Patricia Bodanesi Prates, pelo auxílio na correção.

A todos os funcionários e colegas do Depto. de Química pelo apoio conferido durante todo o período de vínculo com esta instituição, em especial ao Dagoberto Tagliapietra e Vanilde de Farias Gerônimo.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) e Laboratório de Síntese Inorgânica, especialmente a Ana Cristina Boblitz Parente e Ana Vlândia Cabral Sobral, que compartilharam comigo nesses dois anos de muito estudo e trabalho, cultivando uma amizade sincera que o tempo amadureceu.

A colega Lígia Furlan, pelo auxílio nas correções.

# SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE ESTRUTURAS</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xix</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xx</b>

## CAPÍTULO I

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ASPECTOS GERAIS</b>	<b>2</b>
<b>1.2. LIGANTES PIRIDÍNICOS COMO AGENTES QUELANTES</b>	<b>2</b>
<b>1.2.1. GERAL</b>	<b>2</b>
<b>1.2.2. PROPRIEDADES REDOX DOS COMPLEXOS METÁLICOS</b>	<b>3</b>
<i>i</i> - Concepção De Fotossensibilizadores	<b>4</b>
<i>ii</i> - Agentes potenciais para transferência multi eletrônica	<b>5</b>
<i>iii</i> - Estudos de espécies de valência mista	<b>5</b>
<b>1.3. COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO</b>	<b>5</b>
<b>1.3.1. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>]</b>	<b>6</b>
<i>i</i> - Ligantes eletropolimerizáveis	<b>7</b>
<i>ii</i> - Ligantes com substituintes carboxílicos	<b>12</b>

<b>1.3.2. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL <i>cis</i>-[(L)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup></b>	<b>14</b>
<i>i</i> - Visão geral acerca de metaloporfirinas	14
<i>ii</i> - Síntese de uma nova metaloporfirina ligada a um centro de rutênio(II)	15
<b>1.4. ESPECTROELETROQUÍMICA</b>	<b>17</b>

---

## **CAPÍTULO II**

<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>19</b>
<b>2.1. REAGENTES</b>	<b>20</b>
<b>2.2. INSTRUMENTAÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR</b>	<b>20</b>
<b>2.2.2. MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS</b>	<b>21</b>
<b>2.2.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS</b>	<b>22</b>
<b>2.2.4. MEDIDAS ESPECTROELETROQUÍMICAS</b>	<b>22</b>
<b>2.2.4.1. DESCRIÇÃO GERAL</b>	<b>22</b>
<b>2.2.4.2. DESCRIÇÃO DA CÉLULA</b>	<b>24</b>
<b>2.2.5. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA</b>	<b>26</b>
<b>2.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</b>	<b>26</b>
<b>2.3. SÍNTESE DE PRECURSORES</b>	<b>27</b>
<b>2.3.1. AZUL DE RUTÊNIO</b>	<b>27</b>
<b>2.3.2. <i>cis</i>-DICLORO bis-2,2'-BIPIRIDINA DIHIDRATADO</b>	<b>27</b>

2.3.3. 5,10,15(TRIFENIL)-20-PORFIRINATO (H <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> )Ppy)	28
2.3.4. CLORO MANGANÊS-5,10,15(TRIFENIL)-20-PIRIDIL PORFIRINA (ClMn(Ph) <sub>3</sub> PPy)	28
2.3.5. CLORO MANGANÊS-5,10,15,20(TETRAFENIL) PORFIRINA (ClMn(Ph) <sub>4</sub> PPy)	28
2.3.6. <i>trans</i> -DICLORO-TETRAQUISPIRIDINA RUTÊNIO(II) <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	29
2.4. SÍNTESE DE NOVOS COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO	29
2.4.1. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (L) <sub>4</sub> ]	29
2.4.1.1. LIGANTES POTENCIALMENTE ELETROPOLIMERIZÁVEIS	30
<i>i</i> - <i>trans</i> -DICLORO TETRAQUIS 3-(PIRROL-1-METIL)PIRIDINA RUTÊNIO (II) <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pmp) <sub>4</sub> ]	30
<i>ii</i> - <i>trans</i> -DICLORO TETRAQUIS 4-VINILPIRIDINA RUTÊNIO (II) <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (vipy) <sub>4</sub> ]	30
2.4.1.2. LIGANTES PIRIDÍNICOS CARBOXÍLICOS	31
<i>i</i> - <i>trans</i> -DICLORO TETRAQUIS ÁCIDO-3-PIRIDINA CARBOXÍLICO RUTÊNIO (II) <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pyni) <sub>4</sub> ]	31
<i>ii</i> - <i>trans</i> -DICLORO TETRAQUIS ÁCIDO-4-PIRIDINA CARBOXÍLICO RUTÊNIO (II) <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pyini) <sub>4</sub> ]	32
<i>iii</i> - <i>trans</i> -DICLORO TETRAQUIS ÁCIDO-3,5-PIRIDINA DICARBOXÍLICO RUTÊNIO (II) <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pydni) <sub>4</sub> ]	32
2.4.2. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL <i>cis</i> -[(L)(H <sub>2</sub> O)Ru(bipy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	34
2.4.2.1. HEXAFLUORFOSFATO DE <i>cis</i> -AQUO-ÁCIDO-4-PIRIDINA CARBOXÍLICO BIS-2,2'-BIPYRIDINA RUTÊNIO (II) <i>cis</i> -[(pyni)(H <sub>2</sub> O)Ru(bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	34

2.4.2.2. HEXAFLUORFOSFATO DE <i>cis</i> -AQUO-(CLORO MANGANÊS-5,10,15-TRIFENIL)-20-PIRIDILPORFIRINA-BIS-2,2'-BIPÍRIDINA RUTÊNIO (II) <i>cis</i> -[(ClMn(Ph) <sub>3</sub> Ppy)(H <sub>2</sub> O)Ru(bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	35
---	----

## **CAPÍTULO III**

<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>38</b>
<b>3.1. CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA E ELETRODO OPTICAMENTE TRANSPARENTE PARA ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS</b>	<b>39</b>
<b>3.2. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>]</b>	<b>43</b>
<b>3.2.1. <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] e <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]</b>	<b>43</b>
<b>3.2.1.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA</b>	<b>43</b>
<b>3.2.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>1</sup>H</b>	<b>44</b>
<b>3.2.1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL</b>	<b>45</b>
<b>3.2.1.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS</b>	<b>46</b>
<i>i</i> - <b><i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]</b>	<b>46</b>
<i>ii</i> - <b><i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]</b>	<b>48</b>
<i>iii</i> - <b>ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]</b>	<b>51</b>
<b>3.2.2. <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>], <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] e <i>trans</i>-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]</b>	<b>53</b>
<b>3.2.2.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA</b>	<b>53</b>
<b>3.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>1</sup>H</b>	<b>56</b>
<b>3.2.2.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL</b>	<b>57</b>

3.2.2.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROELETROQUÍMICOS	58
<i>i - trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pyni) <sub>4</sub> ]	58
<i>ii - trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pyini) <sub>4</sub> ]	60
<i>iii - trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (pydni) <sub>4</sub> ]	63
3.2.2.5. TITULAÇÃO-POTENCIOMÉTRICA	65
3.3.1. <i>cis</i> -[Ru(bipy) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(pyini)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	67
3.3.1.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	67
3.3.1.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	68
3.3.1.3. ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>1</sup> H	69
3.3.1.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	69
3.3.1.5. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS	71
3.3.2. <i>cis</i> -[(ClMn(Ph <sub>3</sub> )Ppy)Ru(bipy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	73
3.3.2.1. RAMAN RESSONANTE	73
3.3.2.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	78
3.3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE EDAX	80
3.3.2.5. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	82
3.3.2.6. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS	86

## CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I</b>	Informações gerais dos compostos de fórmula geral <i>trans</i> - $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{L})_4]$ .	<b>33</b>
<b>Tabela II</b>	Resumo de dados espectrofotométricos e eletroquímicos para complexos de fórmula geral <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ .	<b>64</b>
<b>Tabela III</b>	Principais frequências do espectro de Raman Ressonante ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o aducto molecular e seus fragmentos.	<b>74</b>

## ÍNDICE DE ESTRUTURAS

- Estruturas I, II e III** Estrutura dos complexos de fórmula geral *trans*-[Cl<sub>2</sub>Ru<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>], onde L corresponde a piridina, 4-vinilpiridina e 3-(pirrol-1-metil)piridina, respectivamente. **10**
- Estruturas IV, V e VI** Estruturas dos complexos de fórmula geral *trans*-[Cl<sub>2</sub>Ru<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>], onde L = ácido-3-piridina carboxílico, ácido-4-piridina carboxílico e ácido-3,5-piridina dicarboxílico, respectivamente. **12**
- Estruturas VII e VIII** Estruturas correspondentes aos complexos de fórmula geral *cis*-[(L)(H<sub>2</sub>O)Ru(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, onde L = ácido-4-piridina carboxílico e ClMn(Ph<sub>3</sub>)PPy, respectivamente. **16**

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** Célula eletroquímica suporte para o Eletrodo de Camada Delgada Oticamente Transparente. (A) Vista frontal do corpo da célula, (a) tampa; (b) eop; (c) cavidade com a solução; (d) eletrodo opticamente transparente de camada delgada; (e) atadura com fita de teflon. (B) Vista superior da tampa (f) fenda para inserção do eletrodo; (g) orifícios para a entrada e saída de gás; (h) orifício para o eletrodo de referência; (i) orifício para o eletrodo auxiliar 25
- Figura 2** Eletrodo Oticamente Transparente de Camada Delgada. (A) Vista lateral e (B) Vista frontal (a) vidro condutor com dimensão diferenciada para contato elétrico; (b) atadura de teflon (veda rosca); (c) minitela de ouro; (d) filme de óxido de índio dopado com estanho; (e) espaçador de teflon (suporte de indicador de pH). 25
- Figura 3** Traçado gráfico da Condutividade ( $\mu\text{S}$ ) vs. Concentração ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) correspondente a titulação condutimétrica do (\*) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$  (■) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{ClMn}(\text{Ph})_3\text{Ppy})]^{2+}$ . As medidas foram feitas em acetonitrila. 37
- Figura 4** (A) Vista superior do conjunto montado no porta cubetas de um espectrofotômetro (a) eletrodo de camada delgada opticamente transparente; (b) eletrodo de referência; (c) entrada de gás; (d) contatos do eletrodo auxiliar e referência; (e) contato do eletrodo de trabalho. (B) Vista frontal do eletrodo de camada delgada opticamente transparente; (f) espaçadores de teflon; (g) minitela de ouro; (h) contato entre o vidro condutor de óxido de índio e o potenciostato. 40

- Figura 5** Espectro da redução do  $\text{ClMnP(Ph)}_4$  em acetonitrila obtido em Eletrodo de Camada Delgada Opticamente Transparente. (Inserção). Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs  $\log([O]/[R])$  obtido do espectro da reoxidação do  $\text{ClMnP(Ph)}_4$ . Eletrodo de referência  $\text{Ag/AgNO}_3$ . 42
- 
- Figura 6** Voltamogramas cíclicos do  $\text{trans-[Cl}_2\text{Ru(vipy)}_4]$   $1,2 \times 10^{-3} \text{M}$  em  $\text{PTBA/CH}_2\text{Cl}_2$  0,1M. Eletrodo de Pt, obtidos a várias velocidades de variação de potencial (a)  $500 \text{mV.s}^{-1}$ ; (b)  $250 \text{mV.s}^{-1}$ ; (c)  $75 \text{mV.s}^{-1}$  (d)  $25 \text{mV.s}^{-1}$ . 47
- Figura 7** Traçado gráfico de  $i_{\text{pa}}$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo  $\text{trans-[Cl}_2\text{Ru(vipy)}_4]$ . 48
- Figura 8** Voltamogramas cíclicos do  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pmp})_4]$   $1,1 \times 10^{-3} \text{M}$  em  $\text{PTBA/CH}_2\text{Cl}_2$  0,1M. Eletrodo de Pt, obtidos a várias velocidades de variação de potencial (a)  $500 \text{mV.s}^{-1}$ ; (b)  $250 \text{mV.s}^{-1}$ ; (c)  $100 \text{mV.s}^{-1}$ ; (d)  $25 \text{mV.s}^{-1}$ . 49
- Figura 9** Traçado gráfico de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pmp})_4]$ . 50
- Figura 10** Voltamograma cíclico para o complexo  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pmp})_4]$  (1,1mM) em  $\text{PTBA/CH}_2\text{Cl}_2$  0,1M. (a) 1 ciclo (b) 11 ciclos. 52
- Figura 11** Espectros eletrônicos dos complexos (A)  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pyni})_4]$  (B)  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pyini})_4]$  e (C)  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pydni})_4]$  em acetona/água 1:1, obtidos em diversos valores de pH. 55
- Figura 12** Voltamograma cíclico para o  $\text{trans-[RuCl}_2(\text{pyni})_4]$  ( $5,6 \times 10^{-3} \text{M}$ ) em  $\text{PTBA/acetona}$  (0,1M). Velocidade de varredura de potencial  $50 \text{mV.s}^{-1}$ . 59

- Figura 13** Traçado gráfico de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>]. 60
- Figura 14** Traçado gráfico de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>]. 61
- 
- Figura 15** Espectro eletrônico para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] em PTBA/acetona, no sentido da oxidação do centro metálico. 62
- Figura 16** Traçado gráfico do  $E_{1/2}$  vs.  $\lambda_{\text{máx}}$  para complexos  $\beta$  substituídos. Valores de potencial referenciados ao ENH. 65
- Figura 17** Curva de distribuição das espécies resultantes da titulação do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] em sistema binário água/acetona. 66
- Figura 18** Espectro eletrônico do *cis*-[(pyini)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em acetona; (a) após adição de CTEA e (b) após 5 minutos de irradiação com luz solar. 68
- Figura 19** Voltamograma diferencial de pulso para o complexo *cis*-[(pyini)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (1,2X10<sup>-4</sup>M) em HTBA/acetonitrila 0,1M; (a) sentido direto e (b) sentido reverso. 70
- Figura 20** Espectro eletrônico da oxidação do *cis*-[(pyini)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila, obtido em Eletrodo de Camada Delgada Opticamente Transparente. 72
- Figura 21** Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log[O]/[R]$  obtido do espectro da oxidação do *cis*-[(pyini)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. 72

- Figura 22** Espectros de Raman Ressonante do  $[(\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  e seus fragmentos. Os espectros foram obtidos com excitação em 514,5nm e as amostras, diluídas em  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . 75
- Figura 23** Espectros vibracionais do  $[(\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  e seus fragmentos. Os espectros foram obtidos com amostras diluídas em KBr. 77
- Figura 24** Espectro eletrônico em acetonitrila. (a)  $[(\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ ; (b)  $\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py}$ ; (c) Espectro obtido pela subtração de a-b. 79
- Figura 25** Espectro eletrônico em clorofórmio do aduto molecular (a) antes da adição de CTEA e (b) após adição do CTEA. 80
- Figura 26** Espectro de EDAX do fragmento  $\text{ClMnP}(\text{Ph})_3\text{py}$ . Amostra recoberta com ouro. A inserção corresponde a fotografia em microscópio eletrônico de varredura de um cristal aumentado 326 vezes. 81
- Figura 27** Espectro de EDAX do  $[\text{ClMnP}(\text{Ph})_3\text{py}-\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ . Amostra recoberta com ouro. A inserção corresponde a fotografia em microscópio eletrônico de varredura de um cristal aumentado 720 vezes. 82
- Figura 28** Voltamograma cíclico a 0,5mM do (a)  $[(\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  em atmosfera inerte de argônio; acetonitrila/HTBA 0,1M na velocidade de  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e (b)  $\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py}$ , nas mesmas condições. 83

- Figura 29** Voltamograma cíclico a 0,5mM de  $[(\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  na presença de oxigênio. Acetonitrila/HTBA 0,1M a velocidade de  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  84
- Figura 30** Voltamograma cíclico a 0,5mM de  $[(\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ . Após a adição de CTEA em acetonitrila, 0,1M HTBA a uma velocidade de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . 85
- Figura 31** Espectroeletródica do aducto em acetonitrila. Redução do Mn(III) na faixa de potencial de 0,1 a -0,2V. 87
- Figura 32** Espectroeletródica do aducto em acetonitrila. Oxidação do Ru(II) na faixa de potencial de 0,94 a 1,10V. 87
- Figura 33** Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log[\text{O}]/[\text{R}]$  para o processo de redução Mn(III)/Mn(II). A reta apresenta inclinação de 0,078V e intercepto em -0,536V (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>). 88
- Figura 34** Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log[\text{O}]/[\text{R}]$  para o processo de oxidação Ru(II)/Ru(III). A reta apresenta inclinação de 0,057V e intercepto em 0,509V (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>). 89

## LISTA DE ABREVIATURAS

bipy	2,2'bipiridina
CTEA	cloreto de tetraetilamônio
CA	cronoamperometria
CCF	cromatografia de camada fina
CPC	coulometria de potencial controlado
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
$E^{\circ}$	potencial formal
$E_c$	potencial catódico
$E_a$	potencial anódico
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
EOT	eletrodo opticamente transparente
HTBA	hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
$i_a$	corrente anódica
$i_c$	corrente catódica
PTBA	perclorato de tetrabutílamônio
py	piridina
pyni	ácido piridina-3-carboxílico (ácido nicotínico)
pyini	ácido piridina-4-carboxílico (ácido isonicotínico)
pydni	ácido piridina-3,5-dicarboxílico (ácido dinicotínico)
$Q_a$	carga anódica
$Q_c$	carga catódica
RR	raman ressonante
RMN $^1H$	ressonância magnética nuclear de próton
VC	voltametria cíclica

VDP	voltametria diferencial de pulso
vipy	4-vinilpiridina
pmp	3-(pirrol-1-metil)piridina
v	velocidade de variação de potencial ou velocidade de varredura

## RESUMO

Este trabalho está centrado em duas famílias de complexos de coordenação polipiridínicos de rutênio (II), de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>] (*i*) e *cis*-[(L)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (*ii*), onde: bipy = 2,2'-bipiridina; L = ligante monodentado, derivado de piridina.

Os compostos da série (*i*) são obtidos a partir do precursor azul de rutênio, onde L pode ser dividido em duas categorias. Na primeira, L são ácidos piridínicos (ácido-3-piridina carboxílico; ácido-4-piridina carboxílico e ácido-3,5-piridina dicarboxílico) pois estes compostos apresentam interesse em estudos de equilíbrio potenciométrico e espectroeletróquímica. A segunda categoria também envolve ligantes derivados de piridina, porém apresentando potencialidades de eletropolimerização para formação de filmes finos condutores para obtenção de eletrodos modificados, voltados a eletrocatalise e produção de dispositivos electrocrômicos, onde L pode ser o 4-vinil-piridina ou 3-(pirrol-1-metil)piridina.

Para os compostos do tipo (*ii*), o interesse fundamenta-se em estudos fotoquímicos, cinéticos e catalise, onde L pode ser o ácido piridina-4-carboxílico ou uma metalo porfirina.

## ABSTRACT

This work is focussed in two series of Ruthenium (II) polipyridine coordination complex, with generic formulation  $trans-[RuCl_2(L)_4]$  (i) and  $cis-[(L)H_2ORu(bipy)_2]^{2+}$  (ii), where: bipy = 2,2'-bipyridine; L = monodentate ligand pyridine derivative.

The family compounds (i) are obtained from the precursor Ruthenium blue, where L can be divided in two classes of compounds. In first, L are pyridinic acids (pyridine-3-carboxylic acid, pyridine-4-carboxylic acid and pyridine-3,5-dicarboxylic acid). This compounds presents interest in potentiometric equilibrium studies and spectroelectrochemistry. The second class it involves ligand pyridine derivatives, showing feasibility for electropolymerization and formation of conductors thin films. The obtained electrodes are useful for electrocatalyse and production of electrochromics devices, where L can be 4-vinylpyridine or 3(pirrole-1ylmethyl)pyridine.

For the compounds of class (ii), the interest is concentrated in photochemistry, kinetics and catalytic studies for redox reactions, where L can be pyridine-4-carboxylic acid or a metalloporphyrins.

## CAPÍTULO I

---

### INTRODUÇÃO

## 1.1. ASPECTOS GERAIS

Este trabalho é fundamentado num estudo de compostos polipiridínicos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>] e *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(L)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>, sendo L um ligante monodentado, derivado de piridina ou metalo porfirina. Propriedades espectroscópicas, eletroquímicas e espectroeletroquímicas são investigadas.

## 1.2. LIGANTES PIRIDÍNICOS COMO AGENTES QUELANTES

### 1.2.1. GERAL

Uma característica distinta dos metais de transição é sua habilidade para formar complexos com uma variedade de moléculas neutras, tais como: monóxido de carbono, fosfinas, bipyridina e fenantrolina. É comum a todos estes ligantes apresentarem um orbital  $\pi$  vazio, que pode aceitar densidade eletrônica do íon metálico para formar um tipo de ligação  $\pi$  que suplementa a ligação  $\sigma$  provinda da doação de par eletrônico isolado. A consequência é a estabilização dos complexos metálicos resultantes, incluindo estes, os de íons metálicos em baixo estado de oxidação. A alta densidade eletrônica (característica de baixos estados de oxidação) pode ser assim, delocalizada nos ligantes. A habilidade dos ligantes aceptores de densidade eletrônica em orbitais  $\pi^*$  de baixa energia é freqüentemente referida como "acidez  $\pi$ ".

Complexos polipiridínicos de metais de transição tem uma longa história. No final do século passado, Blau [1] notou a formação de substâncias intensamente coloridas, quando sais de Fe(II) foram misturados com ligante bipy. A partir daí, uma grande quantidade de ligantes correlatos vem demonstrando capacidade para formar complexos com numerosos íons metálicos e desde então,

vários aspectos da química de complexos polipiridínicos tem sido objeto de muitos artigos de revisão bibliográfica [2-4].

Estes complexos têm sido caracterizados para um grande número de metais de transição. Um aspecto notável dos complexos de transição com ligantes tipo bipy é a larga faixa de estados de oxidação formal que são disponíveis. Para um único metal é possível encontrar ligantes-bipy-associados com estado formal de oxidação variando desde -2 até +7.

A principal interação entre o metal e o ligante é a ligação  $\sigma$  envolvendo o orbital vazio do metal e o par eletrônico solitário dos ligantes. Associados com estes, estão os orbitais  $\pi$  (ocupados) e  $\pi^*$  (vazios) dos anéis piridínicos. A exata energia dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  dependem do íon metálico e do emparelhamento de energia, habilitando ligantes do tipo bipy a atuar como doador  $\pi$  em complexos de alto estado de oxidação ou como acceptor  $\pi$  em complexos de baixo estado de oxidação. Existem evidências experimentais suficientes de que os orbitais nos quais o excesso de elétrons estão localizados, apresentam caráter predominantemente ligante.

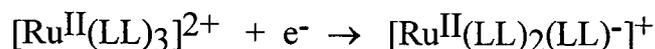
### 1.2.2. PROPRIEDADES REDOX DOS COMPLEXOS METÁLICOS

Com relação aos complexos polipiridínicos de Ru(II), a oxidação geralmente envolve um orbital centrado no metal (orbital  $\pi_M(t_{2g})$  de simetria octaédrica), com formação de autênticos complexos de Ru(III) (baixo-spin, configuração eletrônica  $d^5$ ) que são inertes a substituição do ligante.

Assim, para a série de complexos  $[Ru(LL)_3]$ , os potenciais Ru(II)/Ru(III) estão numa faixa próxima de 1,25 V vs. ENH. Em complexos de ligantes mistos, onde um dos ligantes polipiridínicos é trocado por um ligante não polipiridínico, o potencial varia de acordo com o novo ligante.

A redução de complexos polipiridínicos de Ru(II) pode em princípio, envolver um orbital centrado no metal ou então, centrado no ligante, dependendo

da ordem de energia relativa. Quando a intensidade de campo ligante é suficientemente forte e/ou o ligante pode ser facilmente reduzido, a redução ocorre num orbital  $\pi^*$  do ligante, como visto na reação esquematizada a seguir:



Esta conduta é comumente observada em complexos polipiridínicos de Ru(II), sendo que a forma reduzida possui configuração  $d^6$  (baixo-spin) e é usualmente inerte, apresentando processos redox reversíveis. Isto corrobora as várias ondas de redução observadas, correspondendo a adição sequencial de vários elétrons nos ligantes polipiridínicos.

Quando o campo ligante é fraco e, ou os ligantes não podem ser reduzidos facilmente, o orbital vazio mais baixo no processo de redução pode ser o orbital centrado no metal (orbital  $\pi^*_{\text{M}}(e_g)$  de simetria octaédrica). A redução conduzirá então, a uma simetria instável  $d^7$  (baixo spin) que poderá ocasionar a rápida dissociação do ligante e o processo deverá ser eletroquimicamente irreversível. Este fato tem sido observado também para complexos de Ir(III) e Rh(III).

Esta breve descrição acerca dos ligantes piridínicos é suficiente para a compreensão do crescente interesse [5] que estes apresentam em estudos fotofísicos e fotoquímicos, entre outros, que são enumerados a seguir:

### ***i* - Concepção de fotossensibilizadores:**

Complexos polinucleares que absorvem energias mais baixas, podem ser usados como fotossensibilizadores catalíticos numa ampla faixa de comprimento de onda do espectro solar. Tentativas prévias com complexos mononucleares têm feito uso de substituintes apresentando amplo sistema  $\pi$  ligante, cujo objetivo é capacitar o complexo polinuclear para servir como "antena" e como "centro reacional molecular". O processo consiste na absorção de um fóton de luz visível

pelo centro metálico não reativo ("fragmento antena"), transferência de energia para um centro metálico remoto e condução da reação fotoquímica no centro metálico remoto ("fragmento reativo").

#### **ii - Agentes potenciais para transferência multi eletrônica:**

Numerosos estudos têm demonstrado a propensão de complexos metálicos excitados para transferência de um elétron. Muitas reações redox desejáveis, tais como a decomposição de água para oxigênio molecular e hidrogênio; redução de dióxido de carbono e ativação de pequenas moléculas envolvendo transferência de dois ou mais elétrons para moléculas substratos.

#### **iii - Estudos de espécies de valência mista:**

A presença de dois centros metálicos de diferentes estados de oxidação adjacentes ou próximos, podem conduzir a transferência de carga por intervalência, frequentemente indicado por Bandas de Intervalência, que são características na região do infravermelho próximo.

### **1.3. COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO**

Dos vários complexos metálicos polipiridínicos, os pertencentes ao grupo VIII são os mais extensivamente estudados. Íons metálicos, tais como  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  formam complexos octaédricos com ligantes de campo forte, como por exemplo, 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina, sendo que a estabilidade destes complexos é presumivelmente aumentada pela configuração simétrica  $t_{2g}$  [6].

Poucos complexos metálicos apresentam uma combinação de propriedades, tais como luminescência em solução à temperatura ambiente, tempo de vida do

estado excitado moderado, estabilidade química, entre outras, como o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ , tendo recebido a atenção de inúmeros pesquisadores. Hoje tem-se estudado em maior número, complexos semelhantes que diferem destes apenas pela substituição de um ligante bipy por dois ligantes monodentados (iguais ou diferentes entre si).

Este estudo compreende três classes de ligantes polipiridínicos, a saber: (i) ligantes contendo grupamento vinílico e pirrólico (4-vinilpiridina e 3-(pirrol-1-metil)piridina) por apresentarem interesse em estudos de eletropolimerização e catálise; (ii) ligantes contendo grupamentos carboxílicos, por estes apresentarem interesse em estudos de equilíbrio potenciométrico e eletrocromismo e (iii) metalo porfirinas contendo piridina na posição *meso* do anel porfirínico ( $\text{ClMn}(\text{Ph})_3\text{Ppy}$ ) para ligação com o centro metálico de rutênio, pois compostos desta natureza apresentam interesse na área de eletrocatalise, numa tentativa de mimetizar a fotólise da água, com produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , o que seria uma fonte alternativa para obtenção de energia. Estes aductos moleculares podem ser empregados como compostos modelos em estudos de processos bioquímicos fotorredox, como por exemplo, a fotossíntese.

### 1.3.1. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$

Sínteses de compostos de coordenação consistem basicamente de três etapas: a primeira etapa consiste da reação de formação do complexo propriamente dito; a segunda diz respeito ao isolamento do composto e finalmente, a terceira etapa consiste na purificação do mesmo. Enquanto as duas primeiras etapas são particulares de cada complexo, a terceira é mais genérica e envolve normalmente propriedades de solubilidade. Complexos deste tipo (neutros), geralmente são insolúveis em solventes polares, tais como acetonitrila e água, sendo solúveis em éter etílico e demais solventes de baixa polaridade. Uma das condições básicas a toda síntese de complexos é que todos os reagentes sejam solúveis no meio

reacional e suportem as condições do mesmo (pH, temperatura, solvente, entre outras) sem sofrerem degradação.

Complexos aquo-polipiridínicos de rutênio e ósmio existem comumente em estados de oxidação maior que (III), na forma de complexos oxo. São bons agentes oxidantes e atuam como catalisadores em oxidações de compostos orgânicos. Trabalhos recentes [7] com *cis*-[Ru(vbipy)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (vbipy é 4-vinil-4'-metil-2,2'-bipiridina) mostraram a possibilidade de substituição da piridina por oxo, onde o novo complexo é utilizado na preparação de filmes poliméricos eletrogerados, com as propriedades redox sendo mantidas em certo grau, na matriz polimérica. Estes filmes apresentam interessantes possibilidades para uso da reatividade do ligante oxo, para construção de sensores, eletrocatalise e futuramente, desenvolvimento de microestruturas espacialmente controladas.

Compostos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>] podem ser utilizados na preparação de complexos do tipo *trans*-[Ru<sup>II</sup>Cl(NO)(L)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, que por ação de um agente oxidante gera complexos oxo de rutênio (IV) (*trans*-[Ru<sup>IV</sup>Cl(O)(L)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>). A origem do ligante oxigênio depende fortemente da natureza do ligante *trans* ao grupo nitrosil. Este tipo de reação é extremamente rara, envolvendo novas concepções em síntese inorgânicas, especialmente de complexos com ligantes monooxigênio.

### ***i* - Ligantes eletropolimerizáveis:**

Nos últimos 15 anos, pesquisadores de organometálicos vem desenvolvendo um rico campo de pesquisa interdisciplinar com grandes perspectivas de crescimento. Inicialmente, o interesse foi concentrado em complexos doador-receptor, mas isto mudou a partir de 1977, quando dois cientistas norte-americanos, Heeger e MacDiarmid, [6,8] que doparam poliacetileno com iodo, dotando o polímero de propriedades metálicas, incluindo um aumento na condutividade elétrica de 10 ordens de grandeza.

O sucesso na dopagem do poliacetileno encorajou os mesmos cientistas a testar o poliacetileno como eletrodo ativo para baterias recarregáveis. Seus resultados foram promissores e dispararam pesquisas em todo mundo para construção de baterias poliméricas. No curso destes estudos, polímeros condutores com propriedades semelhantes ao poliacetileno, tais como polipirrol e politiofeno foram descobertos. Entretanto, tornou-se aparente que o caminho da inspiração para uma realização prática poderia ser longo e que, para atingir este objetivo seria necessário uma maior interdisciplinaridade e pesquisa básica.

Também foi observado que com exceção do poliacetileno, todos importantes polímeros condutores podem ser gerados eletroquimicamente por oxidação anódica; além do mais, em contraste com métodos químicos, os filmes condutores são formados diretamente no eletrodo.

Uma característica estrutural dos polímeros orgânicos condutores é a conjugação das unidades eletroativas monoméricas, isto é, o monômero interage via sistema elétron- $\pi$ . Com respeito a isto, são fundamentalmente diferentes de polímeros redox. Apesar dos polímeros redox também conterem grupos eletroativos, não apresentam propriedades condutoras.

Os enormes esforços em pesquisa básica e desenvolvimento de polímeros condutores estão naturalmente voltados para aplicações tecnológicas. O ponto de partida deste desenvolvimento foi a descoberta de que o poliacetileno pode funcionar como eletrodo ativo em uma bateria de polímero recarregável. Desde então, perspectivas de aplicações tecnológicas tem crescido consideravelmente. Tais polímeros apresentam enorme potencial para preparação de materiais anti-corrosivos (filmes para revestimento), anti-estático (revestimento de filtros para materiais explosivos ou altamente inflamáveis), eletrocatalise, biossensores e dispositivos eletrocromáticos.

A título de conhecimento, será relatada a aplicação em dispositivos eletrocromáticos, pois as pesquisas neste campo estão mais avançadas. "Displays" eletrocromáticos são baseados em reações eletroquímicas do material, que sofre uma mudança visual em função do estado redox. As vantagens no uso destes materiais

está na facilidade de preparação e uniformidade dos filmes eletroquimicamente gerados, além de poderem exibir função de memória.

Não serão abordadas aqui, todas as potencialidades para aplicação tecnológica de tais materiais, nem os mecanismos propostos acerca do processo de eletropolimerização, uma vez que este assunto tem sido objeto de várias revisões bibliográficas [9-11].

Em virtude da relevância de compostos desta natureza, foi iniciada a síntese e caracterização de complexos piridínicos de fórmula geral *trans*-[Ru<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>], onde L pode ser 4-vinilpiridina ou 3-(pirrol-1-metil)piridina, pois estes podem ser eletropolimerizados em eletrodos.

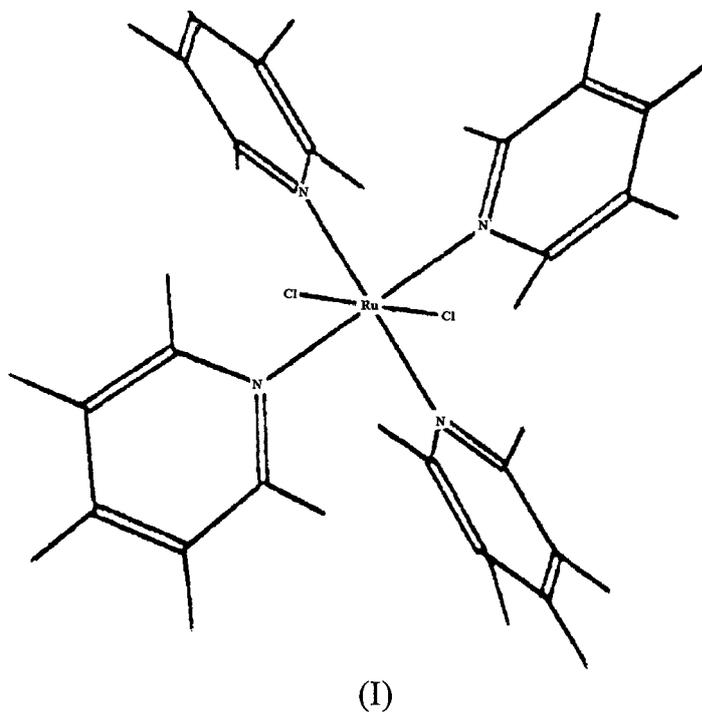
Tais complexos foram sintetizados via precursor azul de rutênio e apresentaram algumas peculiaridades na síntese, que serão agora descritas. Sínteses envolvendo o ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina foram primeiramente efetuadas pela adição do ligante a solução de azul de rutênio, resultando num produto verde, insolúvel em praticamente todos os solventes. Apesar de sua estrutura não ter sido investigada, estudos preliminares apresentaram indícios de polimerização cruzada, mais conhecida por "*cross-linked*", pelo fato da solução de azul de rutênio ser ácida e o anel pirrólico ser muito susceptível ao ataque nas posições  $\alpha$  e  $\alpha'$  do anel. A síntese, quando conduzida em meio básico (pH  $\sim$  10,0) apresenta intensa formação de "*black-tar*" e baixo rendimento, além de dificuldade no isolamento do produto, que foi detectado por cromatografia em camada fina e espectroscopia eletrônica de UV-vis. Finalmente, a síntese apresentou resultados favoráveis pela adição de hidroquinona ao meio reacional, atuando como inibidor de polimerização. Outros cuidados no processo sintético envolvem a proteção do meio reacional da luz, uma vez que o pirrol é extremamente fotossensível! Cuidados semelhantes devem ser tomados na síntese envolvendo o ligante 4-vinilpiridina, pelas mesmas razões expostas acima.

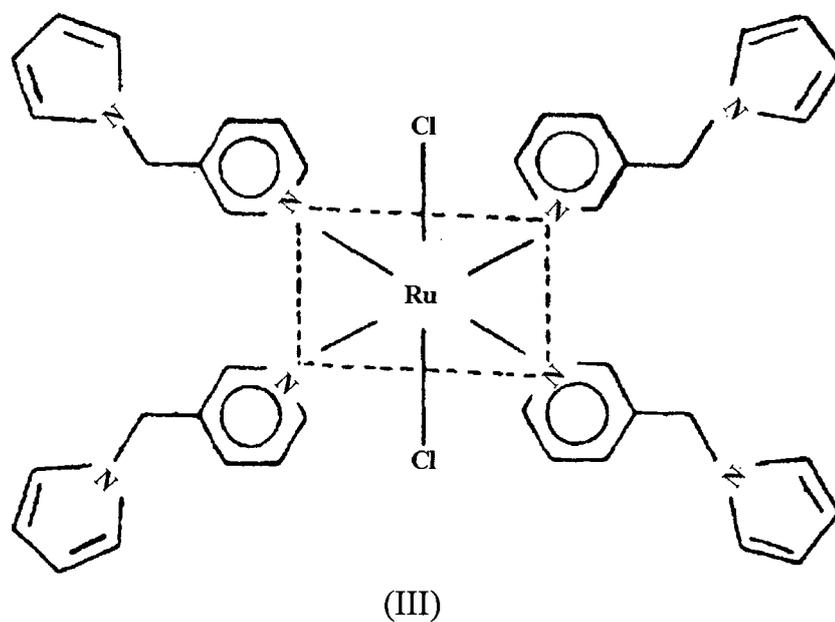
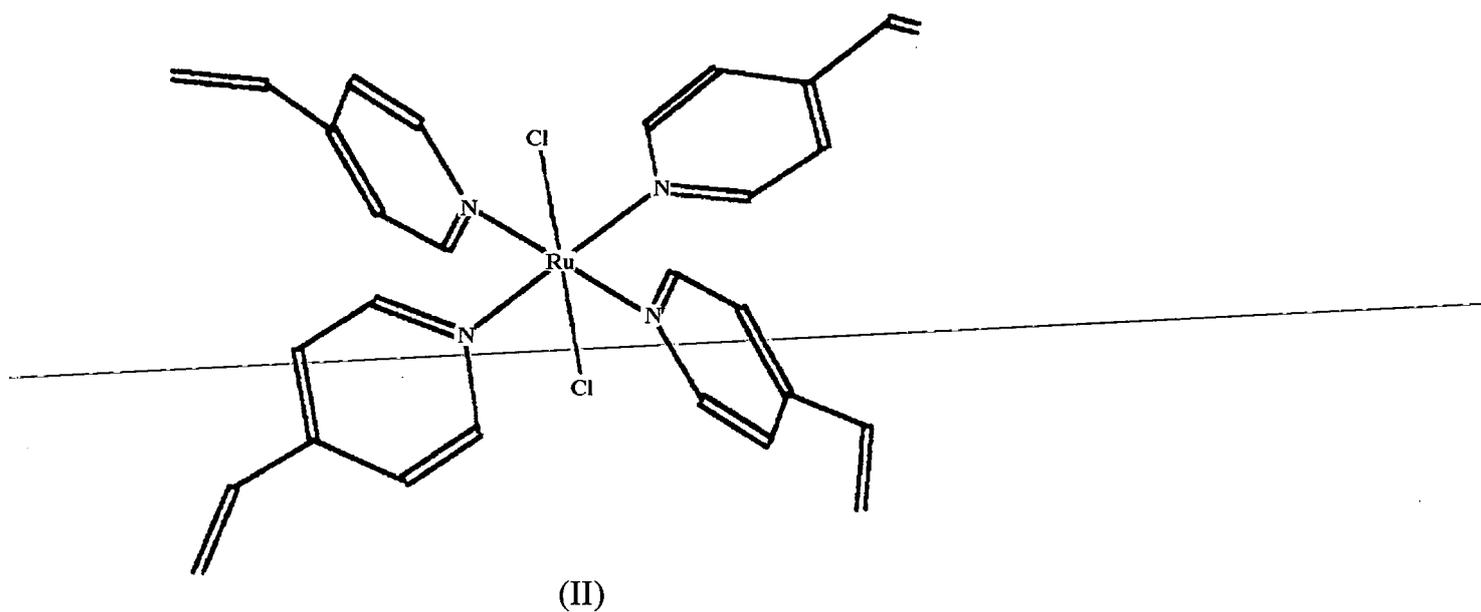
Experimentos de eletropolimerização com vários monômeros pirrólicos substituídos mostraram que somente os derivados  $\alpha$ -substituídos não sofrem polimerização, [11] de onde se pode concluir que a eletropolimerização do pirrol

ocorre via intermediário catiônico, cujas unidades monoméricas são ligadas pelas posições  $\alpha$ - $\alpha'$ . Como neste processo, prótons da posição  $\alpha$  são eliminados, este tipo de polimerização é classificada como reação de condensação.

Além da preparação de filmes, estes complexos apresentam potencialidades para atuarem como intermediários em sínteses de complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}(\text{O})(\text{L})_4]^+$ , uma vez que espécies de Ru(IV) vem apresentando perspectivas para emprego em reações de eletrocatalise.

As Estruturas I, II e III correspondem respectivamente aos complexos de fórmula geral *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ , onde a Estrutura I corresponde a L = piridina, uma vez que este complexo serve como modelo para estudos comparativos. A Estrutura II corresponde a L = 4-vinilpiridina e finalmente, a Estrutura III, ao ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina.



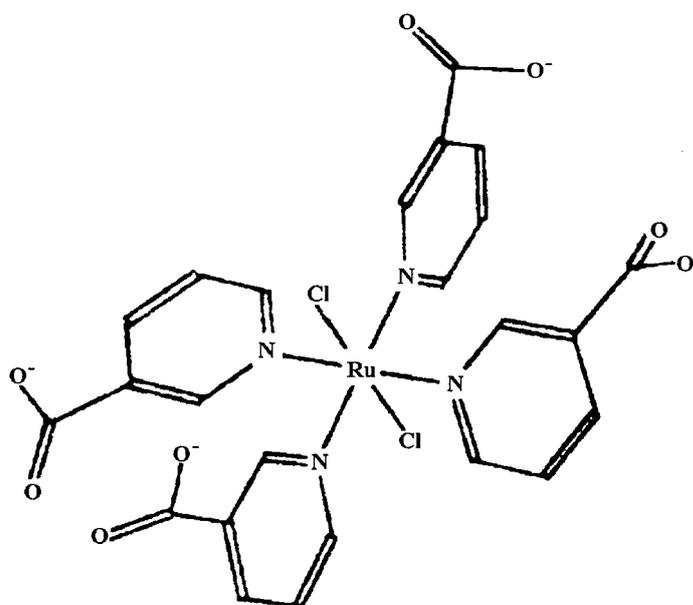


**Estruturas I, II e III:** Estrutura dos complexos de fórmula geral *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_4]$ , onde L corresponde a piridina, 4-vinilpiridina e 3-(pirrol-1-metil)piridina, respectivamente.

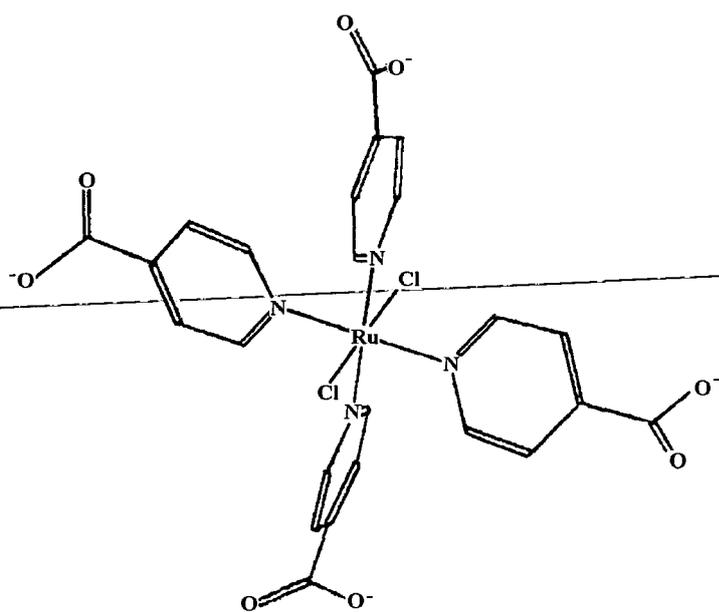
**ii - Ligantes com substituintes carboxílicos:**

Estes complexos também foram preparados via solução de azul de rutênio e várias modificações testadas. Os resultados foram semelhantes aos observados para os complexos anteriores. Condições básicas, devido a pouca solubilidade do precursor, conduzem a uma intensa formação de "black-tar", demonstrando que as condições reacionais não são adequadas [12]. Para os compostos desta série, foram utilizados ligantes piridínicos com grupamentos carboxílicos substituintes no anel, sendo eles: ácido 3-piridina carboxílico, ácido 4-piridina carboxílico e ácido 3,5-piridina dicarboxílico. Complexos desta natureza apresentam interesse acadêmico em estudos de equilíbrio potenciométrico e espectroscopia eletroquímica (espectroeletroquímica) em face a boa afinidade dos grupos carboxílicos com a superfície dos elétrodos transparentes de óxido de índio, o que facilita estudos espectroscópicos [13].

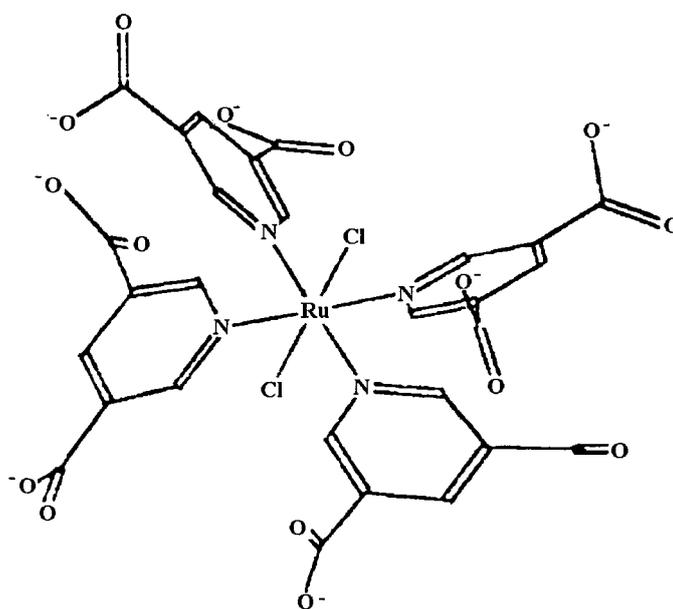
As Estruturas IV, V e VI correspondem a L = ácido 3-piridina carboxílico, ácido 4-piridina carboxílico e ácido 3,5-piridina dicarboxílico, respectivamente.



(IV)



(V)



(VI)

**Estruturas IV, V e VI.:** Estruturas dos complexos de fórmula geral *trans*- $[\text{Cl}_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_4]$ , onde L = ácido-3-piridina carboxílico, ácido-4-piridina carboxílico e ácido-3,5-piridina dicarboxílico, respectivamente.

### 1.3.2. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(L)]<sup>2+</sup>

Complexos metálicos contendo ligantes bipy, como foi discutido anteriormente, apresentam enorme interesse em reações fotoquímicas e catalíticas. O complexo contendo o ligante ácido 4-piridina carboxílico serve como modelo no estudo de compostos correlatos, ou seja, centros metálicos de rutênio ligados a metalo porfirinas.

Tais complexos apresentam-se como cátions divalentes, uma vez que os ligantes são neutros, podendo ser isolados por precipitação em solução aquosa contendo um ânion volumoso, tal como hexafluorofosfato ou perclorato. Estes complexos foram precipitados na forma de sais de hexafluorofosfato, pois apesar de ânions perclorato renderem produtos que cristalizam melhor, são explosivos e oxidantes. Há também o inconveniente de serem potencialmente coordenantes para complexos desta natureza, principalmente em presença de luz.

#### *i* - Visão geral acerca de metalo porfirinas.

Uma metalo porfirina pode ser “definida” como sendo uma molécula macrocíclica, constituída de quatro anéis pirrólicos, unidos entre si por pontes de carbonos metênicos (“posição *meso*”), altamente coloridas e com forte absorção na região do visível, que apresenta em seu centro, coordenado aos nitrogênios pirrólicos, um átomo metálico.

Metalos porfirinas compreendem uma importante classe de moléculas presentes na natureza e que atuam numa grande variedade de modos. Elas estão presentes como sítios ativos de numerosas proteínas, cujas funções vão desde o armazenamento e transporte de oxigênio (hemoglobina e mioglobina, por exemplo), transporte de elétrons (citocroma c, citocroma oxidase) até a conversão de energia (clorofila). Adicionalmente, porfirinas tem demonstrado serem eficientes sensibilizadores e catalisadores em vários sistemas químicos e

fotoquímicos, porém, os mecanismos pelos quais as metalo porfirinas apresentam funções tão diversas continuam sendo foco de extensivas investigações. Um levantamento efetuado com auxílio de computadores nos arquivos do “Chemical Abstracts”, usando uma combinação das seguintes palavras chaves: porfirina / oxidação / catálise, no período compreendido entre 1979 a 1990, indicam que 496 artigos apareceram neste campo, com um regular aumento a cada ano, demonstrando a grande relevância do tema.

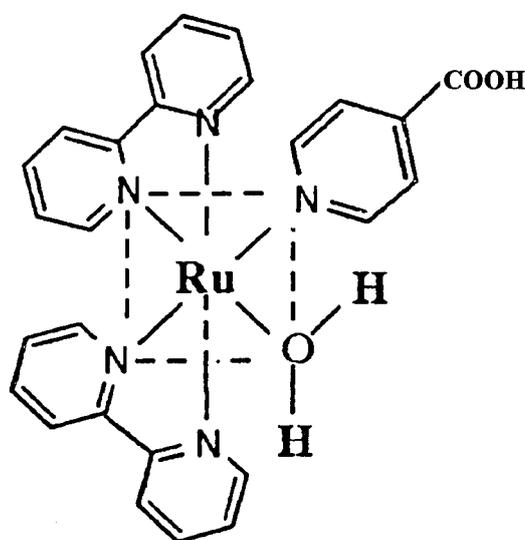
### **ii - Síntese de uma nova metalo porfirina ligada a um centro de rutênio(II):**

A síntese e o desenvolvimento de catalisadores estáveis e eficientes para oxidação de substratos são o objetivo de vários laboratórios em todo o mundo. O sucesso na síntese de um sistema catalítico estável será muito benéfica para resolver os problemas energéticos através do desenvolvimento de um sistema fotossintético artificial, capaz de gerar e armazenar energia química [14,15]. O uso de complexos metálicos macrocíclicos na redução catalisada de O<sub>2</sub> para produzir H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem sido foco de atenção para vários pesquisadores [16-19]. Dentre estes compostos, as metalo porfirinas tem provado ser as mais promissoras para atingir o objetivo da redução catalisada de O<sub>2</sub>. Manganês porfirinas tem também provado serem eficientes catalisadoras na redução do oxigênio, em estudos onde Mn(II) foi utilizado como catalisador, o qual, durante a reação foi convertido para uma espécie intermediária Mn(V) [20,21] ou para um complexo [22] dimérico de valência mista Mn(III)/Mn(IV). Os compostos porfirínicos tem uma especial vantagem sobre outros complexos metálicos macrocíclicos para a redução catalisada, em virtude da estabilidade em meio ácido e suas propriedades físicas serem sensíveis a substituintes na posição β ou *meso* do anel [23-25]. Com o objetivo de obter um sistema molecular capaz de apresentar atividade eletrocatalítica, sintetizamos uma nova classe de aducto molecular, onde dois fragmentos são ligados através de uma coordenação entre *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O e (5-(4-piridina)-10,15,20-trifenilporfirinato) cloro

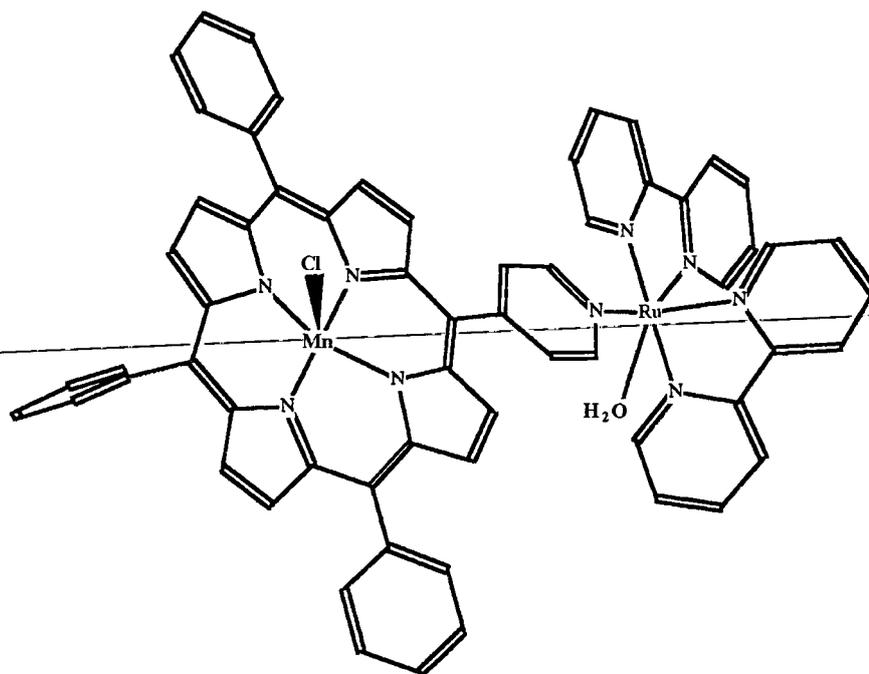
manganês(III) ( $\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{py}^-$ ), rendendo o aducto molecular correspondente a estrutura VIII.

Recentemente, Anson e colaboradores [26,27] examinaram a dependência da atividade catalítica do fragmento  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$  coordenado na posição *meso* de Cobalto tetraarilporfirinas. Anson [27] tem apontado que a capacidade de redução dos complexos de rutênio, juntamente com sua habilidade de retro-doação para o ligante piridínico, pode ser considerada como a provável causa para o aumento da eletrorredução de dioxigênio por cobalto porfirinas. Neste sentido, foi sugerido que a retro-doação do rutênio aumenta sua oxidabilidade e apresenta importante papel no aumento da atividade catalítica. Em adição, o trabalho de Toma e colaboradores [28] mostraram uma desprezível atividade catalítica do composto  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})^{2-}$ , que é compatível com sua pobre retro-doação em relação a ligantes piridínicos, em virtude de sua forte característica redutora. A síntese e o estudo deste novo composto pretende acrescentar novas informações acerca do assunto, através da conduta eletroquímica e espectroeletroquímica.

As Estruturas VII e VIII correspondem aos complexos de fórmula geral  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]^{2+}$ , onde L = ácido 4-piridina carboxílico e  $\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{Ppy}$ , respectivamente.



(VII)



(VIII)

**Estruturas VII e VIII:** Estruturas correspondentes aos complexos de fórmula geral  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{L})]^{2+}$ , onde L = ácido 4-piridina carboxílico (VII) e  $\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{Ppy}$  (VIII), respectivamente.

#### 1.4. ESPECTROELETROQUÍMICA

Experimentos espectroeletróquímicos vem sendo usados extensivamente em sistemas onde é importante se conhecer os espectros de absorção eletrônica dos vários estados de oxidação das espécies em solução, podendo ser empregado no estudo de compostos inorgânicos, orgânicos e biomoléculas [29-31]. A vantagem da técnica espectroeletróquímica consiste na obtenção de espectros de compostos em solução, adjacentes a superfície de um eletrodo transparente. Desta forma, com a aplicação de potenciais variáveis sobre a superfície do eletrodo, pode-se gerar *in situ* novos estados de oxidação e que são simultaneamente monitorados espectrofotometricamente. A forma de espectroeletróquímica que está mais ao

alcance dos químicos é sem dúvida, a espectroeletróquímica de absorção eletrônica [32].

Diversos artigos tem dado ênfase à sua aplicação e muitos autores tem sugerido esquemas de células que possam ser construídas em laboratório e que possuam uma boa performance. Todavia, a construção de sistemas espectroeletróquímicos continuam-a-ser-problemáticos. Em muitos casos, tais experimentos passam a ser contraproducentes, caros e nada agradáveis. Os sistemas construídos em geral são permanentes, dificultando a limpeza interior do eletrodo de camada delgada [31]. Recentemente outros sistemas foram concebidos, mas apresentaram dificuldades no manuseio e no contato entre a minitela de ouro e a conexão externa ao potenciostato [33]. No sentido de oferecer uma alternativa simples e prática, um novo esquema de célula espectroeletróquímica foi elaborado e construído em nosso laboratório. O conjunto desenvolvido é formado por dois módulos. O primeiro consiste de uma célula de teflon, onde está contido o solvente, eletrólito suporte e espécie eletroativa, servindo de suporte para os três eletrodos (auxiliar, referência e trabalho). O segundo módulo é formado por um eletrodo de camada delgada, constituído de um vidro especial, que é revestido por óxido de índio dopado por estanho, que o torna um bom condutor de corrente. Além disso, ainda utilizou-se uma minitela de ouro para aumentar a eficiência da reação redox na superfície do eletrodo. Ele é constituído de tal forma que possa ser desmontado e lavado facilmente, sem que ocorra desgastes na minitela de ouro.

## **CAPÍTULO II**

---

### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## 2.1. REAGENTES

Todos os reagentes e solventes empregados em sínteses foram de grau analítico e obtidos de diversas fontes comerciais, sendo os principais: 4-vinilpiridina, 3-(pirrol-1-metil)piridina (Aldrich); pirrol (Riedel); ligantes piridínicos carboxilados e solventes (Merck); cloreto de rutênio trihidratado (Jonhson-Matthey) e solventes (Grupo Química e Vetec).

Para medidas de espectroscopia eletrônica, os solventes empregados foram de grau espectroscópico e utilizados sem prévia purificação. Os solventes utilizados para medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas foram de grau cromatográfico e, quando necessário, purificados de acordo com métodos de literatura [34]. O pirrol utilizado em experimentos eletroquímicos foi purificado por destilação fracionada e usado logo em seguida. Os eletrólitos suportes para os experimentos eletroquímicos foram utilizados sem prévias purificações, sendo apenas mantidos em dessecador por 24 horas antes de serem utilizados. Os dois eletrólitos mais utilizados foram: PTBA e HTBA.

As sínteses que apresentaram necessidade de atmosfera inerte foram desoxigenadas com argônio comercial (White-Martins), ao passo que as medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas foram conduzidas em atmosfera inerte de argônio ultra-puro, também da White-Martins.

## 2.2. INSTRUMENTAÇÃO

### 2.2.1. ANÁLISE ELEMENTAR

Medidas de análise elementar de CHN foram realizadas em um Analisador Elementar da Perkin-Elmer, modelo 2400. A determinação de manganês no aducto molecular foi realizada empregando-se a técnica de Espectroscopia de Absorção

Atômica em um Espectrômetro de Absorção Atômica da marca Hitachi, modelo Z8200. A curva de calibração foi preparada utilizando como padrão, soluções etanólicas de  $\text{MnCl}(\text{Ph})_4\text{P}$  numa faixa de concentração de 0,0 ppm a 20 ppm. As leituras foram realizadas imediatamente após o preparo das soluções para evitar adsorção da porfirina nas paredes do balão, o que conseqüentemente ocasionaria ~~variações nas concentrações das amostras da curva padrão, monitoradas~~ espectroscopicamente utilizando-se a lei de Lambert-Beer. A amostra do aducto molecular seguiu a mesma metodologia de preparo.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA-50, da Shimadzu.

A determinação quantitativa de hexafluorofosfato no aducto molecular foi efetuada por método condutimétrico, utilizando-se um condutivímetro Cole-Parmer, modelo CP 19000-10. A curva padrão foi construída utilizando-se um complexo de natureza semelhante, já conhecido de literatura [36], sendo este o *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ . As medidas foram feitas em acetonitrila, utilizando-se concentrações que variam na faixa de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $1,0 \times 10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>.

### 2.2.2. MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros vibracionais foram obtidos em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1GPC FT-IR. Os espectros eletrônicos foram obtidos num espectrofotômetro HP, modelo HP8452 e também, para alguns complexos, espectrofotômetro Aminco, modelo DW-2000TM, em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Espectros de RMN <sup>1</sup>H foram obtidos em um equipamento da Bruker AC200F, sendo que as amostras foram dissolvidas em solvente deuterado apropriado. Espectros de Raman Ressonante foram conduzidos em um Javel-Ash 25-300, equipado com duplo monocromador. As amostras foram preparadas em

sulfato de potássio e excitadas em  $\lambda_{exc.} = 514,5$  nm com um laser de argônio e foram feitas no Instituto de Química da USP, pelo professor Norberto Sanches.

### 2.2.3. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

~~As técnicas mais empregadas na caracterização dos complexos foram:~~  
voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, cronoamperometria e coulometria de potencial controlado, sendo realizadas em um Potenciostato/Galvanostato da Princeton Applied Research (PARC), modelo 273A, interfaceado a um microcomputador PC 386, via cartão de interface GPIB da National Instruments Co. Os dados obtidos foram tratados com o "software Analysis M270", versão 4.0, também da PARC. Todos experimentos foram conduzidos utilizando-se compensador de  $iR$  para minimização de queda ohmica. A célula eletroquímica utilizada nos experimentos é convencional, com capacidade máxima para 20 cm<sup>3</sup>, consistindo de três eletrodos a saber: o eletrodo de trabalho de platina (área geométrica de 0,115 cm<sup>2</sup>); o eletrodo auxiliar, que consistiu de um fio de platina e, finalmente, o eletrodo de referência, um fio de prata imerso em uma solução 0,10 mol.dm<sup>-3</sup> de nitrato de prata em acetonitrila, isolado por uma membrana de Vycor<sup>®</sup>. As medidas foram conduzidas a temperatura ambiente.

Convém ressaltar que, salvo indicação contrária, todos os valores de potencial relatados estão expressos *versus* ENH.

### 2.2.4. MEDIDAS ESPECTROELETROQUÍMICAS

#### 2.2.4.1. DESCRIÇÃO GERAL

Para a realização de medidas espectroeletroquímicas, foi desenvolvido um novo sistema constituído de dois módulos, a saber: (a) Um módulo formado por

um eletrodo de camada delgada, constituído de vidro revestido por óxido de índio dopado por estanho e minitela de ouro, podendo ser facilmente desmontável para limpeza e permitindo um contato elétrico externo firme e seguro com o potenciostato; (b) outro módulo formado por uma célula eletroquímica de formato monobloco, com encaixe simples na base do porta cubetas de um espectrofotômetro e que também serve de suporte para o eletrodo de camada delgada opticamente transparente. O sistema desenvolvido foi adaptado ao porta cubetas de um espectrofotômetro da Hewlett Packard, modelo HP8452A, mas poderá ser facilmente adaptado a outros modelos. Aqui, serão apresentados os detalhes da construção do conjunto de célula eletroquímica e eletrodo de camada delgada e, de maneira ilustrativa, os resultados espectroeletroquímicos obtidos com o composto cloro manganês -5,10,15,20- tetrafenilporfirina ( $\text{MnCl}(\text{Ph})_4\text{P}$ ).

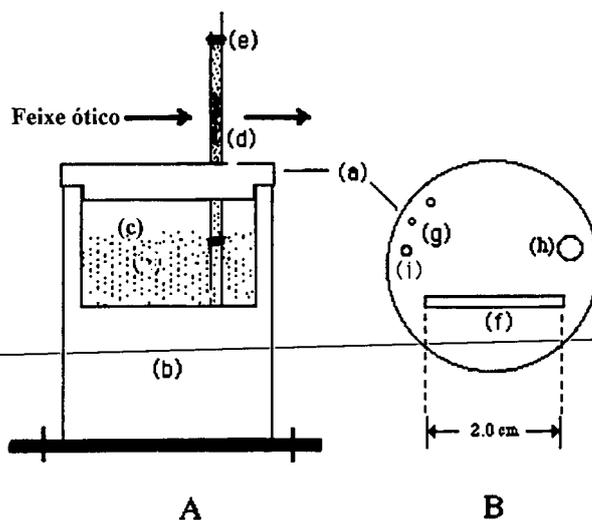
As lâminas de vidro condutor foram lavadas previamente por imersão durante 24 horas em solução detergente Merck (5%) seguida de aplicação de ultrassom por 5 minutos e então lavadas com água de grau ultra-puro (Milipore) e secadas sob corrente de ar quente. Após este tratamento as lâminas foram manuseadas com luvas cirúrgicas.

A minitela de ouro (500 linhas por polegada) foi adquirida da Buckbee Mears Co., St. Paul, Min. O vidro condutor possui uma das faces revestidas com óxido de índio e dopado por estanho, tendo sido adquirido da Donely Corp. As medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro HP8452A. Os potenciais foram gerados por intermédio de um bipotenciostato da Pine Instrument Company, modelo RDE4, que foi escolhido devido a sua portabilidade. Utilizou-se como eletrodo de referência,  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , conforme descrito no item 2.3.3. Como eletrodo auxiliar, foi utilizado um fio de platina e como eletrólito suporte, PTBA ( $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).

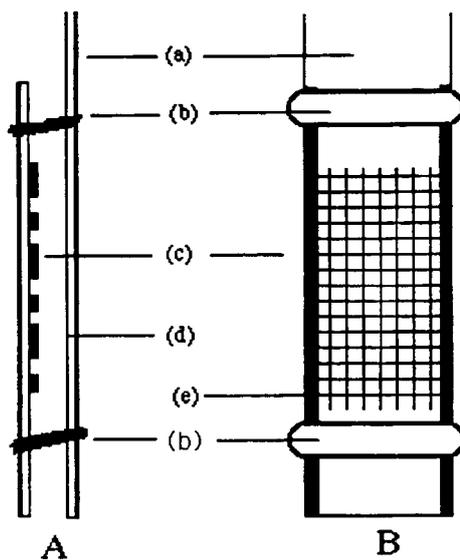
#### 2.2.4.2. DESCRIÇÃO DA CÉLULA

A Figura 1 ilustra os cortes transversais da célula eletroquímica de teflon. A célula serve como suporte para o eletrodo de camada delgada opticamente transparente e possui formato cilíndrico. Esta se encaixa sobre uma base de Nylon adaptável ao porta cubetas do espectrofotômetro e possui capacidade para 20 ml.

A tampa, também em teflon, possui orifícios para a entrada e saída de gás, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência, além de uma fenda para o encaixe do eletrodo de camada delgada. A Figura 2 mostra o eletrodo de camada delgada opticamente transparente, visto de perfil (A) e vista frontal (B). O emprego da minitela de ouro pode ser opcional no estudo de alguns sistemas redox, ou seja, no caso da substância eletroativa apresentar boa interação com a superfície do eletrodo. Quando a espécie eletroativa não apresentar boa interação com o ITO, é fundamental o uso da minitela. Sugere-se que uma inspeção rápida seja efetuada, afim de determinar a necessidade ou não de seu emprego. Pode-se afirmar com segurança que para processos envolvendo metalo porfirinas, o emprego da minitela é fundamental. No caso de utilização de minitela de ouro, a mesma deve ser recortada e posta sobre a face condutora de uma das placas na região do feixe óptico. A condutividade entre a face condutora e a minitela é verificada com o auxílio de um ohmímetro. As lâminas são sobrepostas uma sobre a outra, com as faces condutoras voltadas para o interior. Como espaçador foram usadas duas tiras de indicador de pH (Merck), colocadas nas extremidades. As duas placas são pressionadas e atadas fortemente com uma fita de teflon (marca Vedarosca) nas partes superior e inferior. Esta operação será melhor executada com a ajuda de uma segunda pessoa. É recomendado o uso de luva cirúrgica em toda a operação de montagem do eletrodo. Ao se inserir o eletrodo de camada delgada opticamente transparente na fenda, a solução subirá prontamente por capilaridade para um nível ligeiramente superior ao do feixe óptico. A conexão entre o vidro condutor e o potenciostato é feita com uma garra em uma das placas, que deverá ser aproximadamente 50 mm mais alta.



**Figura 1:** Célula eletroquímica suporte para o Eletrodo de Camada Delgada Opticamente Transparente. (A) Vista frontal do corpo da célula, (a) tampa (b) copo (c) cavidade com a solução (d) eletrodo opticamente transparente de camada delgada (e) atadura com fita de teflon. (B) Vista superior da tampa (f) fenda para inserção do eletrodo (g) orifício para o eletrodo auxiliar.



**Figura 2:** Eletrodo Opticamente Transparente de Camada Delgada. (A) Vista lateral e (B) Vista frontal (a) vidro condutor com dimensão diferenciada para contato elétrico (b) atadura de teflon (c) minitela de ouro (d) filme de óxido de índio dopado com estanho (e) espaçador de teflon (suporte de indicador de pH).

### 2.2.5. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A titulação potenciométrica do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] foi conduzida numa célula termostaticada a 25 °C equipada com um eletrodo de vidro e outro de referência de Ag/AgCl. A atmosfera interna foi mantida sob nitrogênio ~~purificado com solução de KOH para remover traços de CO<sub>2</sub>~~. Para as medidas de pH foi utilizado um pHmetro de pesquisa da Micronal, modelo B375. A bureta tipo piston usada em conjunto ao pHmetro é da marca Metrohn, com capacidade máxima de 10 cm<sup>3</sup>. Os eletrodos foram calibrados com soluções padronizadas de HCl e KOH para leitura direta de  $-\log[H^+]$ . Uma amostra de aproximadamente 0,10 mmol do complexo foi diluída com 50 cm<sup>3</sup> de uma solução água/acetona 1:1 diretamente na célula termostaticada. A solução experimental foi ajustada para uma força iônica 0,100 mol.dm<sup>-3</sup> pela adição de KCl e titulada com uma solução padrão de KOH 0,1000 mol.dm<sup>-3</sup>, isenta de CO<sub>2</sub>.

### 2.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os espectros dos fragmentos e de cristais do aducto molecular foram realizados em uma microsonda de EDAX acoplada a um microscópio eletrônico de varredura, da marca Phillips, modelo NEW XL30 144-2,5. A preparação das amostras exigiram recobrimento de ouro por "*sputtering*" por três minutos, a um potencial de 1,4kV e corrente de 12 mA em um Polaron Equipment SEM Coating Unit.

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura [37] consiste de uma unidade de detecção, com detector de estado sólido (silício) montado num dispositivo criogênico de alto-vácuo. O dispositivo também contém um transistor de efeito de campo (FET) e uma fina janela para raio-X e manutenção de vácuo. Externamente a este dispositivo, há um pré-amplificador e um dewar para nitrogênio líquido.

## 2.3. SÍNTESE DE PRECURSORES

### 2.3.1. AZUL DE RUTÊNIO

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] foi obtido inicialmente por Poddar [38] a partir do Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (PPh<sub>3</sub> = trifenilfosfina). Relatos recentes [39] mostram que o azul de rutênio é um excelente precursor para a preparação de compostos do tipo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>]. Sua síntese será descrita em virtude de ser o ponto de partida para a obtenção de novos complexos de rutênio(II).

A solução de azul de rutênio é preparada a partir da dissolução de 0,25 g (0,95 mmol) de RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O em 7,5 cm<sup>3</sup> de etanol e 5,0 cm<sup>3</sup> de água. A solução é refluxada suavemente e sob agitação constante em atmosfera inerte de argônio por aproximadamente 4 horas. Inicialmente, esta apresenta cor amarela, passando para verde após algum tempo. A reação está finalizada quando apresentar coloração azul intensa. Um bom indício de que a reação foi processada é a formação de um espelho nas paredes do balão, em virtude da deposição de "clusters" e óxidos de rutênio. A solução apresenta pH ácido (em torno de 1,0 a 2,0) e torna-se insolúvel a medida que o pH é elevado acima de 7,0. A solução deve ser usada logo após o preparo, contudo pode ser conservada sob refrigeração e atmosfera de argônio por várias horas. As sínteses realizadas neste trabalho, empregaram sempre soluções recém-preparadas.

### 2.3.2. *cis*-DICLORO bis-2,2'-BIPIRIDINA RUTÊNIO (II) DIHIDRATADO

Este complexo é um importante composto de partida para a síntese de aductos moleculares e foi preparado por método de literatura [40]. A análise elementar de CHN apresentou a seguinte composição: Teórico % (Experimental %): C: 46,17 (45,35); H: 3,87 (3,78); N: 10,77 (9,90).

### 2.3.3. 5,10,15(TRIFENIL)-20-PIRIDIL-PORFIRINATO ( $H_2(Ph)_3Ppy$ )

Este composto foi preparado a partir de método de literatura, [41] sendo que o produto foi caracterizado por análise elementar de CHN, CCF e RMN  $^1H$ , mostrando resultados compatíveis com os descritos na referência [41].

### 2.3.4. CLORO MANGANÊS-5,10,15(TRIFENIL)-20-PIRIDIL PORFIRINA ( $MnCl(Ph)_3Ppy$ )

A síntese foi realizada conforme descrito na literatura [42], porém com pequenas alterações no procedimento, que são descritas a seguir. Após refluxo com acetato de manganês, o produto foi precipitado com solução saturada de cloreto de sódio, resfriado e filtrado. O sólido coletado foi redissolvido numa quantidade mínima de metanol, precipitado novamente em solução saturada de cloreto de sódio e filtrado. O sólido coletado foi lavado exaustivamente com água destilada e seco a vácuo. O produto foi recristalizado em sistema benzeno/hexano e sua pureza determinada por análise elementar de CHN e CCF, apresentando resultados compatíveis com os relatados na referência [42].

### 2.3.5. CLORO MANGANÊS-5,10,15,20(TETRAFENIL)PORFIRINA ( $MnCl(Ph)_4P$ )

O  $MnCl(Ph)_4P$  foi sintetizado e purificado de acordo com o procedimento descrito na literatura [42] e foi recristalizado sucessivas vezes até fornecer resultados satisfatórios de análise elementar de CHN, conforme mostrado: Teórico % (Experimental %): C: 75,16 (74,80); H: 4,01 (3,96); N: 7,97 (7,67).

O estado de oxidação (+3) da manganês porfirina foi confirmado por medidas de susceptibilidade magnética (spin only). O valor encontrado para  $\mu$  efetivo foi  $4,8\mu\text{B}$ , sendo consistente com as contribuições restritas do spin para um sistema  $d^4$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ), cujos valores teóricos situam-se entre 4,8 e  $5,0\mu\text{B}$ . As medidas de susceptibilidade magnética foram obtidas em uma balança Johnson-Matthey para medidas a temperatura ambiente.

### 2.3.6. *trans*-DICLORO TETRAQUISPIRIDINA RUTÊNIO(II)



O composto foi obtido a partir de uma solução de azul de rutênio, conforme descrito por Nagao [39]. O rendimento da reação e análise elementar de CHN são apresentados na Tabela I.

## 2.4. SÍNTESE DE NOVOS COMPLEXOS DE COORDENAÇÃO

### 2.4.1. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$

Alguns procedimentos empregados nas sínteses descritas abaixo foram comuns a todas e são importantes para o sucesso na obtenção dos produtos desejados. O uso de atmosfera inerte de argônio nos refluxos evita possíveis reações de oxidação do Ru (II) ou dos ligantes pelo  $\text{O}_2$ . O emprego de  $\text{N}_2$  mostrou ser inviável, levando a formação de produtos totalmente diferentes dos esperados.

### 2.4.1.1. LIGANTES POTENCIALMENTE ELETROPOLIMERIZÁVEIS

#### *i - trans-DICLORO TETRAQUIS 3-(PIRROL-1-METIL)PIRIDINA RUTÊNIO (II)*



Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 0,25 g (0,95 mmol) de cloreto de rutênio (III) trihidratado sob atmosfera inerte de argônio; resfriada e filtrada para eliminar traços de óxidos ou "*clusters*" de rutênio. A esta solução, foram adicionados 0,10 g de hidroquinona previamente dissolvida em quantidade suficiente de etanol absoluto. O meio reacional foi purgado com argônio exaustivamente e então, adicionado 1,20 g (7,58 mmoles) do ligante previamente dissolvido em etanol também desoxigenado com argônio. A solução foi mantida resfriada por 24 horas em geladeira e então filtrada, sendo obtido assim, um produto sólido. Este sólido foi lavado 3 vezes com porções de cerca de 10 cm<sup>3</sup> de acetonitrila para eliminar os resíduos e seguidamente, lavado com 5 porções de 50cm<sup>3</sup> de éter etílico para secagem. O produto final coletado é um sólido amorfo, de cor amarela e solúvel em clorofórmio. Os resultados de análise elementar de CHN e rendimento são apresentados na Tabela I.

#### *ii - trans-DICLORO TETRAQUIS 4-VINILPIRIDINA RUTÊNIO (II)*



Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 0,25 g (0,95 mmol) de cloreto de rutênio(III) trihidratado, que foi filtrada para remoção de resíduos de "*clusters*" e óxidos de rutênio, desoxigenada com argônio e então, 0,10 g de hidroquinona previamente dissolvida em quantidade suficiente de etanol absoluto foi adicionada a esta solução. Ao sistema, que foi mantido sempre em atmosfera inerte de argônio e ao abrigo da luz, foram adicionados 1 cm<sup>3</sup> (9,50 mmoles) de 4-vinilpiridina. O sistema foi mantido sob refluxo e agitação constante por aproximadamente 40 minutos. O volume da solução foi reduzido à metade por

sucção em alto vácuo e o produto extraído do meio reacional com clorofórmio. A fase orgânica foi lavada 5 vezes com água destilada em funil de separação (recoberto externamente com papel alumínio) para eliminação do excesso de ligante e hidroquinona. A fase orgânica foi evaporada até a secura e o produto final, coletado na forma de um sólido amorfo, de cor vermelha, solúvel em clorofórmio e diclorometano. Os resultados de análise elementar de CHN e rendimento são apresentados na Tabela I.

#### 2.4.1.2. LIGANTES PIRIDÍNICOS CARBOXÍLICOS

##### *i - trans*-DICLORO TETRAQUIS ÁCIDO-3-PIRIDINA CARBOXÍLICO RUTÊNIO (II) *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>]

Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 0,25 g (0,95 mmol) de cloreto de rutênio(III) trihidratado. A solução foi resfriada, filtrada e desoxigenada com argônio e então, 1,30 g (10,56 mmoles) de ácido nicotínico foram adicionados e o sistema refluxado em atmosfera inerte de argônio cerca de 40 minutos sob agitação constante. O ligante é solubilizado lentamente, ocasionando uma mudança na coloração que inicialmente é azul, passando por uma cor intermediária verde e finalmente, amarela. Após o refluxo, o meio reacional foi resfriado em congelador por 12 horas e o excesso de ligante removido por filtração a vácuo. Ao filtrado (fase líquida) foram acrescentados 20 cm<sup>3</sup> de água destilada e 5cm<sup>3</sup> de acetona; o produto foi extraído do meio com éter etílico. A fase etérea foi evaporada e o produto coletado na forma de um sólido de cor amarela, solúvel em acetona e éter etílico.

Algumas vezes a solução etérea apresentou um aspecto oleoso, dificultando a purificação e isolamento do complexo. Nestas circunstâncias, o produto foi redissolvido em acetona anidra, extraído novamente com éter etílico. Este procedimento foi repetido seguidamente, até obter-se o produto desejado. O monitoramento da reação foi realizado por CCF e/ou espectroscopia eletrônica.

Resultados de análise elementar de CHN e rendimento são apresentados na Tabela I.

**ii - *trans*-DICLORO TETRAQUIS ÁCIDO-4- PIRIDINACARBOXÍLICO RUTÊNIO (II)**  
***trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>]**

Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 0,25 g (0,95 mmol) de cloreto de rutênio(III) trihidratado e filtrada para eliminar resíduos de óxidos e "clusters" de rutênio. A esta solução foram adicionados 1,30 g (10,56 mmoles) de ácido isonicotínico e o sistema foi mantido sob refluxo em atmosfera inerte de argônio durante aproximadamente 40 minutos. No início o ligante é insolúvel na solução de azul de rutênio, mas com o aquecimento e agitação, este começa a solubilizar e em torno de 10 minutos observa-se uma mudança na coloração do meio reacional, inicialmente azul, passando para verde, até atingir a cor amarela. O produto foi mantido sob refrigeração em atmosfera inerte de argônio por 12 horas e após, filtrado para remover o excesso de ligante. O complexo foi extraído da fase líquida com éter etílico e purificado de acordo com o procedimento descrito no item anterior. O produto assim obtido é sólido amorfo, de cor vermelha e solúvel em acetona e éter etílico. A reação foi monitorada através de CCF e espectroscopia de UV-visível. Resultados de análise elementar de CHN e rendimento são apresentados na Tabela I.

**iii - *trans*-DICLORO TETRAQUIS ÁCIDO-3,5- PIRIDINA DICARBOXÍLICO**  
**RUTÊNIO (II)                    *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]**

Uma solução de azul de rutênio foi preparada a partir de 0,25 g (0,95 mmol) de cloreto de rutênio(III) trihidratado e filtrada para eliminar resíduos de óxidos e "clusters" de rutênio. A esta solução foram adicionados 1,60 g (9,60 mmoles) de ácido-3,5-piridina dicarboxílico e o sistema foi mantido sob refluxo em atmosfera inerte de argônio, sendo que o ligante lentamente solubiliza-se com o aquecimento

e agitação. Após 10 minutos a solução inicialmente azul passa para verde até o aparecimento da cor amarela. O meio reacional foi mantido sob refrigeração por 12 horas em atmosfera inerte de argônio e então filtrado para remoção do excesso de ligante. O complexo foi extraído da fase líquida com éter etílico e purificado conforme descrito anteriormente para os complexos análogos. A reação foi monitorada por CCF e espectroscopia de UV-visível. O sólido obtido apresentou cor amarela, sendo solúvel em acetona e éter etílico. Resultados de análise elementar de CHN e rendimento são apresentados na Tabela I.

**Tabela I.** Resultados de Análise Elementar de CHN e rendimento para os complexos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>].

composto	fórmula	C	H	N	$\eta^{(b)}$
(a)	molecular	teórico %	(experimental %)		(%)
I	RuCl <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	49,17 (48,69)	4,09 (4,34)	11,47 (11,17)	70,00
II	RuCl <sub>2</sub> C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub>	59,70 (58,89)	5,01 (4,91)	13,92 (13,53)	52,50
III	RuCl <sub>2</sub> C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>	56,75 (56,74)	4,76 (4,92)	9,45 (9,45)	43,70
IV	RuCl <sub>2</sub> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	43,38 (45,02)	3,03 (3,84)	8,43 (8,42)	49,60
V	RuCl <sub>2</sub> C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	43,38 (44,19)	3,03 (3,12)	8,43 (7,53)	43,50
VI	RuCl <sub>2</sub> C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	40,00 (39,80)	2,38 (2,96)	6,66 (6,18)	56,50

(a) *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] (I); *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] (II); *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] (III); *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] (IV); *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] (V); *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] (VI).

(b) Rendimentos calculados com base no cloreto de rutênio de partida. Os valores são uma média de várias sínteses.

## 2.4.2. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{L})]^{2+}$

Complexos desta natureza foram sintetizados a partir do composto  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de maneira análoga a outros compostos relatados na literatura [36], com algumas modificações em função da natureza do ligante L.

### 2.4.2.1. HEXAFLUORFOSFATO DE *CIS*-AQUO-ÁCIDO-4-PIRIDINA

#### CARBOXÍLICO BIS-2,2'- BIPIRIDINA RUTÊNIO (II)

#### $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{pyini})](\text{PF}_6)_2$

Uma massa de 0,20 g (0,38 mmol) de  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvida à quente numa quantidade suficiente de água/etanol (1:1) e então, esta solução foi desoxigenada com argônio por 15 minutos, seguido da adição de 1,50 g (12,18 mmoles) do ligante ácido-4-piridina carboxílico. O meio reacional foi refluxado por 24 horas sob agitação constante e mantido em atmosfera inerte de argônio. Em virtude da fotolabilidade do produto formado, o sistema foi protegido da luz recobrando-se o balão com papel alumínio. Durante o transcorrer da reação, alíquotas foram retiradas para monitoramento espectroscópico na região visível, onde ocorre o desaparecimento gradual de uma banda em 512 nm (transição eletrônica característica do  $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e o surgimento de uma nova banda localizada em 442 nm. Ao fim da reação, o volume foi reduzido a 1/3 do inicial por evaporação em alto vácuo e 2,00 g de hexafluorofosfato de amônio previamente dissolvido em água, adicionado para a troca do contra-íon cloreto pelo hexafluorofosfato. A solução foi então concentrada em alto vácuo até surgimento de um precipitado alaranjado, que foi redissolvido em quantidade mínima de acetonitrila seca e reprecipitado em éter etílico. O produto final foi coletado por filtração, lavado com éter etílico e seco a vácuo por 2 horas. Algumas vezes, antes da filtração final, a exemplo de alguns complexos correlatos relatados

por Meyer e colaboradores [43], foi necessária a secagem total do produto em alto vácuo, seguida da redissolução em acetonitrila rigorosamente seca, sucedida da precipitação em éter, para eliminar subprodutos de aspecto oleoso que se formaram durante a síntese.

Os resultados de análise elementar de CHN apresentaram a seguinte composição centesimal para o composto de fórmula molecular  $\text{RuC}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}_2\text{F}_{12}$ : Teórico (%) (Experimental %) C: 36,97 (36,31); H: 2,74 (2,98); N: 8,29 (7,95).

Estudos comparativos envolvendo medidas condutimétricas em acetonitrila, utilizando-se o complexo *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> como padrão de referência, indicam a presença de dois ânions hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) na estrutura, descartando a possibilidade de um ânion cloreto coordenado ao centro metálico de rutênio. A curva de calibração foi a mesma empregada na determinação de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> para o aducto molecular de rutênio com manganês porfirina, que será discutido no próximo item.

#### **2.4.2.2. HEXAFLUORFOSFATO DE *cis*-AQUO-(CLORO MANGANÊS-5,10,15-TRIFENIL)-20-PIRIDILPORFIRINA-bis-2,2'-BIPYRIDINA RUTÊNIO (II) TRIHIDRATADO *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(ClMn(Ph)<sub>3</sub>Ppy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O**

Uma massa de 0,10g (2,0 mmoles) de *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O foi dissolvida à quente em quantidade suficiente de água/metanol (1:1) e desoxigenada exaustivamente com argônio. A esta solução foram adicionados 0,30 g (0,43 mmol) de MnCl(Ph)<sub>3</sub>Ppy previamente dissolvido em metanol e também desoxigenado com argônio. O meio reacional foi refluxado ao abrigo da luz e sob agitação constante por 24 horas e mantida em atmosfera inerte de argônio. O produto foi obtido por precipitação em uma solução aquosa de hexafluorofosfato de amônio, 5 vezes em excesso, produzindo um sólido microcristalino de cor preta. Este sólido foi coletado por filtração, lavado com 5 porções de água ultrapura para

eliminar resíduos de hexafluorofosfato de amônio e então lavado com éter etílico. O procedimento para recristalização foi conduzido do seguinte modo: o produto foi dissolvido em acetonitrila, seguido de lenta difusão com éter etílico em recipiente hermético. O produto obtido é altamente solúvel em acetonitrila e acetona. A reação apresenta rendimento de 26 % em relação ao *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O de partida.

As propriedades de solubilidade do aducto molecular são diferentes dos fragmentos de partida. Enquanto o fragmento *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O apresenta cor violeta, sendo solúvel em água e metanol, o fragmento porfirínico é verde, solúvel em acetonitrila e benzeno. O produto apresenta características físico-químicas distintas dos fragmentos originários no que tange a solubilidade e cor (preta), sendo solúvel numa grande faixa de solventes.

Os resultados de análise elementar de CHN apresentaram a seguinte composição centesimal para o aducto de fórmula molecular RuMnC<sub>63</sub>H<sub>51</sub>N<sub>9</sub>O<sub>4</sub>ClP<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: Teórico (%) (Experimental %): C:51,14 (51,06); H: 3,47 (3,34); N: 8,52 (8,21), Mn: 3,71 (3,71). Estes valores foram reprodutíveis em várias sínteses.

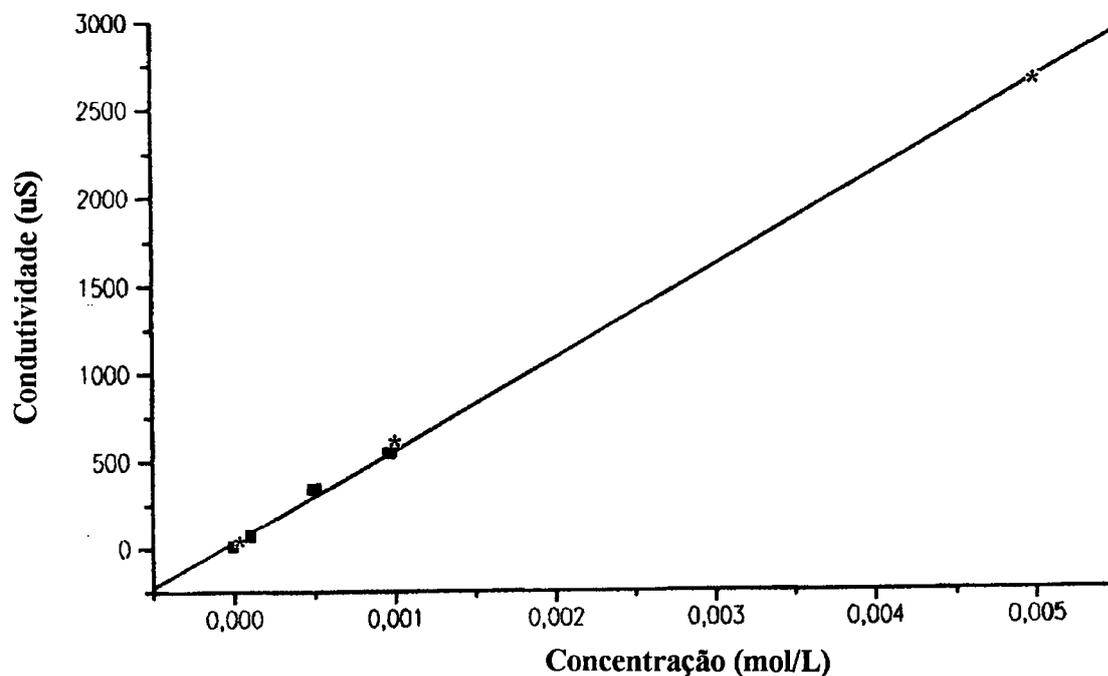
A determinação quantitativa de manganês foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica e apresentou uma proporção de 1:1 de manganês/rutênio. Esta relação também foi encontrada com base em estudos eletroquímicos e será abordada no próximo capítulo.

A presença de três moléculas de água de hidratação e uma molécula de água de coordenação foi confirmada pela Análise Termogravimétrica (TGA), correspondendo a um percentual de 4,80% na composição centesimal do aducto.

Os resultados obtidos por técnica condutimétrica sugerem fortemente a presença de duas unidades de contra-íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup> por molécula. Este tipo de análise não pode ser considerada conclusiva, em virtude da diferença entre a condutividade do cátion do complexo padrão (*cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) e do aducto molecular (*cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)(ClMn(Ph)<sub>3</sub>Ppy)]<sup>2+</sup>), mas reforçam os resultados obtidos por intermédio das demais análises.

A Figura 3 ilustra a perfeita correlação entre os pontos obtidos com o composto padrão e os obtidos com o aducto molecular por análise condutimétrica de  $\text{PF}_6^-$ .

A análise das equações das retas obtidas através de um gráfico da condutividade *versus* concentração molar do padrão e do aducto molecular, quando comparadas com a equação da reta obtida pela interpolação, apresentam inclinação (coeficiente angular) próximos, sugerindo que o aducto molecular seja divalente, o que corrobora a estrutura proposta com base nas demais análises efetuadas, cujos resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.



**Figura 3:** Traçado gráfico da Condutividade ( $\mu\text{S}$ ) *vs.* Concentração ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) correspondente a titulação condutimétrica do (\*)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$  (■)  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{ClMn}(\text{Ph})_3\text{Ppy})]^{2+}$ . As medidas foram feitas em acetonitrila.

## CAPÍTULO III

---

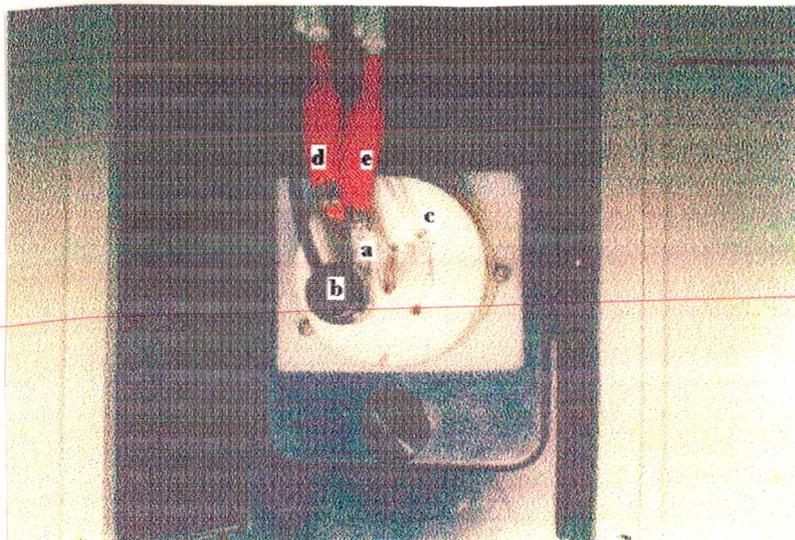
### RESULTADOS E DISCUSSÕES

### **3.1. CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA E ELETRODO OPTICAMENTE TRANSPARENTES PARA ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS**

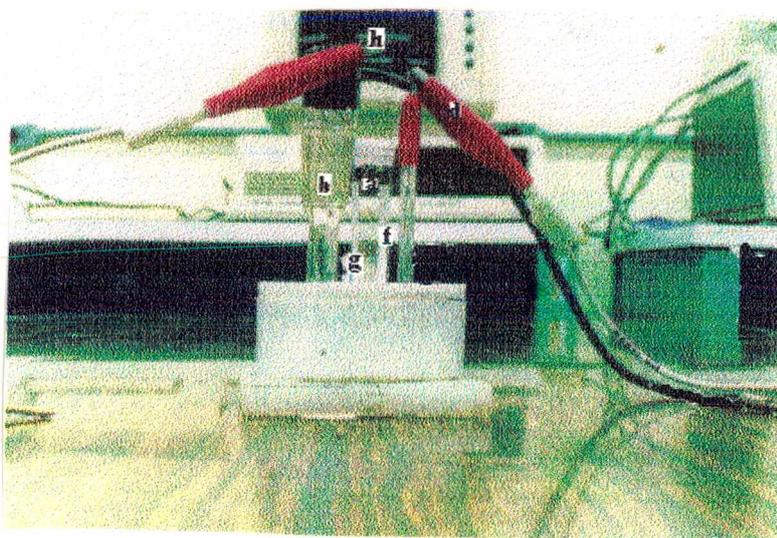
Este capítulo inicia com a apresentação e discussão dos resultados referentes a construção de um novo modelo de célula para estudos espectroeletroquímicos, pois esta técnica foi empregada com frequência no estudo dos complexos de coordenação sintetizados e caracterizados neste trabalho, cujos resultados serão apresentados no decorrer deste capítulo.

A compactabilidade do sistema pode ser visualizada na Figura 4A, que ilustra o conjunto montado no porta cubetas de um espectrofotômetro. O corpo da célula está fixo na base de Nylon por encaixe, conferindo uma boa adaptabilidade ao sistema. Na Figura 4B é mostrado o eletrodo de camada delgada opticamente transparente. As ataduras de teflon e os espaçadores são materiais de baixíssimo custo e facilmente encontrados nos laboratórios, sendo descartáveis. O contato da tela se dá sobre toda a superfície do óxido de índio sem que haja qualquer tipo de agressão mecânica, uma vez que a minitela é extremamente frágil e não resiste a esforços mecânicos. Este novo modelo de eletrodo permite então, a reutilização da minitela várias vezes, sendo relevante do ponto de vista econômico.

O desempenho eletroquímico do eletrodo de camada delgada opticamente transparente foi testado com o composto  $\text{MnCIP(Ph)}_4$  em acetonitrila, utilizando PTBA ( $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) como eletrólito suporte. O percurso óptico ( $0,10 \text{ mm}$ ) foi determinado pela utilização da lei de Lambert-Beer. O  $\text{MnCIP(Ph)}_4$  apresenta em acetonitrila uma forte banda de transferência de carga [44] em  $476 \text{ nm}$  com  $\epsilon$  de  $6,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . O tempo de resposta do eletrodo foi medido pela fixação do comprimento de onda em  $476 \text{ nm}$ . Foi observada uma diferença significativa no tempo de resposta entre o sistema com a minitela de ouro e o sistema formado apenas pelos vidros condutores. A minitela de ouro atua de maneira muito eficaz nos processos redox, melhorando o tempo de resposta e a reprodutibilidade dos potenciais aplicados. Com a aplicação do potencial ( $E_{\text{aplicado}}$ ) em



(A)



(B)

**Figura 4.** (A) Vista Superior do conjunto montado no porta cubetas de um espectrofotômetro (a) eletrodo de camada delgada opticamente transparente (b) eletrodo de referência (c) entrada de gás (d) contatos do eletrodo auxiliar e referência (e) contato do eletrodo de trabalho. (B) Vista frontal do eletrodo de camada delgada opticamente transparente (f) espaçadores de teflon (g) minitela de ouro (h) contato entre o vidro condutor de óxido de índio e o potenciostato.

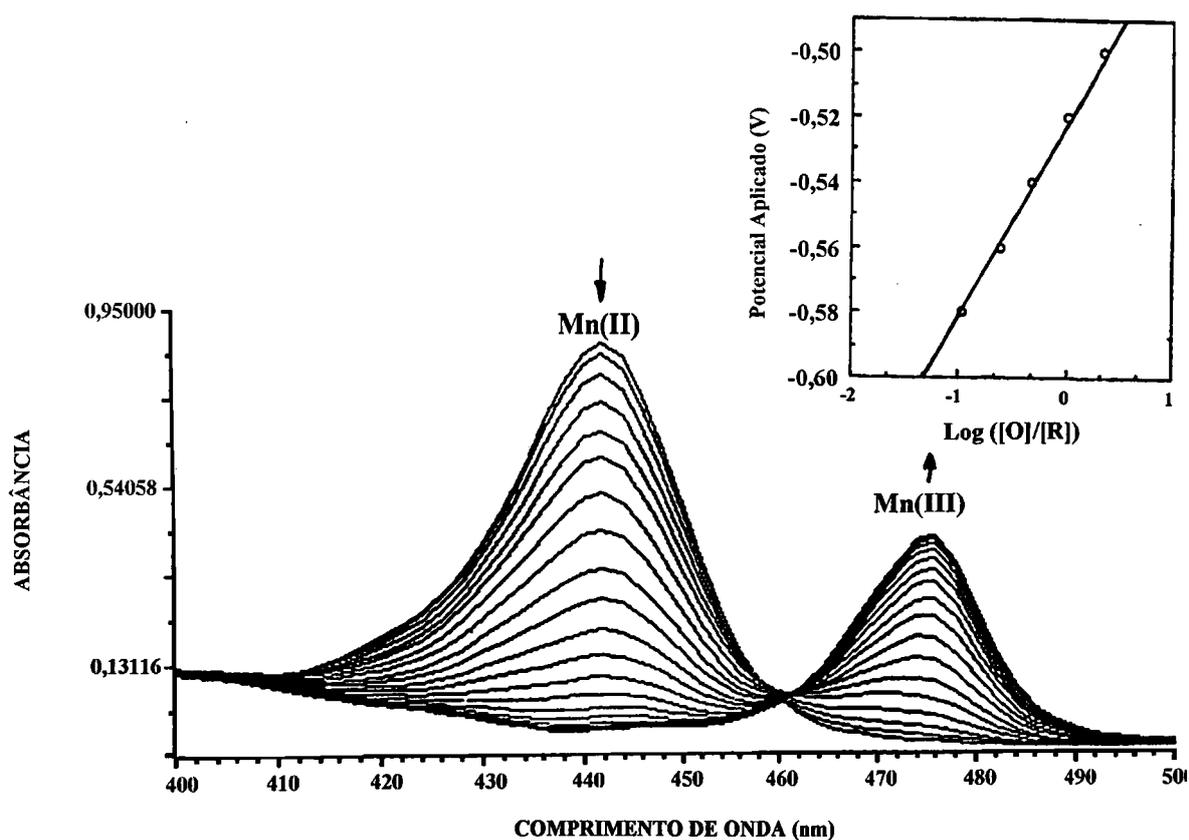
-0,40 V foi observado o desaparecimento da banda de transferência de carga. Neste caso, em 30 segundos todo o Mn(II) foi convertido para Mn(III). O tempo de resposta se enquadra com o descrito na literatura [32], permitindo que o sistema também possa ser utilizado para o monitoramento cinético de reações lentas. A Figura 5 ilustra o desaparecimento da banda de transferência de carga em 476 nm do Mn(III) e o surgimento de uma nova banda em 442 nm, correspondente ao surgimento da espécie Mn(II). Um espectro semelhante foi obtido para os mesmos valores de potenciais no sentido da reoxidação do MnCl(Ph)<sub>4</sub>, indicando que o comportamento redox de um eletrodo de camada delgada é sempre reversível. A equação de Nerst relaciona a concentração entre as espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo, com relação ao potencial aplicado. No caso de um eletrodo opticamente transparente, a aplicação de determinado potencial, E<sub>aplicado</sub> prontamente modifica a relação [Mn(III)/Mn(II)] de acordo com a equação 1.

$$E_{\text{aplicado}} = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Mn(III)}]}{[\text{Mn(II)}]} \quad (1)$$

A Figura 5 (inserção) mostra o intercepto do traçado gráfico do potencial aplicado, E<sub>aplicado</sub> vs. log([Mn(III)/Mn(II)]). Para ilustrar a reversibilidade do sistema, o processo reverso foi utilizado na determinação de E<sup>0'</sup>. O traçado gráfico é linear como prevê a equação 1, com inclinação em 59 mV, o que corresponde a um valor de n = 1 elétron; o intercepto em -0,52 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> corresponde a E<sup>0'</sup> de 0,017 V vs. ENH. O valor de -0,012 vs. ENH para E<sup>0'</sup> foi obtido por Schultz e Mu com a técnica de Voltametria Cíclica [45].

É sugerido que uma inspeção inicial seja efetuada para determinar a necessidade do uso da minitela de ouro e também do tempo de resposta do eletrodo frente ao E<sub>aplicado</sub> sempre que um novo composto seja estudado por esta técnica, pois nem sempre um tempo de 30 segundos é suficiente para completar o processo de oxi-redução.

Diversos eletrodos de camada delgada foram confeccionados e apresentaram resultados perfeitamente iguais, conferindo boa reprodutibilidade ao sistema. A facilidade com que o eletrodo de camada delgada pode ser confeccionado, aliado ao baixo custo, torna o sistema perfeitamente aplicável ao estudo de sistemas redox.



**Figura 5:** Espectro da redução do  $\text{ClMnP(Ph)}_4$  em acetonitrila, obtido em Eletrodo de Camada Delgada Opticamente Transparente. (Inserção) Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log([O]/[R])$  obtido do espectro da reoxidação do  $\text{ClnP(Ph)}_4$ . Eletrodo de referência  $\text{Ag/AgNO}_3$ .

### 3.2. COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>]

#### 3.2.1. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]

Por apresentarem muitas propriedades e interesses comuns, os resultados referentes a esses dois complexos de coordenação serão discutidos conjuntamente.

##### 3.2.1.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os espectros eletrônicos dos compostos em clorofórmio, obtidos em um espectrofotômetro HP8452A e também em um DW-2000TM Aminco, apresentam resultados idênticos, mostrando as seguintes bandas de absorção na região visível: O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] apresenta uma banda intensa, situada em 446 nm e um ombro sobreposto a esta, em 500 nm (de menor intensidade). O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] apresenta uma banda intensa em 404 nm com um ombro sobreposta a esta, de menor intensidade, em 475 nm. Estas bandas foram observadas por Poddar [38] em complexos correlatos (*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]) e correspondem a transições eletrônicas do tipo  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  e  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ . Poddar [38] relata ainda mais duas transições situadas no intervalo entre 600 e 700 nm, porém não foram observadas para os complexos desta série, mesmo em espectros obtidos em concentrações elevadas e em diversos solventes.

É interessante observar o efeito do grupo vinílico (retirador de elétrons) na posição  $\gamma$  do anel piridínico, que causa um forte deslocamento batocrômico em relação ao complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]. Este deslocamento pode ser atribuído a uma redução na densidade eletrônica do par de elétrons livres do nitrogênio do anel piridínico, ocasionando uma diminuição na intensidade do campo ligante.

### 3.2.1.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN $^1\text{H}$

A técnica foi empregada na caracterização dos ligantes coordenados, pois somente dados de análise elementar de CHN não seriam suficientes para garantir a inexistência de polimerização intra ou intermolecular do ligante (como de fato ocorreu em algumas sínteses iniciais), em virtude das drásticas condições do meio reacional.

A interpretação dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  demonstram claramente que, tanto o grupamento vinílico quanto o pirrólico, não sofreram qualquer tipo de polimerização. Este resultado é fundamental, pois de outra forma os compostos não apresentariam potencialidade na formação de filmes condutores. Dois prótons geminados do grupamento vinílico aparecem em  $\delta$  5,5 (1H,d) e  $\delta$  6,0 (1H,d), enquanto o próton vicinal ao grupamento piridínico aparece em  $\delta$  6,7 (1H,m). A região de  $\delta$  7,1 apresenta dois prótons (2H,d), correspondentes a posição  $\beta$  do anel. Aparecem ainda, mais dois prótons (2H,d) na região de  $\delta$  8,6 ppm, correspondentes aos prótons das posições  $\alpha$  e  $\alpha'$  do anel piridínico.

A mesma análise, quando empregada na caracterização do ligante 3-(pirrol-1-metil)piridina coordenado, revela inequivocamente os seguintes resultados: dois prótons, em  $\delta$  8,5 (2H,d) relativos as posições  $\alpha$  e  $\alpha'$  do anel piridínico; em  $\delta$  7,3 (1H,d) percebe-se a presença do próton relativo a posição  $\beta$  do anel piridínico e em  $\delta$  7,1 (1H,t), o próton da posição  $\gamma$  do anel; para  $\delta$  6,6 (2H,s), correspondentes as posições  $\alpha$  e  $\alpha'$  em relação ao nitrogênio do anel pirrólico, enquanto que para  $\delta$  6,1 (2H,s) aparecem os prótons das posições  $\beta$  e  $\beta'$  do anel pirrólico e finalmente,  $\delta$  4,9 (2H,d), referentes ao grupamento  $\text{CH}_2$ .

Não foi observado deslocamento dos prótons para campo alto ou baixo para os ligantes coordenados em relação aos ligantes não-coordenados.

### 3.2.1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A análise dos espectros de infravermelho reforçam as conclusões obtidas com os dados de RMN  $^1\text{H}$ . O composto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{vipy})_4]$  mostrou três bandas situadas em  $925\text{cm}^{-1}$ ,  $995\text{cm}^{-1}$  e  $1630\text{cm}^{-1}$ . As duas primeiras, são bandas finas e intensas, enquanto a última banda é de menor intensidade. Estas bandas são características de grupos vinílicos substituídos [46]. É observado na região de  $3000\text{cm}^{-1}$ , duas bandas referentes a deformação axial de C-H aromático. As deformações axiais do anel, isto é, das ligações C-C e C-N, também são bastante características e aparecem em  $1600\text{cm}^{-1}$ .

Uma banda de intensidade média, típica de grupo vinílico [46] aparece em  $1419\text{cm}^{-1}$  e é devida a vibração de deformação angular simétrica no plano do metileno terminal. Como foi afirmado inicialmente, os dados de espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  é mais uma prova de que o ligante não sofreu nenhum tipo de alteração durante a reação de complexação. Para a região de baixa energia, como também foi observado por Clark [47], as bandas da piridina não-coordenada, situadas em  $605\text{cm}^{-1}$  e  $405\text{cm}^{-1}$  são deslocadas para números de onda mais elevados após a reação de complexação com o metal. Para este complexo, o deslocamento corresponde as bandas situadas em  $640\text{cm}^{-1}$  e  $426\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A posição da banda em  $605\text{cm}^{-1}$  é sensível a estereoquímica e deslocamentos para energias mais elevadas tem sido observados em complexos octaédricos [48].

A análise do espectro vibracional do composto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{pmp})_4]$ , apresenta resultados próximos aos encontrados para o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ , porém, foi observado uma banda intensa em  $723\text{cm}^{-1}$ , que é referente a deformação angular assimétrica no plano do grupo metil. A região próxima de  $970\text{cm}^{-1}$  apresenta ainda, banda característica de deformação angular simétrica fora do plano, correspondente ao C-H. As bandas em  $605\text{cm}^{-1}$  e  $405\text{cm}^{-1}$  do anel piridínico não-coordenado foram deslocadas para  $632\text{cm}^{-1}$  e  $450\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

O fato dos ligantes estarem coordenados, não implicou em substanciais modificações nas posições das bandas dos demais modos vibracionais, quando comparados aos ligantes não-coordenados.

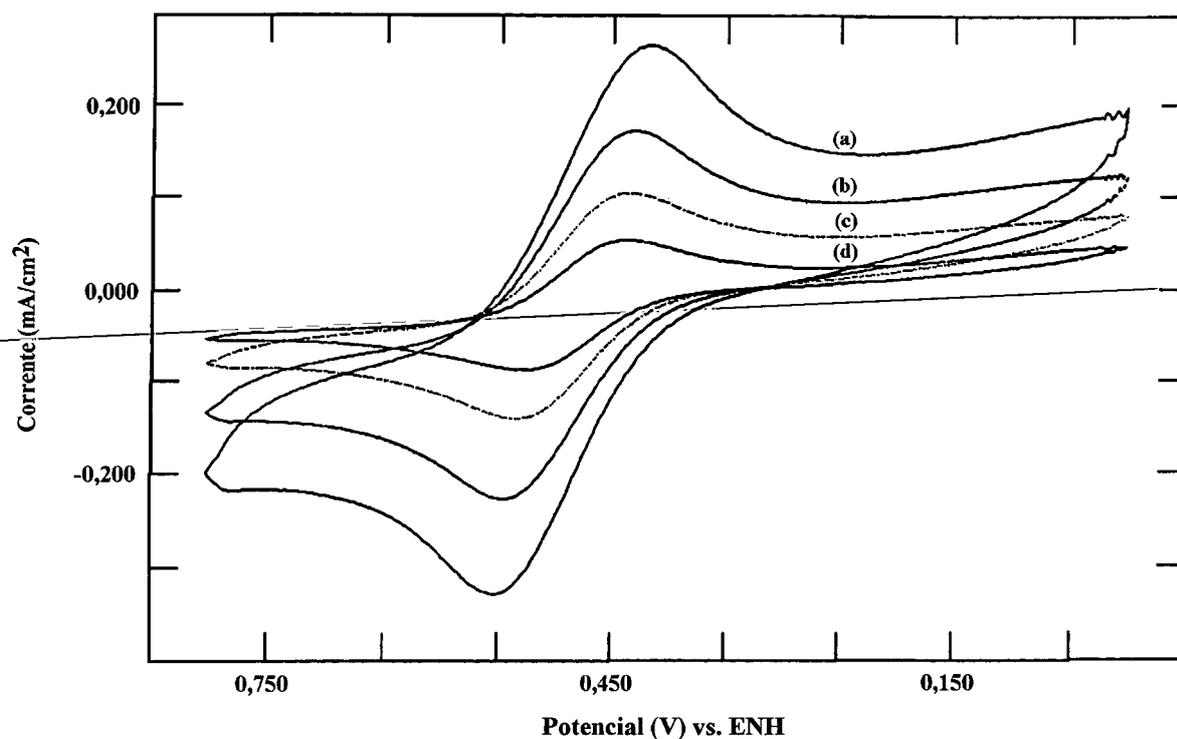
### 3.2.1.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

#### *i* - *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]

As medidas eletroquímicas de VC, VDP e CA, foram realizadas em solução 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> de PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, com concentração de espécie eletroativa de 1,20 mmol.dm<sup>-3</sup>. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de variação de potencial, numa faixa de 25 - 500 mV.s<sup>-1</sup>, sendo empregado para todos os voltamogramas, o sentido negativo para positivo de variação de potencial, ou seja, o sentido natural da reação redox.

Na Figura 6 são apresentados voltamogramas cíclicos típicos, registrados em várias velocidades de variação de potencial. A onda voltamétrica correspondente ao voltamograma obtido a 50 mV.s<sup>-1</sup> (omitido na Figura 6), apresenta E<sub>a</sub> de 0,53V que corresponde ao processo de oxidação *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]<sup>0/+</sup>, enquanto a onda do E<sub>c</sub> está situada em 0,43V, correspondendo ao processo reverso, isto é, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]<sup>+ / 0</sup>.

A razão entre as cargas anódicas e catódicas, obtidas pela integração das respectivas ondas voltamétricas, é próxima da unidade em toda a faixa de velocidade estudada; o mesmo é observado para a relação i<sub>a</sub>/i<sub>c</sub>, demonstrando que o complexo é quimicamente reversível. Um traçado gráfico obtido a partir de i<sub>a</sub> vs. √v, conforme pode ser visto na Figura 7, indica que o sistema segue a equação de Randles-Sevcik, com intercepto em 2,78 uA.cm<sup>-2</sup>, para velocidade de varredura de potencial igual a zero. Este valor é próximo de zero e corresponde a corrente de fundo (linha de base).

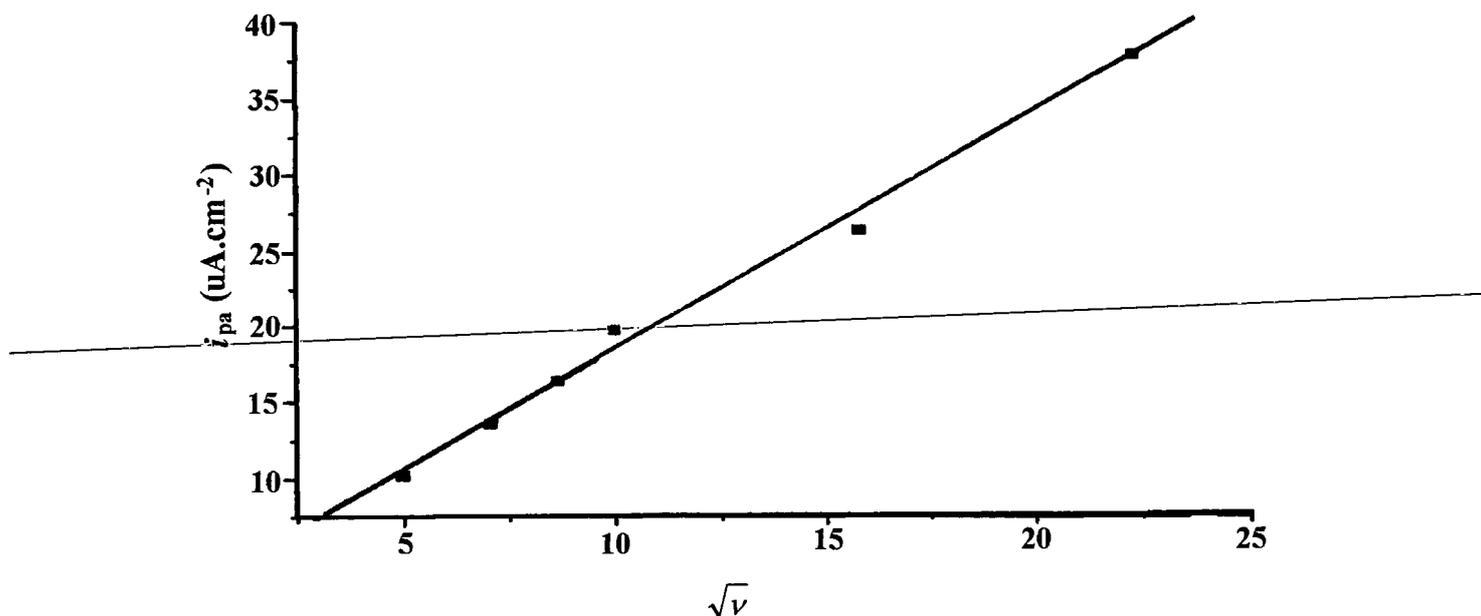


**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos do *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] 1,2 X 10<sup>-3</sup>M em PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1. Eletrodo de Pt, obtidos em várias velocidades de variação de potencial (a) 500mV.s<sup>-1</sup> (b) 250mV.s<sup>-1</sup> (c) 75mV.s<sup>-1</sup> (d) 25mV.s<sup>-1</sup>.

A reta foi traçada com o emprego do método matemático de regressão linear e apresenta um coeficiente de correlação de 0,99. A equação da reta é:  $y = 1,55x + 2,78$ .

Foi observado que a separação de pico-a-pico ( $\Delta E_p$ ) aumenta progressivamente de 93,8mV para 136,1mV em função do aumento da velocidade de variação de potencial.

Os resultados obtidos por VDP e CA demonstram valores muito próximos aos encontrados por voltametria cíclica. O valor de  $E_{1/2}$  calculado por VC na velocidade de 25mV.s<sup>-1</sup> foi de 0,48V, enquanto a voltametria diferencial de pulso, apresentou o valor de 0,46V.



**Figura 7:** Traçado gráfico de  $i_{pa}$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>].

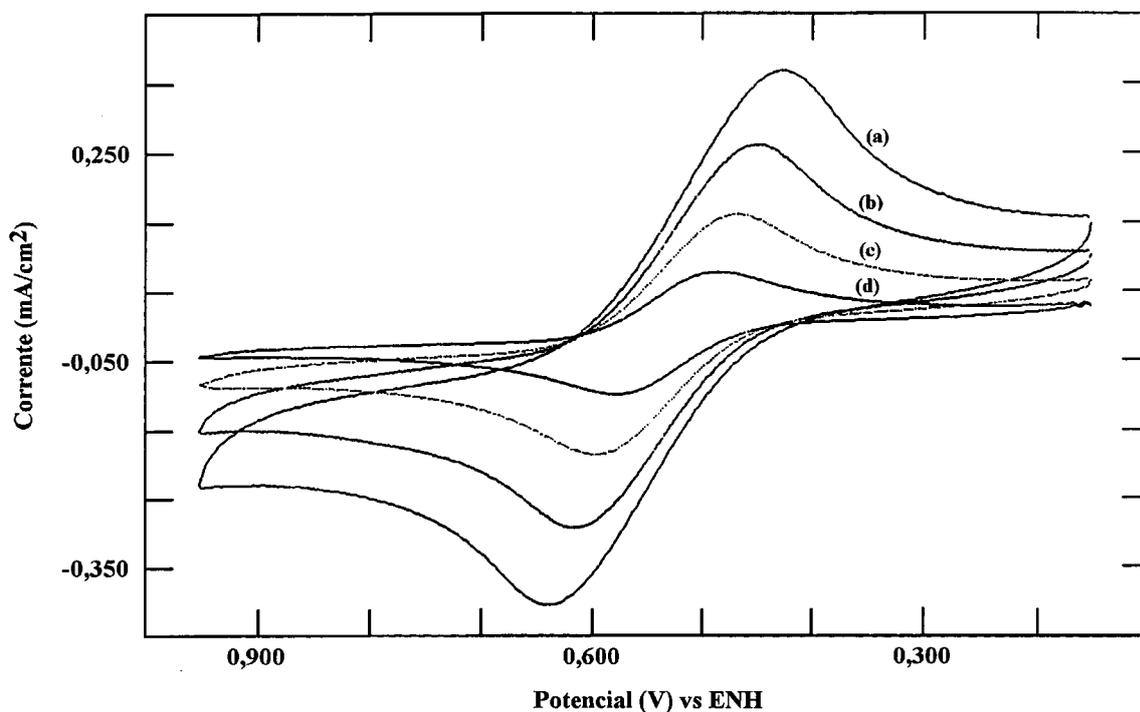
### *ii- trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]

As medidas eletroquímicas de VC, VDP e CA, foram realizadas em solução 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> de PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, com concentração de espécie eletroativa de 1,10 mmol.dm<sup>-3</sup>. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diferentes velocidades de variação de potencial, numa faixa de 25 - 500 mV.s<sup>-1</sup>. A Figura 8 apresenta as ondas obtidas em várias velocidades de varredura de potencial, no sentido de variação de potencial negativo para positivo.

Um voltamograma cíclico típico, obtido a 50 mV.s<sup>-1</sup>, apresenta uma onda voltamétrica com  $E_a$  em 0,59V, correspondente ao par redox *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]<sup>0/+</sup>, enquanto a onda de  $E_c$  em 0,47V corresponde ao processo reverso, isto é, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]<sup>+ /0</sup>.

A razão entre as cargas anódicas e catódicas obtidas pela integração das respectivas ondas voltamétricas são próximas da unidade em toda a faixa de velocidade estudada; a relação  $i_a/i_c$  nesta faixa conduz aos mesmos resultados,

demonstrando que o complexo é quimicamente reversível. Um traçado gráfico obtido a partir de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  (conforme mostrado na Figura 9) indica que o sistema segue a equação de Randles-Sevcik, com intercepto em  $1,17\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , correspondente a corrente de fundo (linha base) para velocidade de variação de potencial igual a zero.



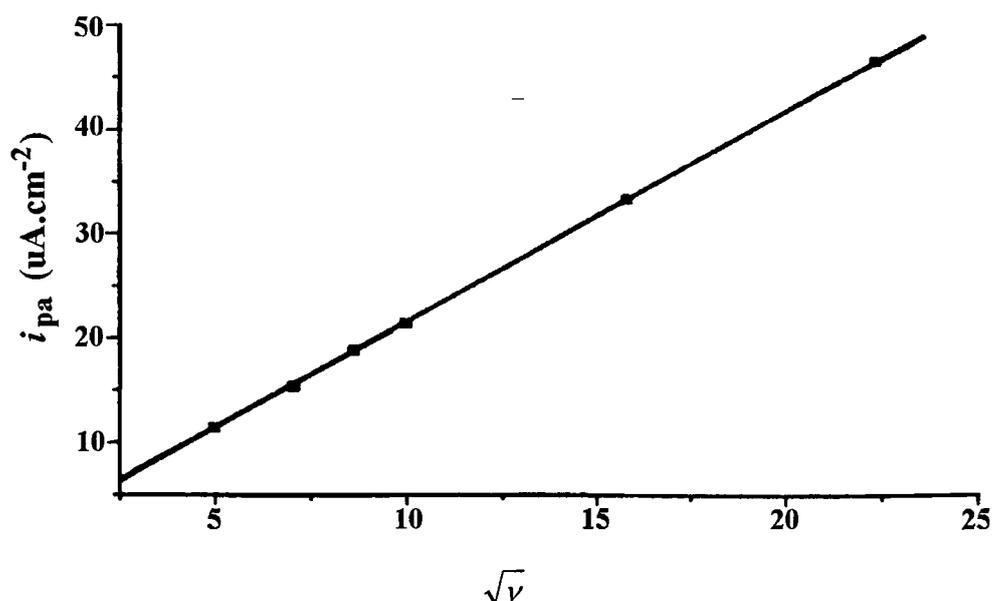
**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos do *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]  $1,1 \times 10^{-3}\text{M}$  em PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1. Eletrodo de Pt, obtidos a várias velocidades de variação de potencial (a)  $500\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (b)  $250\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (c)  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (d)  $25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A reta foi traçada com a utilização do método matemático de regressão linear, apresentando um coeficiente de correlação de 0,99. A equação é:  $y = 2,02x + 1,17$ .

A separação de pico-a-pico ( $\Delta E_p$ ) calculada para as várias velocidades, demonstra um aumento progressivo de  $97,2\text{mV}$  para  $207,0\text{mV}$  em função do

aumento da velocidade de variação de potencial. O valor de  $\Delta E_p$  apresenta valores próximos aos do *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] para baixas velocidades, mas este valor é duplicado para velocidades mais elevadas. Como esta discrepância nos valores de  $\Delta E_p$  são observadas apenas para velocidades mais elevadas, é razoável admitir que a causa de tal desvio seja de natureza cinética, onde ocorra uma competição entre o processo de transferência de elétron e a velocidade de variação de potencial, em virtude do tamanho do grupo substituinte, que exige uma maior energia de reorganização de esfera externa. Questões de impedimento estérico na polimerização de compostos polipiridínicos de rutênio contendo este ligante, também são sugeridas por Pickup e colaboradores [49]. Um estudo envolvendo a dependência de  $\Delta E_p$  em função da natureza do solvente poderia elucidar esta questão, mas a baixa solubilidade em solventes não-clorados, torna-se neste caso, um fator limitante.

Os resultados obtidos através de VDP revelam valores muito próximos aos obtidos por voltametria cíclica.



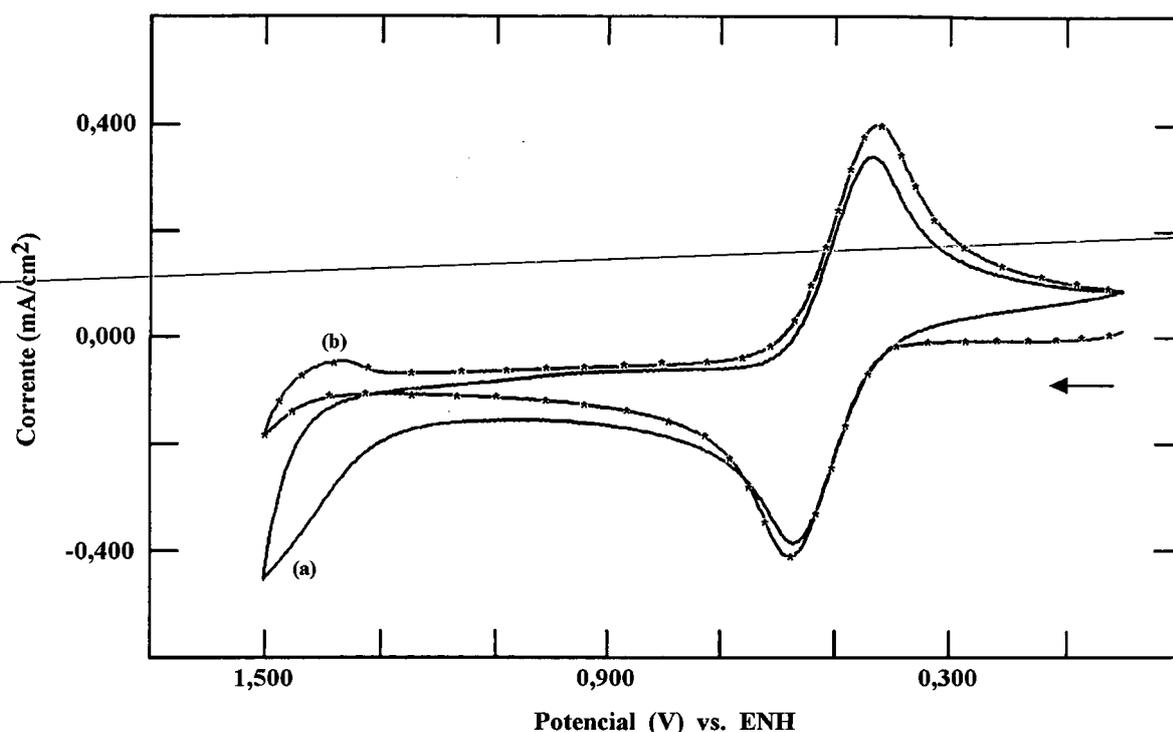
**Figura 9:** Traçado gráfico de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>].

### iii - ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>]

Estudos preliminares envolvendo a geração de filmes finos condutores em eletrodo inerte de disco de platina foram conduzidos em uma solução de PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,10mmol.dm<sup>-3</sup> com concentração de 1,10mmol.dm<sup>-3</sup> de espécie eletroativa.

O eletrodo de trabalho foi rigorosamente polido, ciclizado em solução 0,50mmol.dm<sup>-3</sup> de ácido sulfúrico, até reproduzir o voltamograma cíclico relatado em literatura [50]. A Figura 10 apresenta um voltamograma cíclico (a) após um ciclo a 100mV.s<sup>-1</sup> e (b) após 11 ciclos. O voltamograma (a) apresenta apenas uma onda (I) com E<sub>1/2</sub> em 0,50V, referente ao processo redox envolvendo o centro metálico de rutênio. O perfil voltamétrico (b) revela o surgimento de uma nova onda irreversível (II) com E<sub>c</sub> em 1,37V, atribuída a formação de filme pela polimerização dos grupamentos pirrólicos do ligante, sendo que a onda integrada apresentou carga de 0,118mC.cm<sup>-2</sup>.

Quando os perfis (a) e (b) são comparados, observa-se a manutenção do E<sub>1/2</sub> para a onda (I) (correspondente a oxi-redução do centro metálico), mas a intensidade dos picos de corrente anódicos e catódicos são incrementadas, resultando numa diferença de 0,156mC.cm<sup>-2</sup> entre a carga catódica de (a) e (b), sugerindo a formação de filme na superfície do eletrodo. Varreduras de potencial restritas apenas à faixa de oxi-redução do centro de rutênio não apresentam este comportamento. Não há informações quanto as propriedades físicas do filme, uma vez que este é muito fino, não podendo ser observado a olho nu. Após 11 ciclos não houve variação sensível dos perfis voltamétricos. A quantidade de filme depositado sugerida pela variação da carga catódica e anódica é pequena quando comparada ao pirrol não substituído, além do potencial de polimerização estar altamente deslocado para potenciais positivos. Isto está de acordo com o relatado [51,52] para outros complexos, devendo estar intimamente relacionado a fatores de natureza estérica (impedimento espacial).



**Figura 10:** Voltamograma cíclico para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] (1,1 mM) em PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,1 M. (a) 1 ciclo (b) 11 ciclos.

Experimentos efetuados com a adição de pirrol na solução, numa relação de  $8,50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] para  $1,70 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de pirrol, apresentam resultados bem mais promissores, sendo que a formação de filme pode ser vista a olho nu na superfície do eletrodo após o décimo ciclo. Este filme apresenta cor amarela, mantendo-se aderido a superfície do eletrodo, mesmo quando este é exaustivamente lavado com diclometano e/ou acetonitrila. Um número maior de ciclos (20 ciclos), conduz a formação de um filme espesso, de cor escura, característico de pirrol, mas a onda voltamétrica do processo Ru(II)/Ru(III) presente demonstra que o grupamento pirrólico do ligante também está sendo eletropolimerizado, incorporando centros de rutênio ao polímero. A lavagem do eletrodo em solvente adequado e posterior ciclização em um sistema

PTBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0,10mol.dm<sup>-3</sup> demonstra a manutenção do perfil voltamétrico, o que é uma prova inequívoca da formação de um filme redox no eletrodo.

Tentativas de eletropolimerização em EOT nestas mesmas condições não apresentaram bons resultados, sendo necessário um estudo mais aprofundado. O complexo contendo grupamentos vinílicos (*trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>]) também apresentaram resultados promissores em eletrodos de platina, mas não são descritos pois os experimentos ainda estão em fase inicial.

### 3.2.2. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>], *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]

Por serem compostos muito semelhantes e apresentarem muitas propriedades em comum, os resultados serão discutidos em conjunto, a seguir.

#### 3.2.2.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

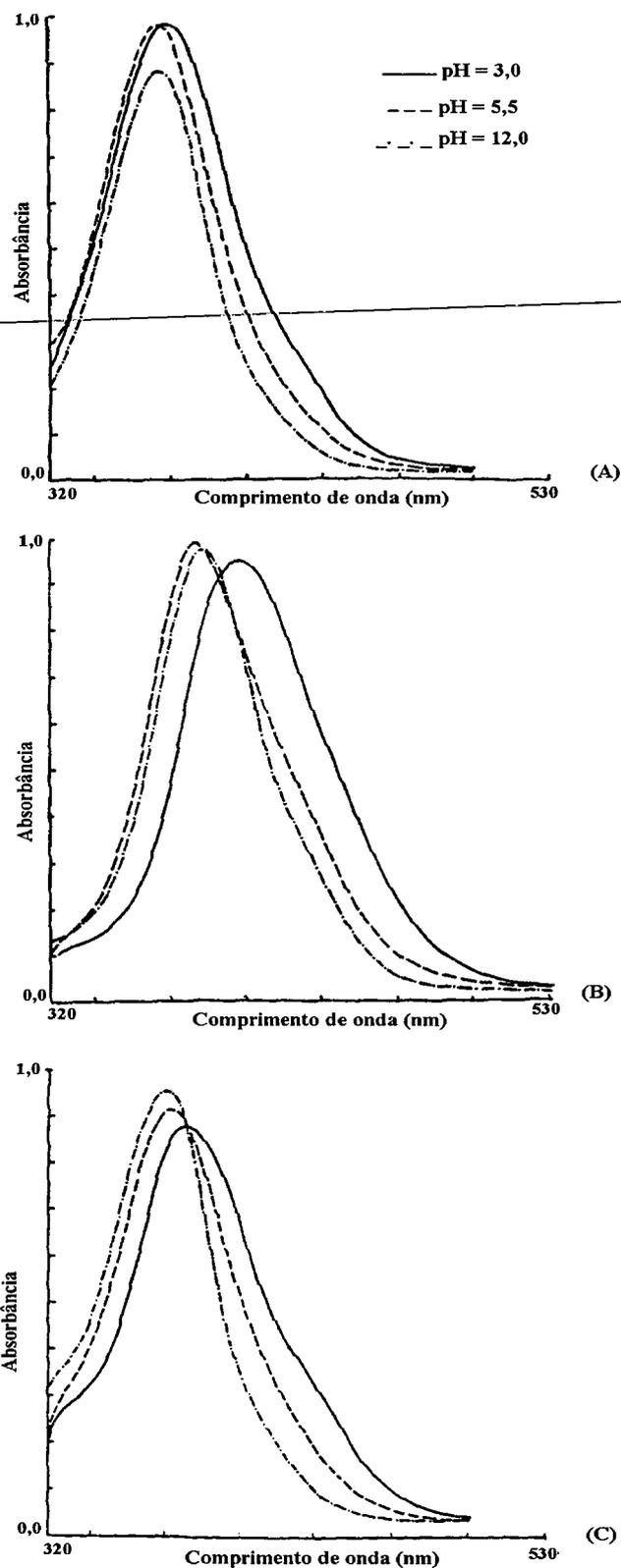
Os três compostos da série apresentaram espectros eletrônicos semelhantes entre si e entre os demais compostos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>]. As duas bandas visíveis características já foram descritas anteriormente e correspondem a transições  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  e  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ . O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pini)<sub>4</sub>] apresenta a banda mais intensa em 406nm, valor próximo ao do *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] (398nm) em acetonitrila, demonstrando que o efeito do substituinte na posição 3 do anel piridínico não altera significativamente as propriedades espectroscópicas; a outra banda ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ ) é menos intensa, em forma de ombro (470nm), estando sobreposta a principal. A banda mais intensa apresenta valor próximo ao encontrado para o *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] em clorofórmio. Estas bandas também são observadas para o *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>], porém o deslocamento é bem mais acentuado, com a banda mais intensa situada em 414nm e a menos intensa, em forma de ombro, sobreposta a esta, na região de 500nm. Em

relação ao *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>], o composto que apresentou maior deslocamento batocrômico foi o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>], que possui a banda mais intensa situada em 464nm e a banda menos intensa, em 520nm. Esse valor é esperado, quando comparado ao *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] que apresenta  $\lambda_{\text{máx}}$  em 446nm, caracterizando a influência de um grupo retirador de elétrons na posição 4 do anel piridínico sobre a densidade eletrônica do par de elétrons livres do heteroátomo (N), que diminui a intensidade do campo ligante. Todas as medidas espectroscópicas para os compostos deste grupo foram efetuadas em acetona. Infelizmente, devido a questões de solubilidade, não é possível comparar os espectros eletrônicos dos compostos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>], *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] em acetona. Para melhor aproximação, utilizou-se solventes de polaridade mais próximas possíveis.

A principal mudança observada para os compostos apresentando grupos carboxílicos substituintes, foi o deslocamento que estas bandas sofrem em virtude da variação de pH. Neste sentido, medidas de espectroscopia eletrônica em sistema binário água/acetona 1:1 foram realizadas para os compostos desta série, em valores distintos de pH e os resultados encontrados são descritos a seguir:

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>] apresenta uma banda localizada em 399,70nm em pH 3,00 ( $\epsilon = 9209,30$ ); quando o pH eleva-se para 5,60 a banda sofre um deslocamento hipsocrômico, com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 397,30nm ( $\epsilon = 11807,30$ ) até alcançar um deslocamento máximo em pH 12,00, onde  $\lambda_{\text{máx}}$  é de 395,40nm ( $\epsilon = 10465,20$ ) quando a espécie está totalmente deprotonada.

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] apresenta um  $\lambda_{\text{máx}}$  de 445,50nm ( $\epsilon = 15770,20$ ) em meio ácido (pH 3,00), sendo que a banda também é deslocada fortemente para o azul com o aumento do pH, atingindo 421,20nm ( $\epsilon = 15448,40$ ) em pH 5,50; a manutenção da banda máxima de absorção é atingida em pH 11,50, quando  $\lambda_{\text{máx}}$  passa a ser então, 420,20nm ( $\epsilon = 17109,50$ ).



**Figura 11:** Espectros eletrônicos dos complexos (A)  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pyni})_4]$  (B)  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pyini})_4]$  e (C)  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pydni})_4]$  em acetona/água 1:1, obtidos em diversos valores de pH.

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] apresenta  $\lambda_{\text{máx}}$  em 415,50nm ( $\epsilon = 7143,50$ ) para pH 3,00. Quando o pH varia para 6,00, esta banda, a exemplo dos demais complexos da série também segue o mesmo comportamento, deslocando-se para a região de maior energia, onde apresenta  $\lambda_{\text{máx}}$  de 404,50nm ( $\epsilon = 7749,50$ ) e finalmente, atinge um valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  de 401,50nm ( $\epsilon = 7749,50$ ) em pH 12,00.

### 3.2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN <sup>1</sup>H

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>] apresenta os seguintes picos característicos: A integração relativa dos picos do espectro revela a presença de (1H,m) em  $\delta$  7,4 referente ao próton da posição 5 do anel; em  $\delta$  8,3 aparece outro próton (1H,d) localizado na posição 4 do anel. Em  $\delta$  8,8 tem-se mais um próton (1H,d). Bem próximos, em  $\delta$  9,0 (1H,d) e 9,2 (1H,d) temos os prótons correspondentes ao hidrogênio ácido e posição 1 do anel, respectivamente.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] apresenta os seguintes picos característicos: A integração dos picos do espectro revela a presença de 2 prótons em  $\delta$  7,8 (2H,d) correspondentes as posições 3 e 5 do anel piridínico e mais dois prótons em  $\delta$  8,8 (2H,d) referentes as posições 1 e 6 do anel.

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] apresenta os seguintes picos característicos: A integração dos picos do espectro revela a presença de um próton na posição  $\gamma$  do anel piridínico, com  $\delta$  8,8 (1H,t); um pico em  $\delta$  9,3 (2H,d) referente as posições 1 e 6. Finalmente, em  $\delta$  12,0 (2H), os prótons das carboxilas, conforme esperado, em virtude da proximidade com o oxigênio, que o deixa desblindado.

Não são observadas mudanças significativas na posição dos picos de RMN <sup>1</sup>H dos ligantes após coordenados.

### 3.2.2.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr e as principais bandas que caracterizam a presença dos ligantes são descritas a seguir:

O espectro do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] apresenta banda correspondente a deformação angular fora do plano de C-H em 750cm<sup>-1</sup> e deformação axial de C-H aromático em 3090cm<sup>-1</sup>. A deformação axial das ligações C-C e C-N do anel piridínico está situada em 1600cm<sup>-1</sup>. A deformação angular fora do plano para o OH, aparece em 928cm<sup>-1</sup>. A banda situada em 1408cm<sup>-1</sup> é característica de deformação angular no plano do C-O-H. A deformação axial correspondente ao grupamento carbonílico está situada em 1716cm<sup>-1</sup>. Finalmente, a deformação axial O-H aparece na região de 3448cm<sup>-1</sup>.

O espectro do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>] apresenta banda correspondente a deformação angular fora do plano de C-H em 752cm<sup>-1</sup> e deformação axial de C-H aromático em 3070cm<sup>-1</sup>. A deformação axial das ligações C-C e C-N do anel piridínico, está situada em 1604cm<sup>-1</sup>. A deformação angular fora do plano para o OH, aparece em 934cm<sup>-1</sup>. A banda característica de deformação angular no plano do C-O-H aparece em 1420cm<sup>-1</sup> e está deslocada em cerca de 12cm<sup>-1</sup> em relação ao *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]. A deformação axial correspondente ao grupamento carbonílico, está situada em 1712cm<sup>-1</sup> e finalmente, a deformação axial de O-H aparece na região de 3520cm<sup>-1</sup>.

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] apresenta banda correspondente a deformação angular fora do plano de C-H em 768cm<sup>-1</sup>, estando deslocada para regiões de número de onda maior, em relação aos demais. A deformação axial de ligação C-H aromático está situada em 3074cm<sup>-1</sup>, equivalente ao descrito anteriormente, enquanto que a deformação angular fora do plano para o OH aparece em 914cm<sup>-1</sup>. A banda de deformação angular no plano do C-O-H aparece em 1416cm<sup>-1</sup>. A deformação axial correspondente ao grupamento carbonílico está situada em 1712cm<sup>-1</sup> e finalmente, a deformação axial de O-H, situada em 3588cm<sup>-1</sup>.

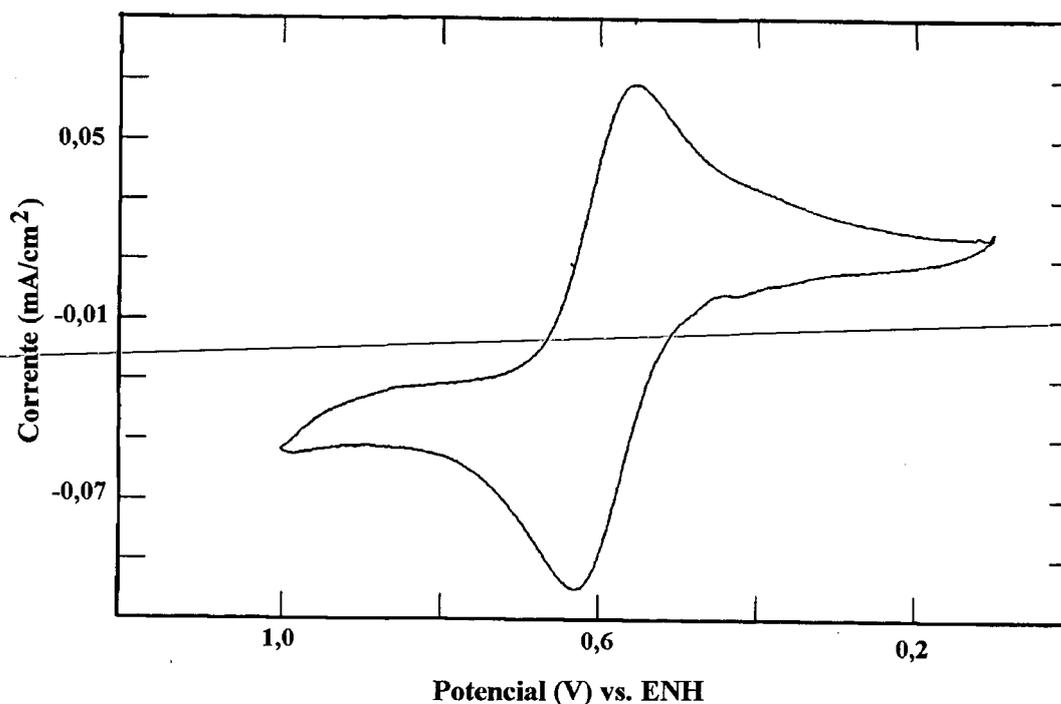
Conforme relatamos para os complexos *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vipy)<sub>4</sub>] e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>], as bandas da piridina situadas em 504cm<sup>-1</sup> e 605cm<sup>-1</sup>, também sofrem o mesmo tipo de deslocamento. Para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>], a primeira banda foi deslocada para 426cm<sup>-1</sup> e a segunda, 670cm<sup>-1</sup>. Para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>], a primeira banda foi deslocada para 414cm<sup>-1</sup> e a segunda, 646cm<sup>-1</sup>. Finalmente, para o composto *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyñi)<sub>4</sub>], a primeira banda foi deslocada para 416cm<sup>-1</sup> enquanto que a segunda, aparece em 668cm<sup>-1</sup>.

#### 3.2.2.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROELETROQUÍMICOS

Os estudos eletroquímicos para os três compostos foram conduzidos em acetona, sendo o eletrólito suporte, PTBA 0,10mol.dm<sup>-3</sup>. O fato de apresentarem comportamento eletroquímico semelhante, permite que os resultados sejam apresentados e discutidos de modo agrupado. As técnicas empregadas na caracterização envolveram estudos de VC, VDP, CA e espectroeletroquímica.

##### *i- trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>]

A Figura 12 ilustra um voltamograma cíclico típico, obtido a uma velocidade de variação de potencial de 50mV.s<sup>-1</sup>. A onda voltamétrica apresenta E<sub>a</sub> em 0,62V, que corresponde ao processo de oxidação *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>]<sup>0/+</sup>, enquanto a onda de E<sub>c</sub> em 0,57V corresponde ao processo reverso, ou seja, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]<sup>+ /0</sup>.

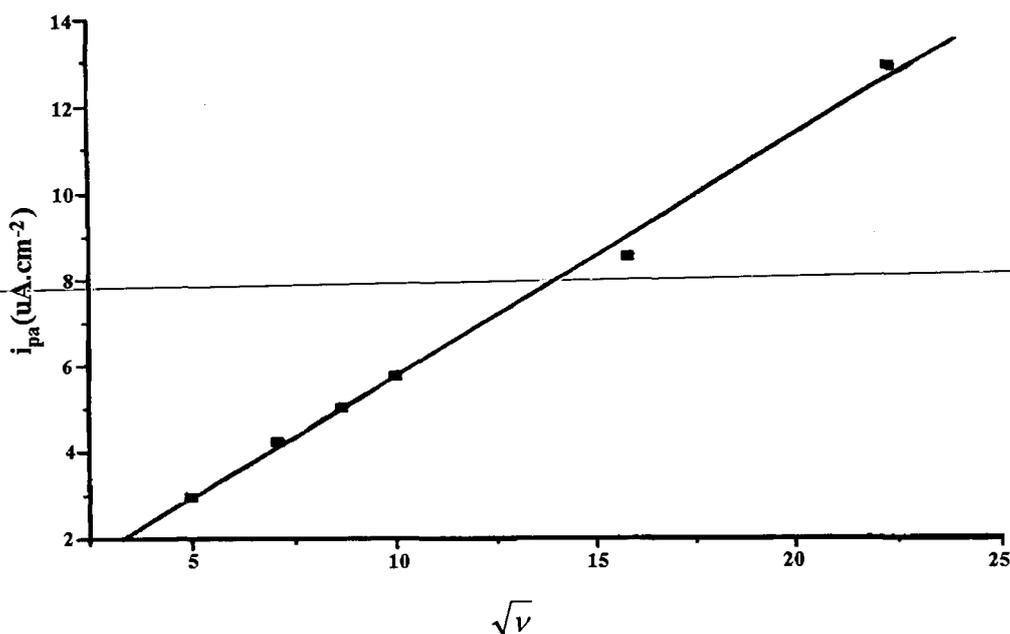


**Figura 12:** Voltamograma cíclico para o *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyni)<sub>4</sub>] ( $5,6 \times 10^{-3}$ M) em PTBA/acetona (0,1M). Velocidade de varredura de potencial 50mV.s<sup>-1</sup>.

A razão entre as cargas anódicas e catódicas, obtida pela integração das respectivas ondas voltamétricas, revelam valores próximos a unidade em toda a faixa de velocidade estudada; o mesmo é observado para a relação  $i_c/i_a$ , demonstrando que o complexo é quimicamente reversível. Um traçado gráfico obtido a partir de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$ , conforme pode ser observado na Figura 13, indica que o sistema segue a equação de Randles-Sevcik, com intercepto em  $0,14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , para velocidade de varredura zero.

A reta foi traçada por método matemático de regressão linear e apresenta coeficiente de correlação de 0,99. A equação é:  $y = 0,56x + 0,14$ .

A análise dos voltamogramas em várias velocidades, demonstra que a separação de pico-a-pico ( $\Delta E_p$ ) não varia substancialmente em função do aumento de velocidade de variação de potencial, mantendo-se constantemente em torno de 80mV, com suave ascensão para velocidades acima de 250mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 13:** Traçado gráfico de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>].

Os resultados dos estudos espectroeletroquímicos em acetona/PTBA 0,10mol.dm<sup>-3</sup> demonstraram a total supressão das duas bandas na região visível do espectro. A banda situada em 406nm decai progressivamente quando o potencial aplicado é variado de 0,20V a 0,80V. O mesmo experimento foi realizado no sentido da re-redução do centro metálico de rutênio, onde o potencial aplicado foi variado de 0,80V a 0,20V e a banda em 406nm foi prontamente reestabelecida, confirmando a reversibilidade do sistema. A validade da equação 1 foi verificada, indicando valor de  $n = 1$  elétron.

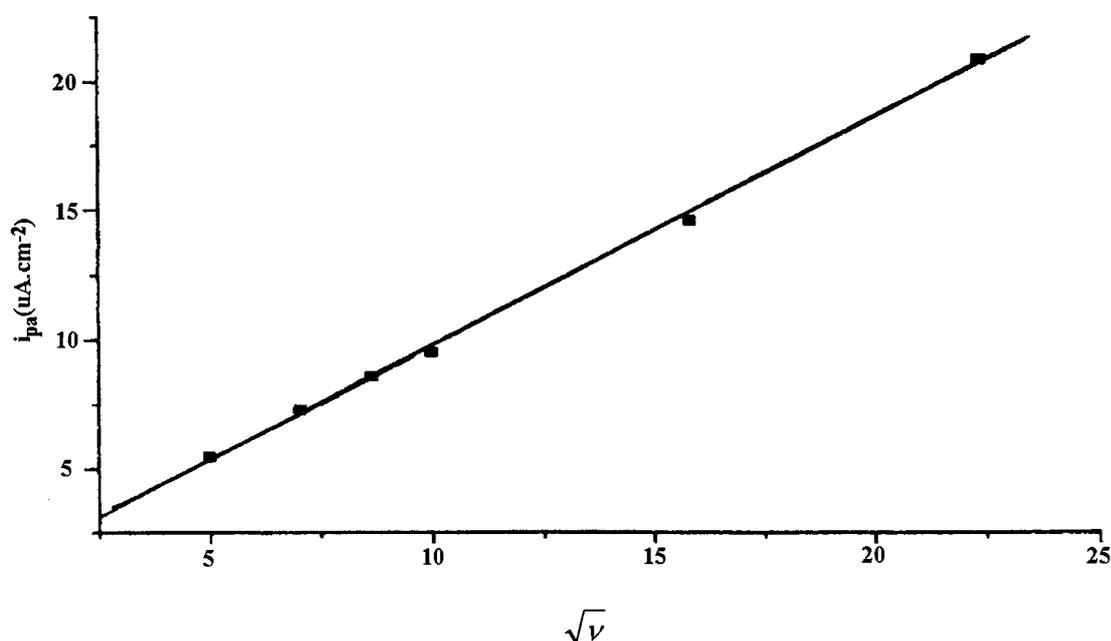
#### *ii- trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>]

Um voltamograma típico, obtido a 50mV.s<sup>-1</sup> mostra uma onda voltamétrica que apresenta  $E_a$  em 0,66V que corresponde ao processo de oxidação *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>]<sup>0/+</sup>, enquanto a onda com  $E_c$  em 0,58V corresponde ao processo

reverso, ou seja,  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pyini})_4]^{+0}$ , que corresponde a um valor de  $E_{1/2} = 0,62\text{V}$ .

A razão entre as cargas anódicas e catódicas, obtidas pela integração das respectivas ondas voltamétricas são próximas da unidade em toda a faixa de velocidade estudada; o mesmo é observado para a relação  $i_c/i_a$ , demonstrando que o complexo é quimicamente reversível. Um traçado gráfico obtido a partir de  $i_a$  vs.

$\sqrt{v}$  (Figura 14) indica que o sistema segue a equação de Randles-Sevcik, com intercepto em  $0,93\mu\text{A}$  para velocidade de varredura zero.



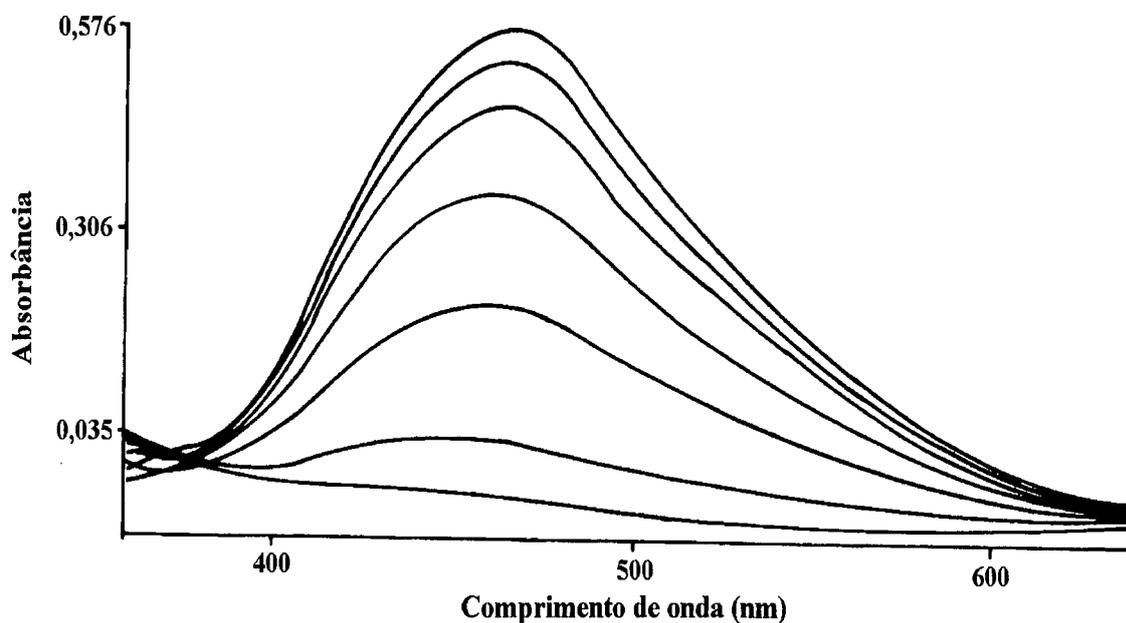
**Figura 14:** Traçado gráfico de  $i_a$  vs.  $\sqrt{v}$  para o complexo  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{pyini})_4]$ .

A reta foi traçada com o método matemático de regressão linear, apresentando um coeficiente de correlação de 0,99. A equação é:  $y = 0,87x + 0,93$ .

A separação de pico-a-pico ( $\Delta E_p$ ), a exemplo do complexo anterior, não varia significativamente em função do aumento de velocidade de variação de

potencial, sendo de 72mV para velocidades de varredura de  $25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , atingindo 88mV para velocidade de  $500\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os resultados dos estudos espectroeletróquímicos efetuados nas mesmas condições do experimento anterior também mostraram a total supressão da banda de absorção do visível, situada em 464nm (Figura 15) quando o potencial aplicado foi variado de 0,20V a 0,80V. O mesmo experimento realizado no sentido da redução (0,80V a 0,20V) do centro metálico de rutênio, reestabeleceu integralmente a banda em 464nm, demonstrando a reversibilidade do sistema. A sobreposição dos vários espectros mostra a presença de dois pontos isobésticos, localizados em 378nm e 650nm, respectivamente. Novamente, a validade da equação 1 foi verificada, indicando um valor de  $n = 1$  elétron.



**Figura 15:** Espectro eletrônico para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pyini)<sub>4</sub>] em PTBA/acetona, no sentido da oxidação do centro metálico.

**iii- *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]**

Um voltamograma típico, obtido a uma velocidade de 50mV.s<sup>-1</sup> apresentou uma onda voltamétrica com E<sub>a</sub> em 0,71V correspondente ao processo de oxidação *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]<sup>0/+</sup>; a onda de E<sub>c</sub> em 0,64V corresponde ao processo reverso, ou seja, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]<sup>+0</sup>, apresentando um E<sub>1/2</sub> de 0,67V.

A razão entre as cargas anódicas e catódicas, que foram determinadas pela integração das respectivas ondas voltamétricas, são próximas da unidade em toda a faixa de velocidade estudada; o mesmo é observado para a relação i<sub>a</sub>/i<sub>c</sub>, demonstrando a reversibilidade química do complexo. Um traçado gráfico obtido a partir de i<sub>a</sub> vs.  $\sqrt{v}$ , indica que o sistema segue a equação de Randles-Sevcik.

Observou-se que a separação de pico-a-pico ( $\Delta E_p$ ), a exemplo do anterior, não varia substancialmente em função do aumento da velocidade de variação de potencial, sendo de 71mV para velocidades de varredura de 25mV.s<sup>-1</sup> e de 92mV para velocidades de 500mV.s<sup>-1</sup>.

Os resultados dos estudos espectroeletróquímicos em acetona/PTBA mostram a total supressão da banda em 414nm quando o potencial aplicado foi variado de 0,30V a 0,90V. A mesma faixa de potencial, quando aplicada no sentido contrário (0,90V a 0,30V) reestabelece a banda em 414nm, característica da espécie reduzida, demonstrando a reversibilidade do sistema. A validade da equação 1 foi verificada, indicando valor de n = 1 elétron.

É conveniente ressaltar que as bandas de menor intensidade que aparecem sobrepostas em forma de ombro nos três compostos também são suprimidas durante a oxidação, sendo reestabelecidas integralmente no processo de redução. Isto é esperado, uma vez que a transição referente a banda mais intensa é semelhante a de menor intensidade.

**Tabela II:** Resumo de dados espectrofotométricos e eletroquímicos para complexos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>].

Composto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$E_{1/2}$ (V) <sup>c</sup>	$E_{1/2}$ (V) <sup>d</sup>
[RuCl <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	398,0(a)	0,49	0,48
[RuCl <sub>2</sub> (pmp) <sub>4</sub> ]	404,0(a)	0,53	0,52
[RuCl <sub>2</sub> (pyni) <sub>4</sub> ]	406,0(b)	0,59	0,57
[RuCl <sub>2</sub> (pydni) <sub>4</sub> ]	414,0(b)	0,65	0,64
[RuCl <sub>2</sub> (vipy) <sub>4</sub> ]	446,0(a)	0,48	0,46
[RuCl <sub>2</sub> (pyini) <sub>4</sub> ]	464,0(b)	0,61	0,61

(a) em clorofórmio.

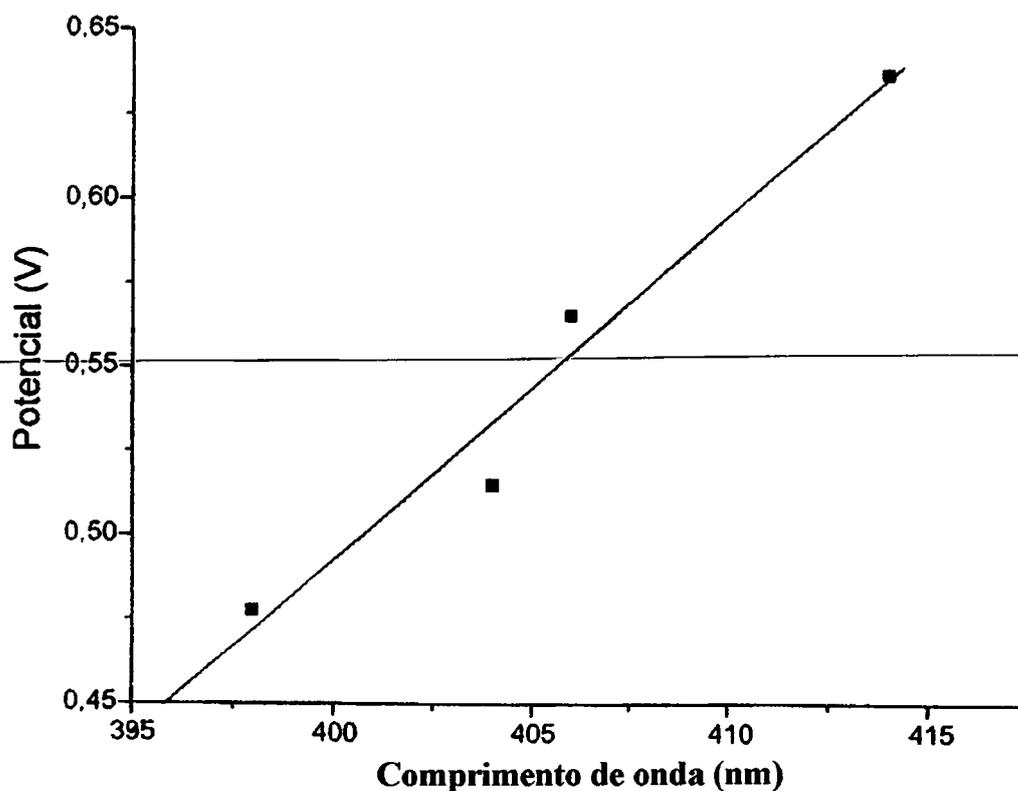
(b) em acetona.

(c) obtido por voltametria cíclica

(d) obtido por VDP.

Um traçado gráfico do potencial redox ( $E_{1/2}$ ) em função do comprimento de onda da banda de máxima absorção, revela uma dependência linear entre as variáveis, com o comprimento de onda deslocado para regiões de baixa energia; do mesmo modo, o potencial formal também está deslocado para regiões mais positivas. Isto demonstra que os orbitais envolvidos nos processos redox são os mesmos envolvidos nas transições eletrônicas.

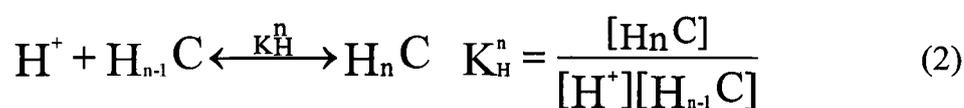
Os complexos apresentando substituintes na posição 4 do anel também apresentaram um deslocamento do  $E_{1/2}$  para regiões de potencial positivo, bem como deslocamento batocrômico do espectro eletrônico. Os pares ordenados, apesar de não serem colineares aos pontos da reta dos complexos de ligantes  $\beta$  substituídos, são paralelos a esta, uma vez que a inclinação das duas retas são próximas.

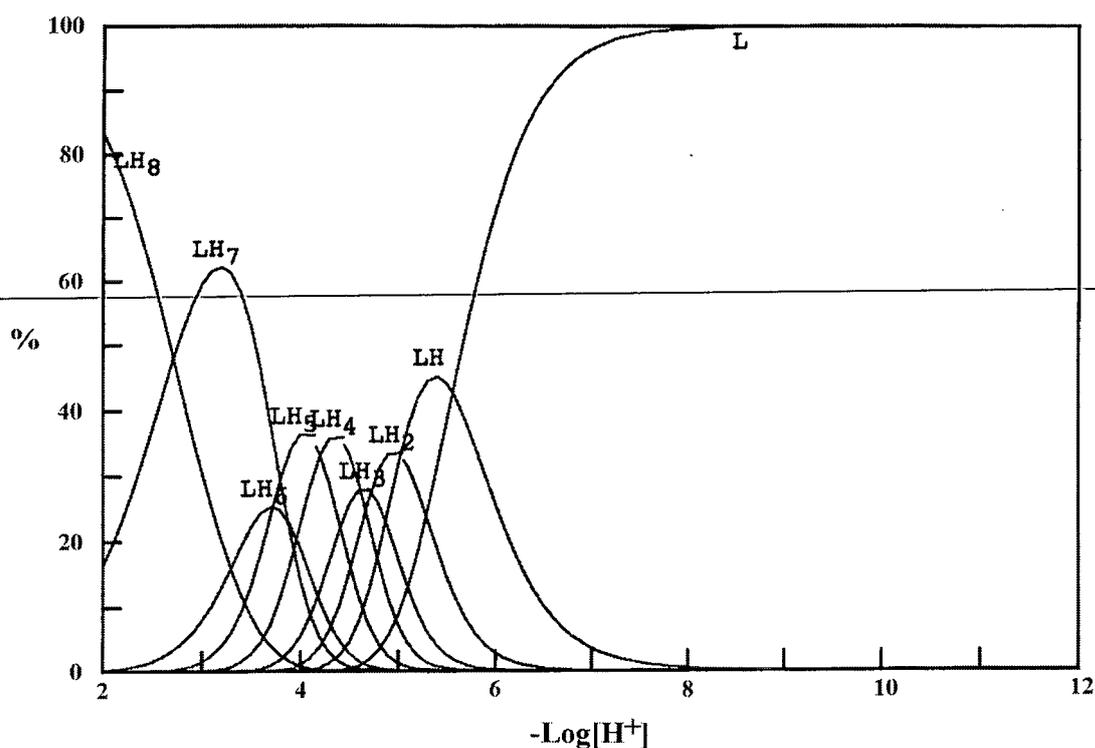


**Figura 16:** Traçado gráfico do  $E_{1/2}$  vs.  $\lambda_{\text{máx}}$  para complexos  $\beta$  substituídos. Valores de potencial referenciados ao ENH.

### 3.2.2.5. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A titulação potenciométrica do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] foi efetuada num sistema binário água/acetona (1:1) utilizando-se KOH 0,1000 mol.dm<sup>-3</sup> como titulante, conforme descrito na parte experimental. As constantes de protonação foram calculadas com o uso do algoritmo computacional BEST7 [53], sendo definidas pela equação 2, onde C representa o complexo completamente deprotonado, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>]<sup>8-</sup>.





**Figura 17:** Curva de distribuição das espécies resultantes da titulação do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>] em sistema binário água/acetona.

Os valores obtidos de  $K_H^n$  são:  $\log K_H^1 = 5,56$ ;  $\log K_H^2 = 5,02$ ;  $\log K_H^3 = 4,72$ ;  $\log K_H^4 = 4,62$ ;  $\log K_H^5 = 4,20$ ;  $\log K_H^6 = 3,72$ ;  $\log K_H^7 = 3,88$ ;  $\log K_H^8 = 2,72$ .

Observa-se uma ligeira elevação no valor de  $\log K_H^7$  em relação ao  $\log K_H^8$ . Presume-se que isto ocorra em virtude de mudanças conformacionais da molécula.

A Figura 17 ilustra a curva de distribuição das espécies do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pydni)<sub>4</sub>].

Acima de pH 5,50 predomina a espécie C ( $C = \textit{trans}$ -[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>]<sup>8-</sup>) completamente deprotonada e acima de pH 8,00 esta é a única espécie presente em solução. A espécie monoprotonada, HC, aparece a valores de pH menores que

8,00, atingindo um máximo em pH 5,40, onde ela é 45% formada. As demais espécies protonadas aparecem a valores de pH mais baixos; a di-, tri-, tetra- e penta- protonadas estão 33,4, 27,8, 35,9 e 36,6% formadas a valores de pH 5,00, 4,70, 4,40 e 4,00, respectivamente. Com um máximo de apenas 25,1% a pH 3,70 aparece a espécie hexaprotonada. A espécie heptaprotonada está 62,2% formada a pH 2,20 e a espécie octaprotonada predomina em valores de pH menores que 2,70.

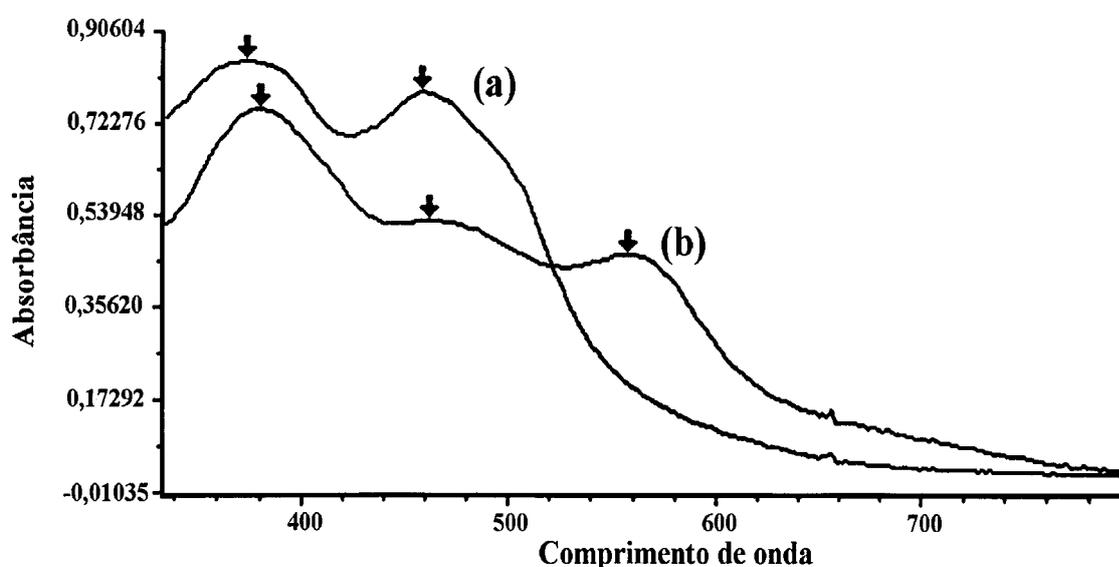
### 3.3.1. *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(pyini)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

#### 3.3.1.1. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

O espectro eletrônico em acetonitrila do complexo apresenta uma banda assinalada em 294nm, correspondente a uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  no ligante bipy, que também é observada no aducto molecular. Na região visível o composto apresenta duas bandas largas, de intensidade muito próximas, situadas em 380nm e 448nm respectivamente, sendo que estas bandas são fortemente afetadas pelo estado de oxidação do rutênio e serão discutidas no estudo espectroeletróquímico.

complexo mostrou, a exemplo de outros compostos de mesma fórmula geral, sofrer fotólise em presença de ânions fortemente coordenantes. Bosnich e Dwyer [54] observaram que o *cis*-[Ru(phen)<sub>2</sub>(py<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> pode ser convertido rapidamente para *cis*-[Ru(phen)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] na presença de luz solar, enquanto que a substituição térmica ocorre muito mais lentamente. Em acetona o complexo apresenta uma banda situada em 388nm e outra em 452nm. A adição de uma pequena quantidade de CTEA ao meio desloca as bandas para 374nm e 458nm, respectivamente. Quando a cubeta é exposta a luz solar por 5 minutos aproximadamente, observa-se a manutenção da intensidade da banda na região de 380nm e uma sensível diminuição da banda em 452nm, que é deslocada para 464nm. Ocorre também o surgimento de uma terceira banda em 558nm, referente ao aparecimento da

espécie *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], conforme descrito anteriormente por Meyer [43]. A exposição por tempos mais prolongados conduz a um quase total desaparecimento da banda em 464nm, evidenciando uma conversão praticamente total das espécies em questão. Experimentos conduzidos em acetonitrila revelaram resultados semelhantes, mas a fotólise demonstrou ser bem mais eficiente em acetona. A Figura 18 mostra dois espectros eletrônicos após a adição de CTEA. O espectro (a) foi registrado logo após a adição do CTEA (tempo = 0) e o espectro (b), após irradiação da amostra com luz solar por cerca de 5 minutos.



**Figura 18:** Espectro eletrônico do *cis*-[(py)Ru(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em acetona; (a) após adição de CTEA e (b) após 5 minutos de irradiação com luz solar.

### 3.3.1.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A análise do espectro vibracional (não apresentado) mostra uma banda aguda e intensa, situada em 843cm<sup>-1</sup>, correspondente a presença do contra-íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Esta banda também está presente no aducto molecular que será discutido

posteriormente. A banda situada em  $1720\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a deformação axial de C=O do grupo carboxílico. A presença de uma banda larga em  $3443\text{cm}^{-1}$  demonstra a presença de deformação axial O-H, também oriundo da carboxila piridínica e água de coordenação. Na região de  $1600\text{cm}^{-1}$  observa-se a deformação axial do anel, correspondente ao C-C e C-N. A deformação angular fora do plano de C-H aparece na região de  $750\text{cm}^{-1}$ , enquanto a deformação axial de C-H aromático está presente em  $3090\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.1.3. ESPECTROSCOPIA DE RMN $^1\text{H}$

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  foi obtido em acetonitrila deuterada e mostra os picos característicos do ligante bipy e dos prótons do anel do ligante ácido piridina-4-carboxílico na faixa de 7,0 a 9,0 ppm. O espectro deste composto deve ser interpretado com cautela, uma vez que ocorre a sobreposição dos prótons do ligante bipy aos prótons do ligante pyini.

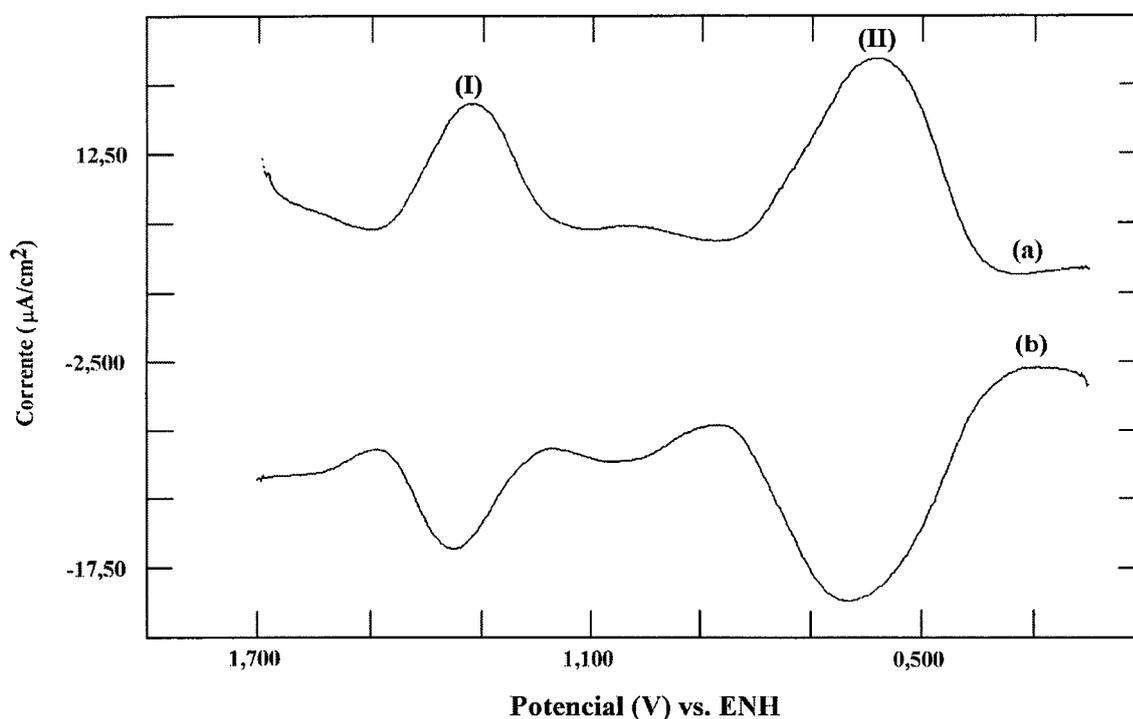
### 3.3.1.4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Um voltamograma cíclico registrado em acetonitrila sob atmosfera inerte de argônio, obtido a uma velocidade de variação de potencial de  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  exibiu duas ondas características (I) e (II). A primeira onda (I), corresponde a oxidação do anel bipyridínico e apresenta valor de  $E_{1/2}$  em 1,36V, que é próximo ao encontrado para o aducto molecular que será discutido adiante. Para a onda (II), o valor do potencial formal é de 0,60V e corresponde ao processo de oxidação do Ru(II)/Ru(III), apresentando-se fortemente deslocado para a região negativa quando comparado ao aducto molecular, bem como a compostos correlatos citados na literatura [43]. A integração dos picos anódicos e catódicos para as duas ondas apresentam uma razão de carga próxima da unidade, demonstrando assim, que os

processos redox são quimicamente reversíveis. A análise de reversibilidade química e eletroquímica foi efetuada a partir dos dados obtidos por VDP. Os valores de  $i_a$  e  $i_c$  foram determinados pelos voltamogramas diferenciais de pulso no sentido direto ( $i_a$ ) e reverso ( $i_c$ ) e mostraram uma razão próxima da unidade; a razão  $i_a/i_c$  para a onda (I) é 0,99 e para a onda (II) é 1,05. Conforme esperado, a razão  $Q_a/Q_c$  para as ondas (I) e (II) também são próximas da unidade.

Os dois processos redox demonstraram ser eletroquimicamente reversíveis, com valores de  $\Delta E_p$  de 55mV para a onda (I) e 58mV para a onda (II).

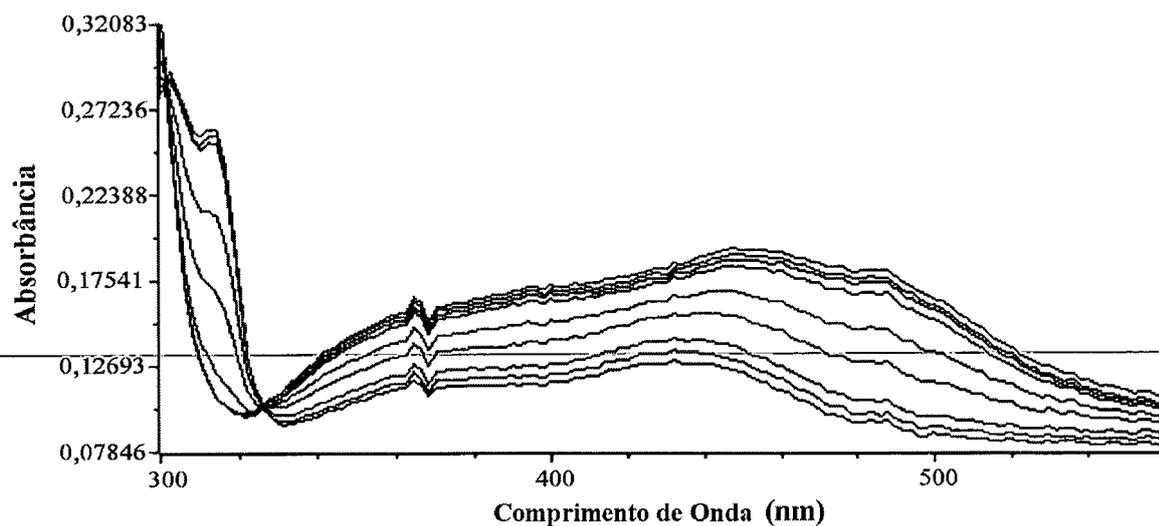
A Figura 19 apresenta os voltamogramas diferenciais de pulso, obtidos no sentido direto (a) e reverso (b), para o complexo.



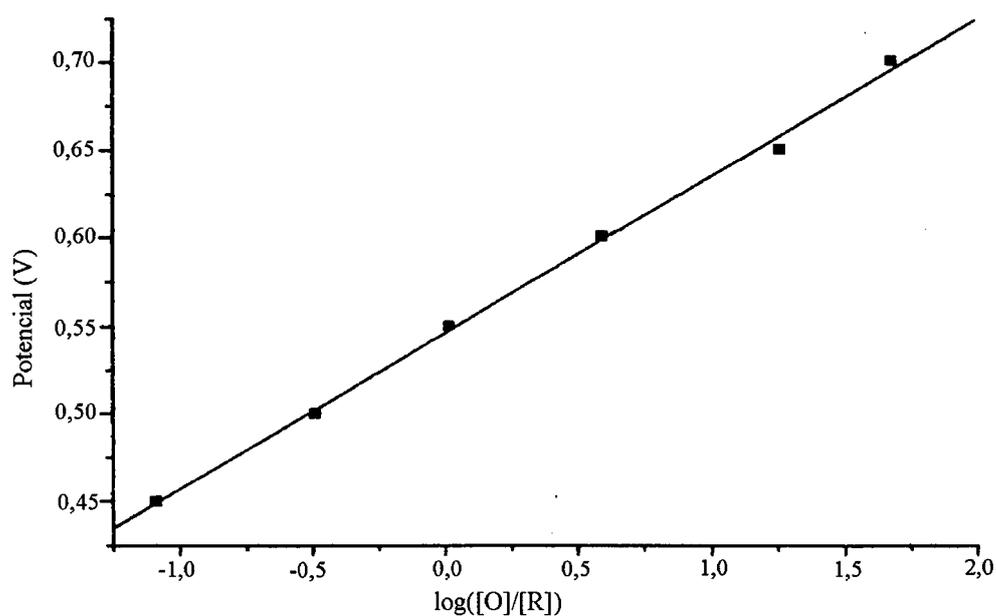
**Figura 19:** Voltamograma Diferencial de Pulso para o complexo *cis*-[(pyni)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (1,2 X 10<sup>-4</sup>M) em HTBA/CH<sub>3</sub>CN 0,1M; (a) sentido direto e (b) sentido reverso.

### 3.3.1.5. ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS

Os experimentos espectroeletroquímicos foram conduzidos conforme descrito anteriormente, em ecetonitrila/HTBA  $0,10\text{mol.dm}^{-3}$ . A oxidação do centro de rutênio foi realizada pela variação do potencial de 0,45V a 0,70V. A medida que o potencial aplicado aproxima-se de  $E_{1/2}$ , observa-se o surgimento de uma nova banda em 314nm, que está de acordo com os resultados obtidos para o  $[\text{ClMnP(Ph)}_3\text{py-Ru(bipy)}_2\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ . Houve também uma alteração nas bandas situadas em 380nm e 448nm. A banda situada em 380nm, além de ser levemente afetada por efeito de concentração, apresenta acentuado declínio e deslocamento para o azul, enquanto que a onda situada em 448nm sofre uma diminuição em cerca de 20% na intensidade, além de forte deslocamento para o azul, atingindo cerca de 18nm quando todo o rutênio(II) é oxidado para rutênio(III), conforme pode ser visto na Figura 20. Os valores encontrados para  $\Delta E_p$  (80mV) e  $E_{1/2}$  (0,55V) são ligeiramente diferentes dos indicados pela análise dos voltamogramas diferenciais de pulso. Para fins de caracterização, é conveniente utilizar os valores obtidos pela técnica de VDP, cuja confiabilidade e precisão é indiscutivelmente superior a espectroeletroquímica. Contudo, a espectroeletroquímica permite o monitoramento das variações do espectro eletrônico a medida que a reação redox se processa.



**Figura 20:** Espectro eletrônico da oxidação do *cis*-[(pyni)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila, obtido em Eletrodo de Camada Delgada Opticamente Transparente.



**Figura 21:** Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log([O]/[R])$  obtido do espectro da oxidação do *cis*-[(pyni)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

### 3.3.2. *cis*-[(ClMn(Ph<sub>3</sub>Ppy)Ru(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O

Serão descritos a seguir, os resultados das análises espectroscópicas, eletroquímicas e espectroeletroquímica referentes ao complexo hexafluorofosfato de *cis*-aquo-(cloro-mangânês-5-10-15-trifenil)-20-piridil porfirina-bis-2,2'-bipiridina rutênio(II) trihidratado.

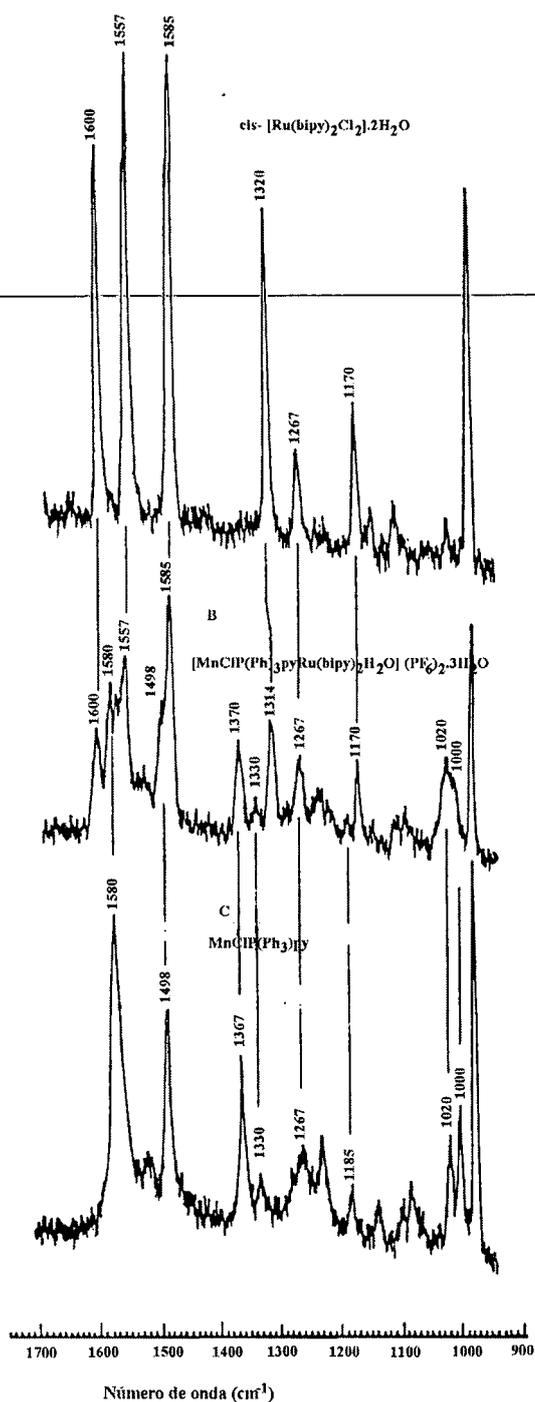
---

#### 3.3.2.1. RAMAN RESSONANTE

A Tabela III e a Figura 22 resumem os dados de espectroscopia de Raman Ressonante. O espectro foi medido usando-se excitação em 514,5nm e mostrou modos vibracionais que podem ser claramente atribuídos a ambos fragmentos. Na Figura 22, os modos em 664cm<sup>-1</sup>, 1170cm<sup>-1</sup> e 1320cm<sup>-1</sup> são característicos do ligante bipy [55]. Os modos fixados em 1485cm<sup>-1</sup>, 1557cm<sup>-1</sup> e 1600cm<sup>-1</sup>, também foram encontrados pelos mesmos autores. Os modos em 1090cm<sup>-1</sup>, 1185cm<sup>-1</sup>, 1265cm<sup>-1</sup>, 1376cm<sup>-1</sup>, 1498cm<sup>-1</sup> e 1580cm<sup>-1</sup> foram sugeridos por analogia aos da H<sub>2</sub>TPP [56,57] e CuTPP [58,59], sendo característicos para o espectro de MnLP(Ph<sub>3</sub>)py. É esperado que a substituição do centro metálico desloque algumas frequências do esqueleto, mas que isto não cause uma modificação substancial na forma dos modos vibracionais. No aducto molecular, são observados todos os modos relativos para ambos os fragmentos e as intensidades relativas indicam uma proporção de 1:1 dos fragmentos no aducto. O espectro de Raman Ressonante contém novas absorbâncias *versus* MnLP(Ph)<sub>3</sub>py e *cis*-[Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl]<sup>2+</sup> em 238cm<sup>-1</sup>, 310cm<sup>-1</sup> e 495cm<sup>-1</sup>. A banda em 1020cm<sup>-1</sup> merece atenção especial, uma vez que foi observada [59] somente no espectro do ClFeTPP na forma de radical π cátion.

Tabela III. Principais frequências do espectro de Raman Ressonante ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o aduto molecular e seus fragmentos.

pico	fragmento do [Ru(bipy) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]	[MnCl(Ph) <sub>3</sub> pyP Ru(bipy) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>2+</sup>	fragmento do MnClTP(Ph) <sub>2</sub> py	modos correspondentes
01		238		c
02		245		c
03	252			c
04		260	260	v(Mn-Cl)
05		310		c
06	325	325		c
07			330	c
08		340		c
09	370	370		c
10			388	c
11		398		c
12		495		c
13		560	560	c
14	664	664		c
15			1000	v(py)
16		1020	1020	A <sub>2g</sub> modo d
17		1090	1086	g (Cb-H)simétrico
18		1130	1130	c
19	1170	1170		c
20		1185	1185	g(Cb-H) simétrico
21		1265	1265	Cm-fenil
22	1320	1314		bipy
23		1370	1367	v(py meio anel)
			1340	v(py 1 quarto de anel)
24	1485	1485		
25		1498	1493	v(Cb-Cb)
26	1557	1557		
27		1580	1578	v(Cb-Cb)assimétrico
28	1600	1600	1367	

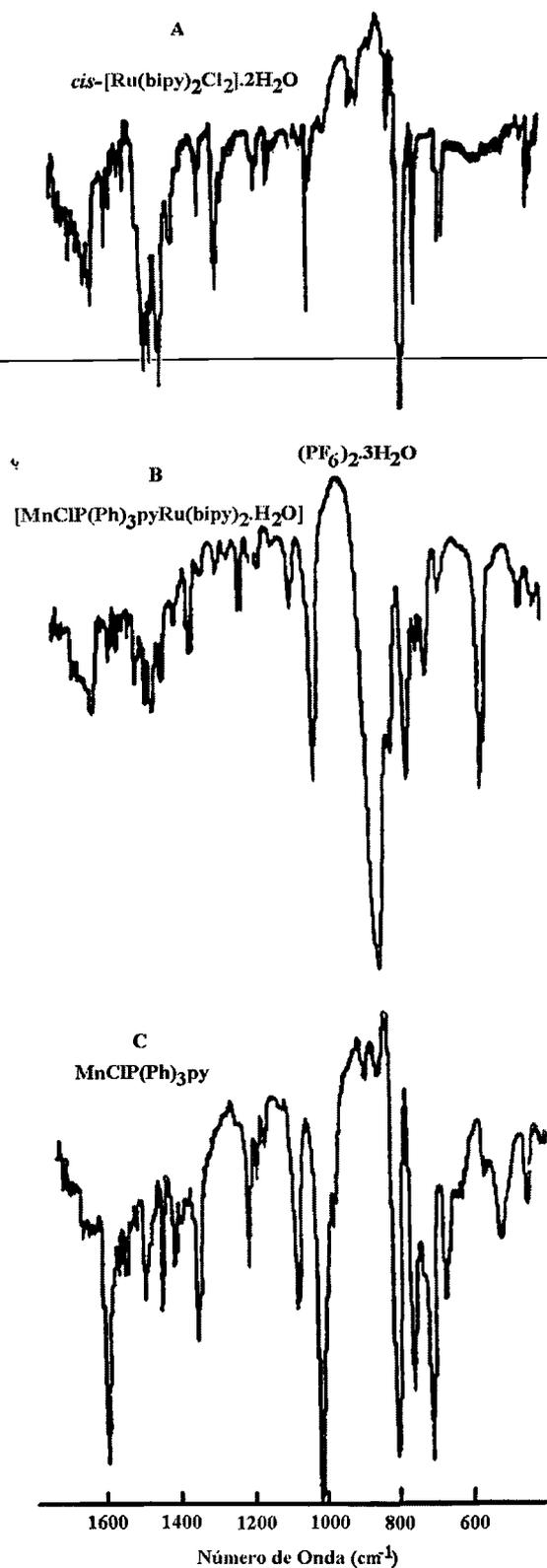


**Figura 22:** Espectros de Raman Ressonante do aducto molecular  $[(\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  e seus fragmentos. Os espectros foram obtidos com excitação em 514,5nm e as amostras, diluídas em  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

### 3.3.2.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A Figura 23 mostra o espectro do  $[\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{Ppy}]$  e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ . As linhas correlatas correspondem aos modos que são comuns aos fragmentos e ao aducto. O espectro vibracional mostra novas absorbâncias (*versus*  $\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{Ppy}$  e  $\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2$ ), especialmente os designados para o contra-íon  $\text{PF}_6^-$ , observado em  $842\text{cm}^{-1}$ . O espectro de infravermelho afastado mostrou uma banda de estiramento conhecido do tipo ( $\nu$  Mn-Cl) em  $260\text{-}280\text{cm}^{-1}$  bem como uma banda de estiramento ( $\nu$  Ru-Cl).

A presença de água de hidratação também foi observada no espectro (não mostrado na Figura 23), na região de  $3250\text{cm}^{-1}$ .



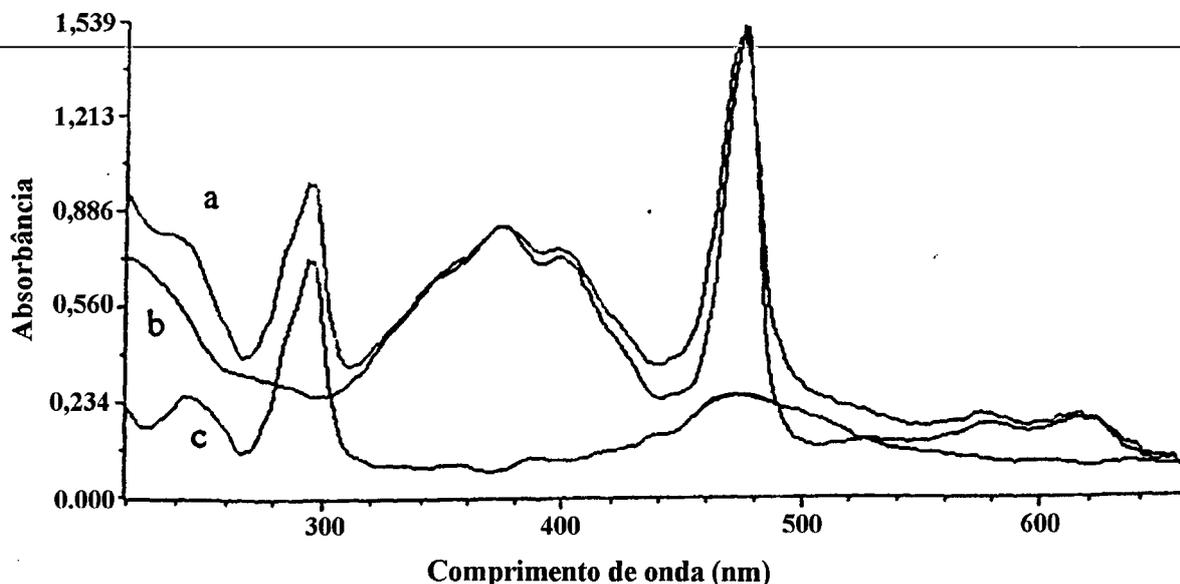
**Figura 23:** Espectros vibracionais do  $[\text{MnTP}(\text{Ph})_3\text{pyRu}(\text{bipy})_2\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$  e seus fragmentos. Os espectros foram obtidos com amostras diluídas em KBr.

### 3.3.2.3. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Espectro eletrônico da porfirina monorutenada em acetonitrila exibiu bandas de absorção em 232nm, 294nm, 374nm, 398nm, 474nm, 576nm e 616nm, como mostrado na Figura 24. As bandas em 246nm, 294nm e 470nm foram obtidas por subtração dos dados espectrais da  $\text{MnCl(Ph)}_3\text{py}$  do aducto e correspondem aos descritos pela literatura [43] para o  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{pyH}_2\text{O}]^{2+}$ . A banda de absorção em 294nm pode ser descrita como uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante bipy. As bandas em 374nm, 398nm, 474nm, 576nm e 616nm, podem ser atribuídas ao fragmento manganês porfirina, sendo assim descritas: As bandas em 374nm e 398nm correspondem a banda Soret e aparecem sobrepostas. A banda situada em 474nm é do tipo Transferência de Carga Metal-Ligante. O composto exibe ainda, duas bandas na região visível, situadas em 576nm e 616nm (conhecidas como bandas Q1 e Q2, respectivamente). A posição de algumas bandas referentes ao fragmento porfirínico são afetadas pela natureza do solvente e pela concentração, conforme foi descrito por Kadish [60] para o composto porfirínico  $[(\text{TMpyP})\text{-Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]^{4+}(\text{Cl})_4$ . Medidas efetuadas no aducto molecular em várias concentrações mostraram que a banda Soret é mais larga e os dois picos sobrepostos estão quase completamente sobrepostos para concentrações mais baixas. A banda de transferência de carga sofre deslocamento para o azul em cerca de 4nm quando a concentração varia da ordem de  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  para  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ . A banda Q1 (576nm) praticamente não sofre influência, ao passo que a banda Q2 (616nm) é ligeiramente deslocada para o vermelho com a diluição. As variações são bem menos intensas que as relatadas por Kadish, em função da natureza do solvente usado neste experimento (acetonitrila), mas uma inspeção rápida em N,N-dimetilformamida apresentou resultados compatíveis aos da literatura [60].

Outra observação a ser considerada é a alteração das bandas Q, referentes ao fragmento porfirínico, que são deslocadas pela coordenação ao fragmento de rutênio. Para a porfirina não-coordenada, em clorofórmio, as bandas aparecem em 582nm e 618nm, respectivamente. A porfirina coordenada (aducto molecular)

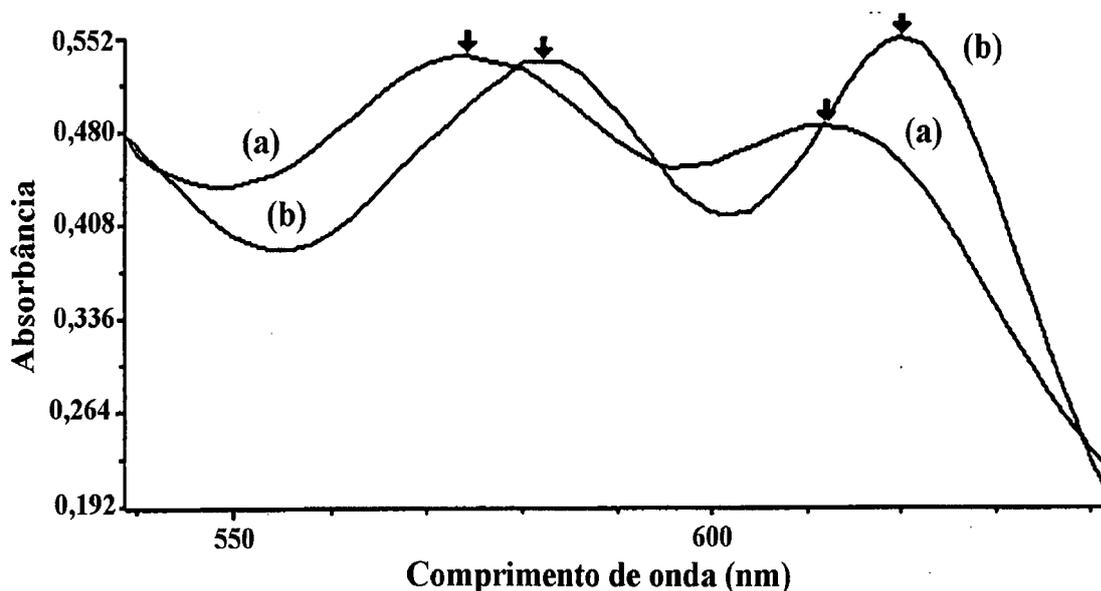
apresenta um desvio hipsocrômico para as bandas situadas em 574nm e 612nm, demonstrando claramente que há uma forte influência da coordenação de um centro de rutênio a uma metalo-porfirina.



**Figura 24:** Espectro eletrônico em acetonitrila para: (a)  $[(\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  (b)  $\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py}$  (c) espectro obtido da subtração de a - b.

A adição de CTEA ao meio, prontamente reestabelece o espectro da  $\text{MnCl}(\text{Ph})_3\text{Ppy}$  não coordenada, com o deslocamento destas bandas para 580nm e 620nm, respectivamente. Experimentos de controle, envolvendo a adição de CTEA a metalo-porfirina não modificada mostraram que não há alteração espectral. Outra observação que deve ser registrada, é o aumento da solubilidade do aducto em clorofórmio após a adição do CTEA, que inclusive causa um aumento na intensidade da banda de Transferência de Carga Metal-Ligante, devido a quebra da ligação com o fragmento de rutênio. A exposição da solução a

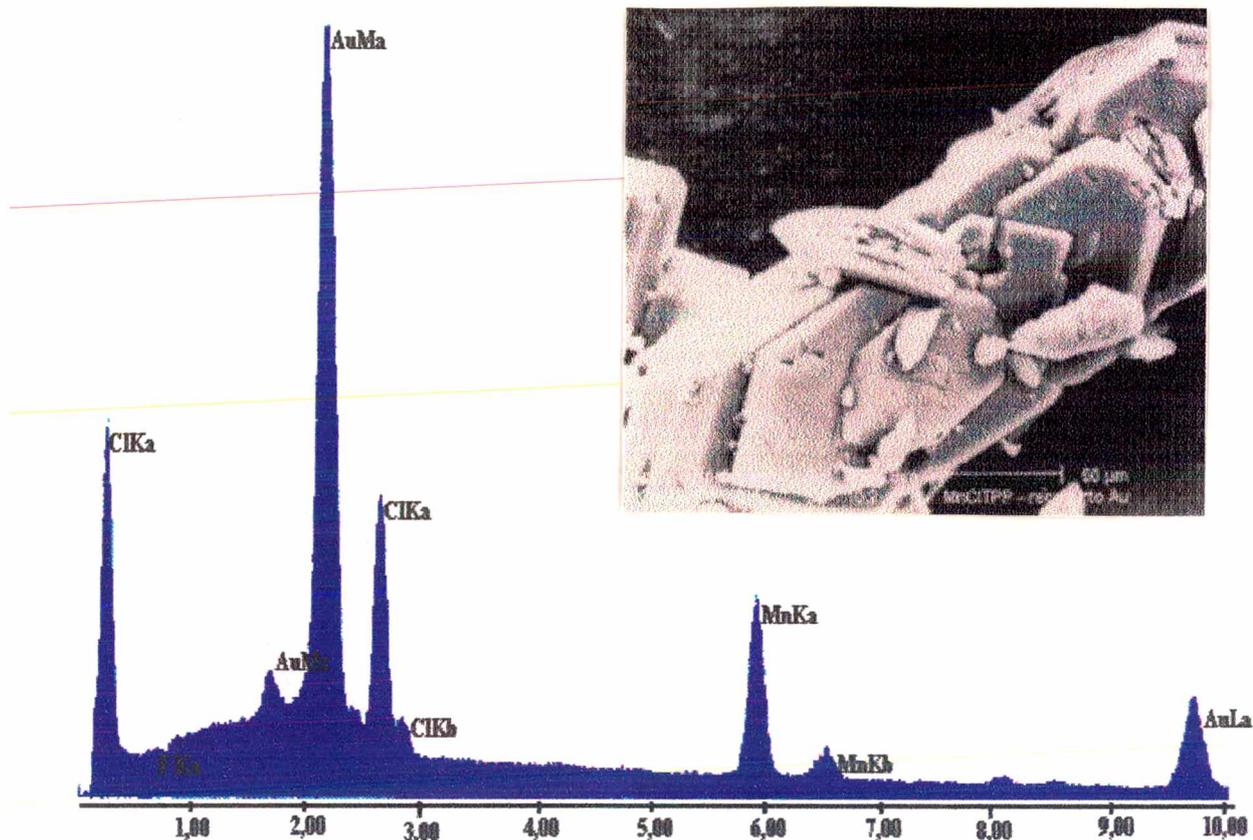
luz solar não revelou alteração espectral, demonstrando que o processo de substituição do ligante ocorre termicamente, ao contrário do composto descrito anteriormente, onde a velocidade de substituição do ligante pyini é aumentada pela exposição a luz solar. A Figura 25 ilustra o desvio hipsocrômico das bandas Q1 e Q2 do fragmento porfirínico em decorrência da adição de CTEA.



**Figura 25:** Espectro eletrônico em clorofórmio do aduto molecular (a) antes da adição de CTEA e (b) após a adição de CTEA.

#### 3.3.2.4. ESPECTROSCOPIA DE EDAX

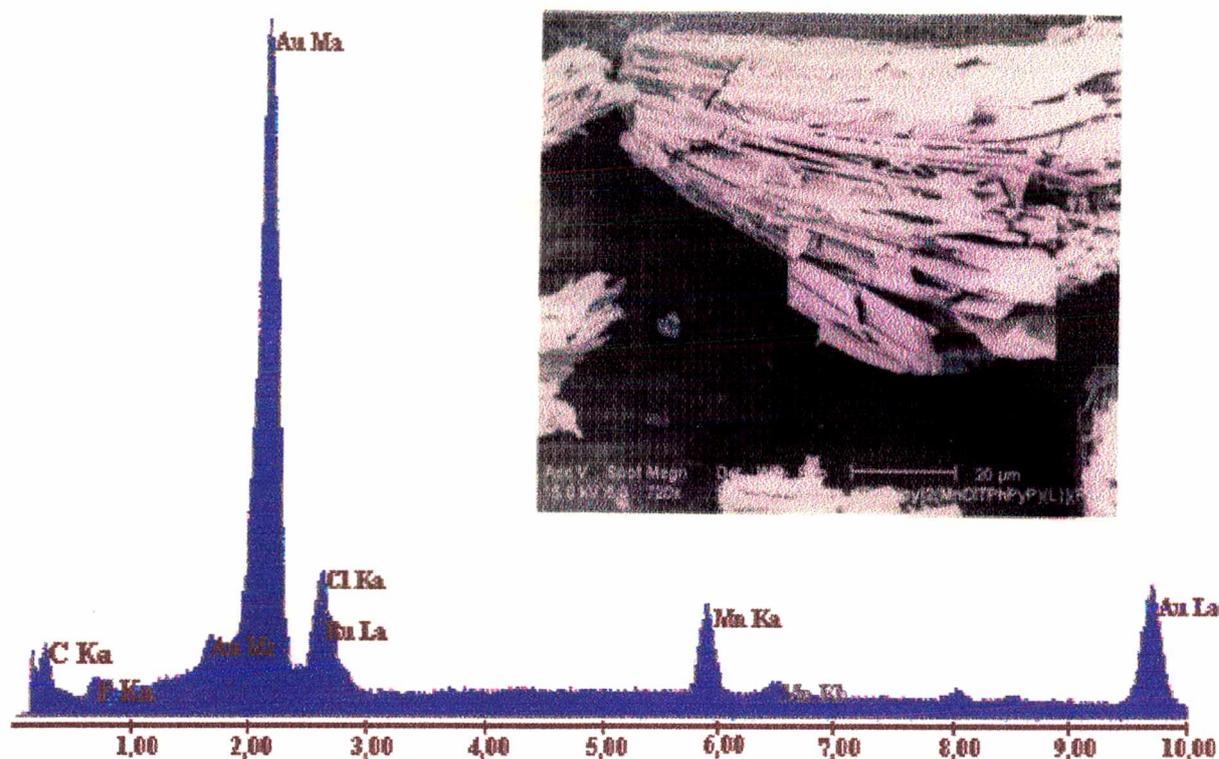
Análises complementares de microscopia eletrônica de varredura e microsonda de EDAX foram realizadas em cristais dos fragmentos e no aduto molecular, corroborando a composição química sugerida inicialmente. A Figura 26 e Figura 27 ilustram o espectro de EDAX do fragmento porfirínico e do aduto molecular. As inserções correspondem aos respectivos cristais.



**Figura 26:** Espectro de EDAX do fragmento  $\text{MnCIP(Ph)}_3\text{py}$ . Amostra recoberta com ouro. A inserção corresponde a fotografia em MEV de um cristal aumentado 326 vezes.

O espectro da Figura 26 revela a presença dos principais elementos encontrados nas análises elementares efetuadas para o fragmento  $\text{MnCIP(Ph)}_3\text{py}$ , corroborando os demais resultados encontrados.

O espectro da Figura 27 também apresenta características semelhantes ao da Figura 26, porém mostra um pico característico de Ru, referente a transição da raia La, sobreposta ao do Cl (raia Ka). Isto é outra prova da composição do aducto molecular.

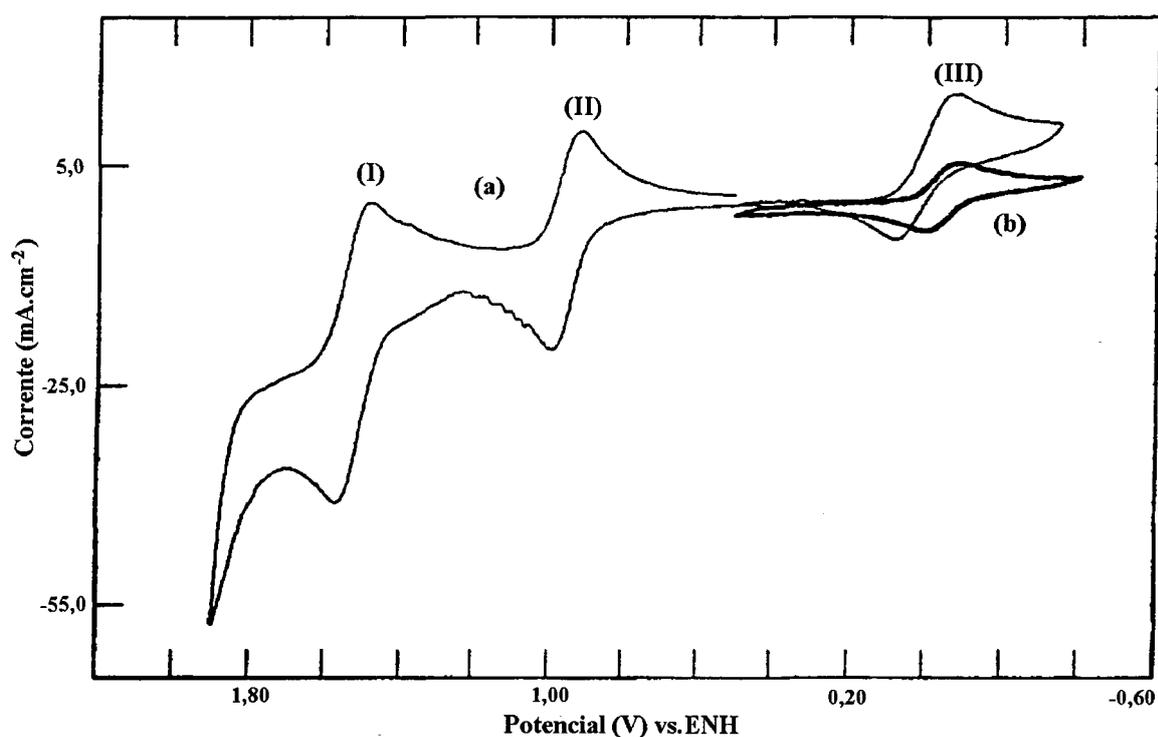


**Figura 27:** Espectro de EDAX do fragmento  $[\text{MnClIP}(\text{Ph})_3\text{py-Ru}(\text{bipy})_2\text{H}_2\text{O}](\text{PF}_6)_2$ . Amostra recoberta com ouro. A inserção corresponde a um cristal aumentado 720 vezes.

### 3.3.2.5. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

A voltametria cíclica da porfirina monometalada foi obtida sob atmosfera rigorosamente inerte de argônio, com o uso de um invólucro de polietileno, dotado de luvas (“*Glove Box*”) para manipulação interna. O voltamograma cíclico exibiu três ondas características nos seguintes potenciais: 1,53V (I), 0,96V (II) e finalmente, 0,028V (III). Todos os potenciais são referidos ao ENH. A onda reversível em 0,96V segue a equação de Randles-Sevcik para um processo monoeletrônico e pode ser atribuído ao fragmento de rutênio. O potencial formal está deslocado para a região mais positiva em 29mV, com relação ao relatado na literatura [43] para o complexo  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{pyH}_2\text{O}]^{2+}$ . Um deslocamento de

60mV no potencial formal foi encontrado para o complexo  $[\text{CoP}(\text{Ph})_3\text{pyRu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{3+/2+}$ , com relação ao  $(\text{pyRu}(\text{NH}_3)_5)^{2+}$  em solução [27]. A onda em  $E^0=0,028\text{V}$  pode ser atribuída ao fragmento Mn porfirina, por analogia com o obtido a partir da  $\text{ClMnP}(\text{Ph})_3\text{py}$ , como pode ser visto na sobreposição dos voltamogramas cíclicos na Figura 28. Estes valores foram confirmados por experimentos subseqüentes, utilizando-se a técnica de Voltametria Diferencial de Pulso.

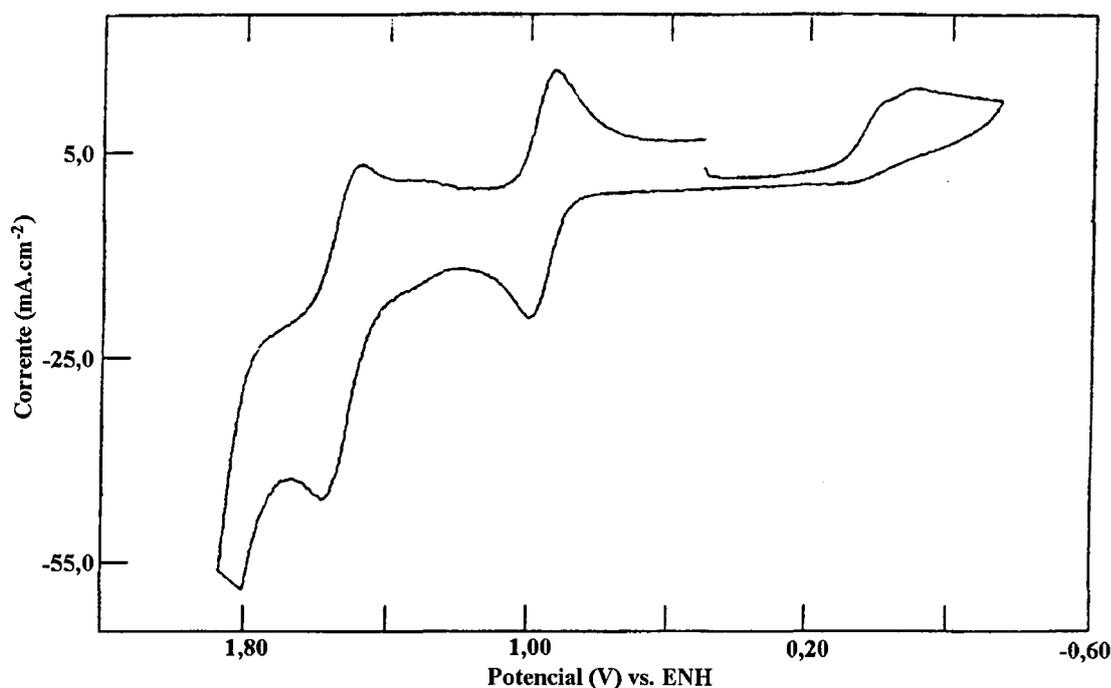


**Figura 28:** Voltamograma cíclico a 0,5mM do (a)  $[(\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  em atmosfera inerte de argônio; acetonitrila/HTBA 0,1M na velocidade de  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e (b)  $\text{MnClP}(\text{Ph})_3\text{py}$ , nas mesmas condições.

A área integrada sob as ondas do voltamograma cíclico e os potenciais de pico obtidos por voltametria diferencial de pulso dão a carga total envolvida no

processo em mC. A carga encontrada por voltametria cíclica, claramente indica uma proporção de 1:1 de manganês/rutênio, o que fornece mais um forte suporte para a composição proposta baseada na análise inicial.

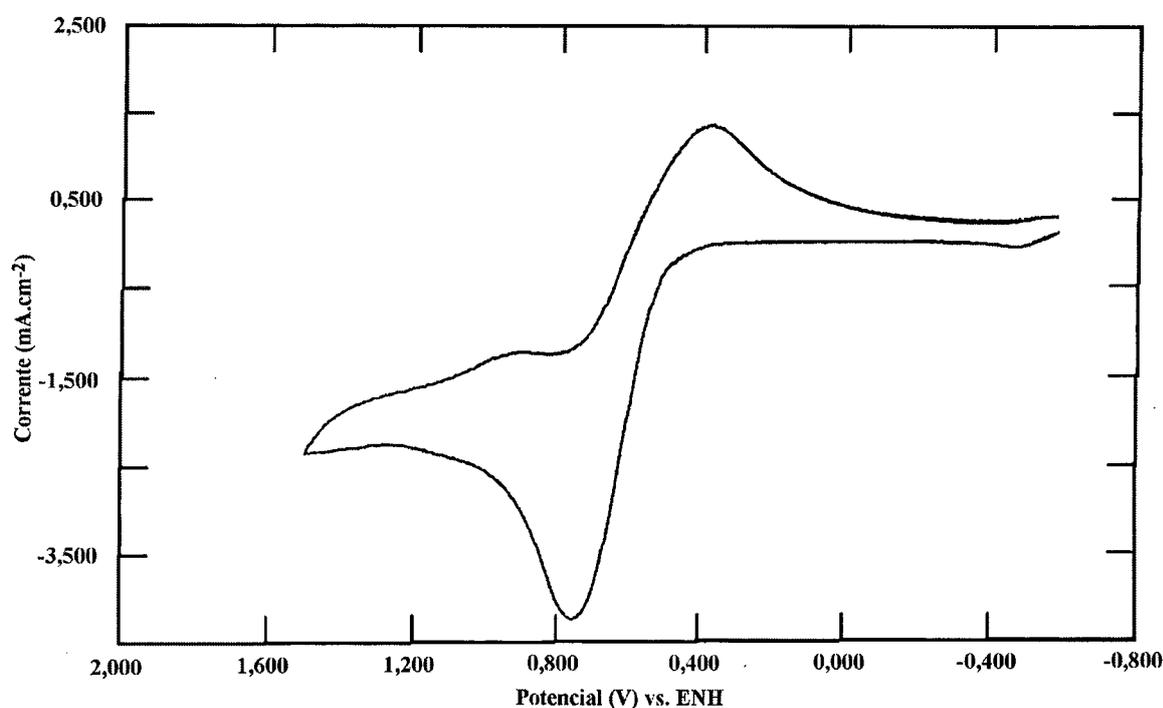
Os valores encontrados para a razão de carga dos picos catódicos e picos anódicos próximos da unidade, indicam a reversibilidade química do sistema. Experimentos conduzidos nas mesmas condições, mas em presença de oxigênio atmosférico, mostram que o pico anódico para a manganês porfirina foi totalmente suprimido (Figura 29), provavelmente pela presença de oxigênio. Observa-se o resurgimento deste pico quando o sistema é novamente desoxigenado com argônio. Quando o sistema eletroquímico foi saturado com oxigênio puro, os picos anódico e catódico foram totalmente suprimidos. Experimentos de Coulometria de Potencial Controlado foram realizados no sentido da redução do Mn(III) para Mn(II) e oxidação do Ru(II) para Ru(III). Os valores encontrados confirmam um processo redox envolvendo a transferência de um elétron por molécula.



**Figura 29:** Voltamograma cíclico a 0,5mM de  $[\text{MnCIP}(\text{Ph})_3\text{py}]\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  na presença de oxigênio. Acetonitrila, 0,1M HTBA a uma velocidade de  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

O aducto molecular também apresentou comportamento semelhante a compostos correlatos, conforme foi descrito por Meier [43], quando da adição de um ânion coordenante na solução eletroquímica. Neste experimento, foi usado CTEA como fonte de cloreto. A adição de uma quantidade mínima foi o suficiente para alterar totalmente o perfil das ondas voltamétricas.

O voltamograma cíclico da Figura 30 mostra o desaparecimento das ondas (I) e (III) e o surgimento de uma nova onda com  $E_a$  em 0,76V e  $E_c$  em 0,39V. O valor de  $i_a$  é três vezes superior ao de  $i_c$ , demonstrando a irreversibilidade química do novo composto formado.

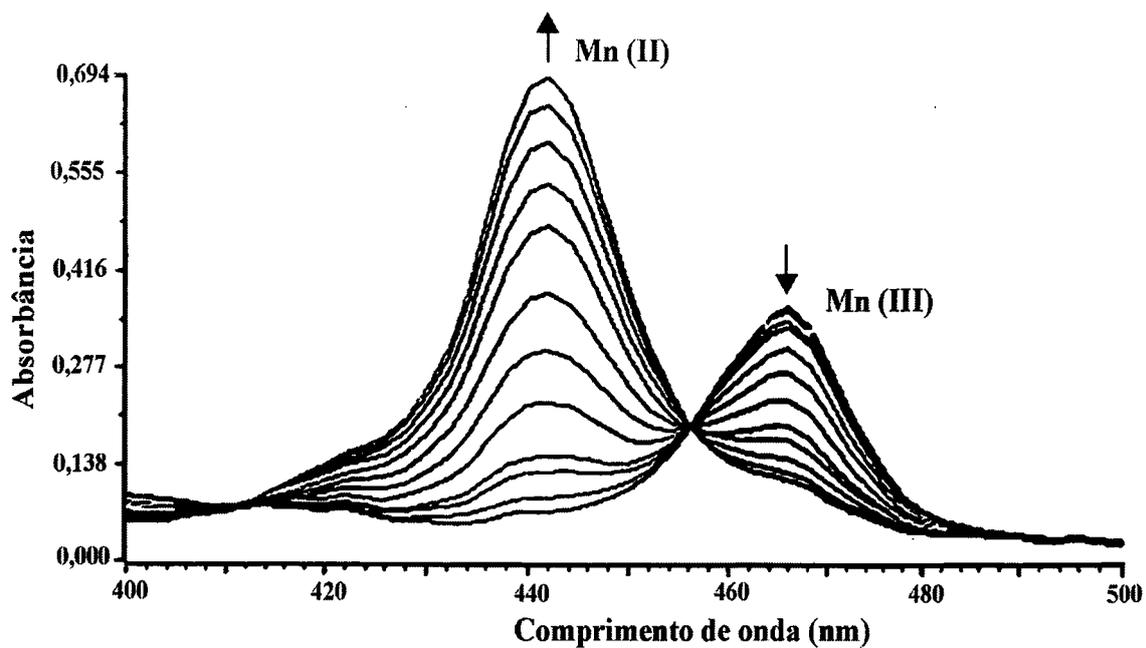


**Figura 30:** Voltamograma cíclico do  $[\text{MnClIP}(\text{Ph})_3\text{py})\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$  após a adição de CTEA em acetonitrila, 0,1M HTBA a uma velocidade de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Concentração de aducto 0,5mM.

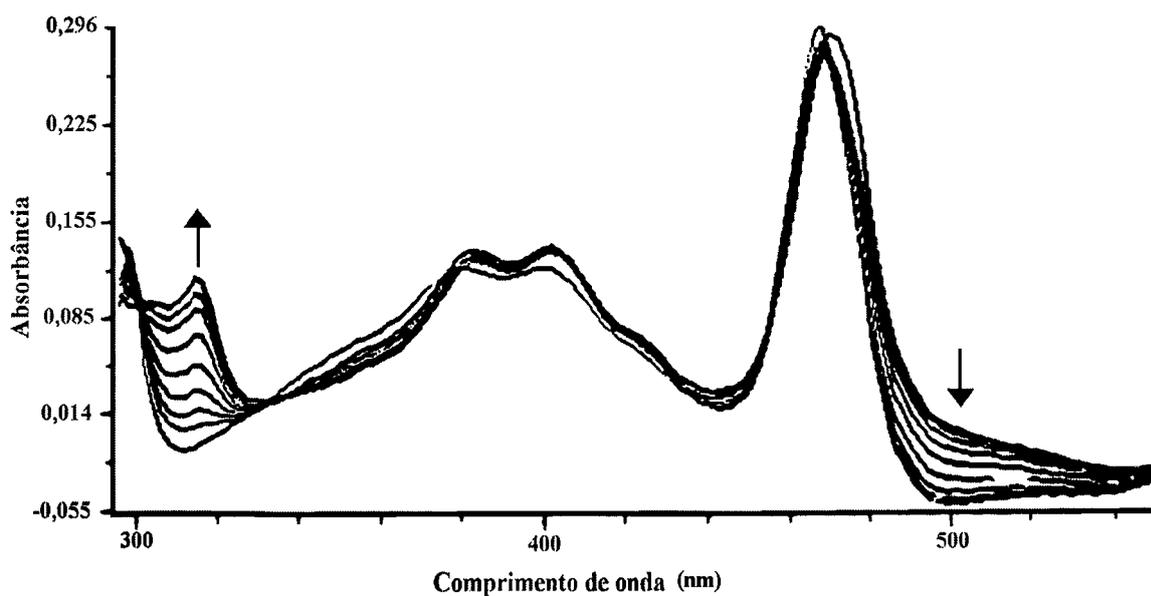
### 3.3.2.6. ESTUDOS ESPECTRO-ELETROQUÍMICOS

Os resultados de espectroeletróquímica para a porfirina monorutenada em acetonitrila podem ser vistos na Figura 31. Para realizarmos a redução do centro metálico de Mn(III)/Mn(II), o potencial foi variado de 0,10V a -0,20V. Observa-se claramente que a banda de Transferência de Carga Metal-Ligante em 476nm decai, enquanto uma nova banda relativa ao Mn(II)porfirina surge em 446nm. Nesta faixa de potencial, as bandas relativas ao fragmento de rutênio permanecem inalteradas. Estes resultados são similares aos encontrados para o MnCl(II)TPP [61]. O mesmo experimento foi conduzido em dimetilsulfóxido, com a banda de Transferência de Carga Metal-Ligante movendo-se de 466nm para 442nm. Valentine e Quinn [62] encontraram a mesma mudança espectral por titulação de MnTPP<sup>+</sup> com O<sub>2</sub><sup>-</sup>. A banda em 466nm é característica da forma dissociada do MnP(Ph)<sub>3</sub>py<sup>+</sup>, que presumivelmente coordena-se ao dimetilsulfóxido [63]. Também foi esperada a presença de uma banda em 438nm para a espécie Mn(II), por analogia ao encontrado na literatura para a Mn(II)TPP. Entretanto, uma banda em 442nm foi relatada, pela adição de um excesso de dióxigênio, introduzido na solução de Mn(II)TPP.

Pelo aumento dos potenciais na direção positiva, mais precisamente de 0,94V a 1,10V, também em acetonitrila, conforme podemos ver na Figura 30, ocorre a oxidação do centro metálico de rutênio(II) e a banda em 470nm desaparece gradualmente; a banda referente a bipyridina em 298nm desdobra-se em duas novas bandas, com máximos em 304 e 314nm, respectivamente. A banda de Transferência de Carga Metal-Ligante desloca-se de 470 para 468nm, quando da oxidação do rutênio, diminuindo de intensidade em 9%. A mesma conduta para o desdobramento do ligante bipy foi reportado para a redução [64] do [Ru(bipy)<sub>2</sub>pyCl]<sup>+</sup> e para porfirinas tetra-rutenadas [65].

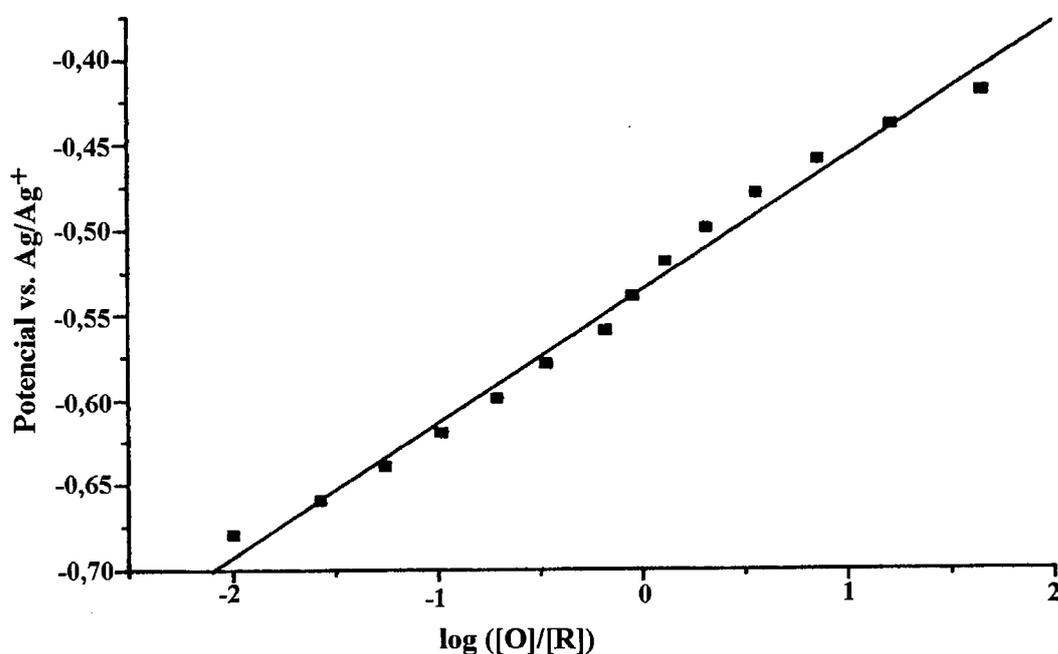


**Figura 31:** Espectro-eletroquímica do aducto em acetonitrila. Redução do Mn(III) na faixa de potencial de 0,1 a -0,2V.

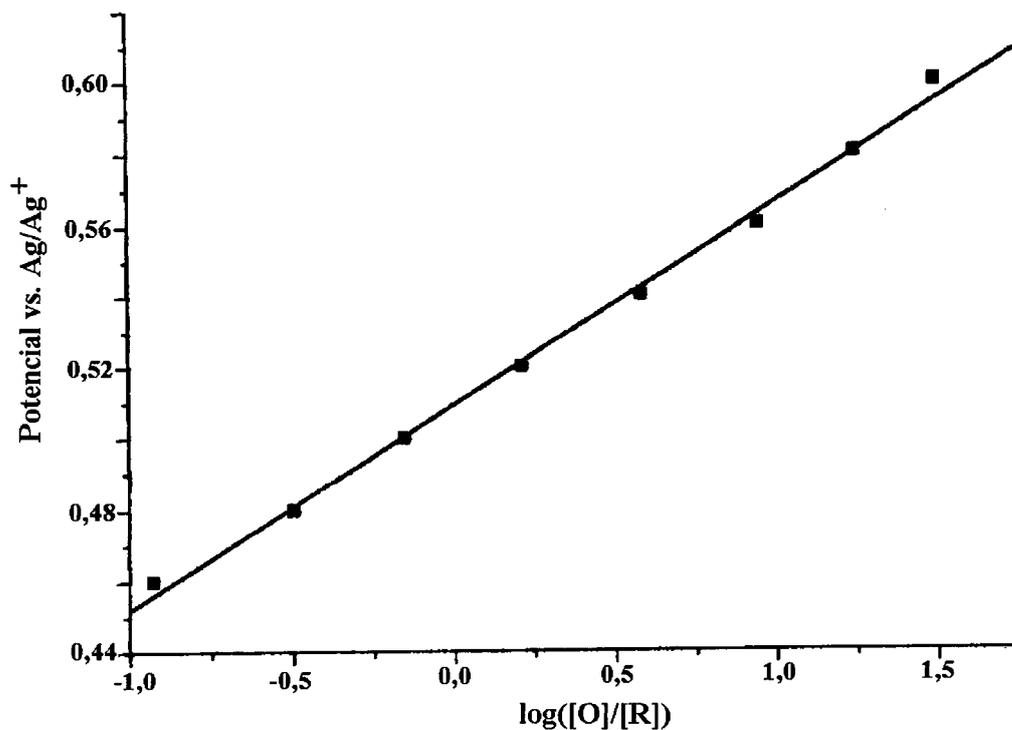


**Figura 32:** Espectro-eletroquímica do aducto em acetonitrila. Oxidação do Ru(II) na faixa de potencial de 0,94 a 1,10V.

Os valores de  $E^{0'}$  obtidos a partir dos interceptos dos traçados gráficos de  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log([O]/[R])$  para os processos redox Mn(III)/Mn(II) e Ru(II)/Ru(III), apresentaram os seguintes resultados:  $E^{0'} = -0,033\text{V}$  e  $E^{0'} = 1,012\text{V}$ , respectivamente. Os valores de  $\Delta E_p$  para os processos redox Mn(III)/Mn(II) e Ru(II)/Ru(III) apresentaram os seguintes resultados:  $\Delta E_p = 0,078\text{V}$  e  $\Delta E_p = 0,057\text{V}$ , respectivamente, sendo que os valores de  $\Delta E_p$  e  $E^{0'}$  estão de acordo com os dados obtidos por VC e VDP para os dois processos. A análise gráfica indicou número de elétrons próximo da unidade para ambos os casos, corroborando os dados de coulometria de potencial controlado, que também indicaram transferência de um elétron por centro metálico. Os respectivos traçados gráficos são mostrados nas Figuras 33 e 34.



**Figura 33:** Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log[O]/[R]$  para o processo de redução Mn(III)/Mn(II). A reta apresenta inclinação de  $0,078\text{V}$  e intercepto em  $-0,536\text{V}$  (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>).



**Figura 34:** Traçado gráfico do  $E_{\text{aplicado}}$  vs.  $\log[O]/[R]$  para o processo de oxidação Ru(II)/Ru(III). A reta apresenta inclinação de 0,057V e intercepto em 0,509V (vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Os experimentos espectro-eletróquímicos também foram realizados no sentido reverso, isto é, da re-oxidação do Mn(II) para Mn(III) e re-redução do Ru(III) para Ru(II), sendo que os resultados encontrados foram compatíveis aos obtidos no sentido direto.

## **CAPÍTULO IV**

### **CONCLUSÕES**

*i* - O precursor azul de rutênio demonstrou eficácia na síntese de complexos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>], apresentando bons rendimentos, facilidade e rapidez na preparação.

*ii* - Compostos de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>], apresentando ligante 4-vinilpiridina e 3-(pirrol-1-metil)piridina, demonstraram habilidade para a formação de filmes poliméricos em eletrodo inerte de platina. A adição de monômero (pirrol) ao meio eletroquímico conduz a uma maior quantidade de filme depositado, com deslocamento do potencial de oxidação do grupamento pirrólico para a região negativa. A eletrodeposição foi somente observada em concentrações de pirrol e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(pmp)<sub>4</sub>] acima de  $1 \times 10^{-3}$  M. A eletropolimerização, quando efetuada em EOT, não apresentou resultados satisfatórios.

*iii* - Complexos de coordenação de fórmula geral *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>], com ligante ácido-3-piridina carboxílico, ácido-4-piridina carboxílico e ácido-3,5-piridina dicarboxílico apresentaram potencialidade para aplicação em estudos de equilíbrio potenciométrico.

*iv* - O complexo *cis*-[(pyini)H<sub>2</sub>ORu(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> mostrou fotossensibilidade em presença de íons cloreto, com o ligante ácido-4-piridina carboxílico sendo substituído completamente quando exposto à luz solar.

*v* - A presença de um centro metálico de rutênio (II) ligado a uma metalo porfirina afeta o comportamento espectroscópico e eletroquímico da metalo porfirina. No caso do aduto molecular estudado, foi observada uma mudança radical no comportamento das ondas voltamétricas referentes ao processo Mn(III)/Mn(II) em presença de oxigênio atmosférico quando comparado com o processo em atmosfera inerte de argônio. A adição de um ânion coordenante (cloreto) ao aducto

em solução, conduz a uma rápida substituição do fragmento porfirínico pelo íon cloreto mesmo na ausência de luz.

*vi* - A construção de uma célula compacta de teflon pode servir de suporte para um eletrodo de camada delgada opticamente transparente, conferindo grande versatilidade ao sistema. A confecção do eletrodo de camada delgada com a utilização de vidro revestido com óxido de índio dopado por estanho, permite que o contato com a minitela de ouro seja eficiente e livre de danos mecânicos, prolongando o ciclo de reutilização da minitela. O uso de espaçadores de teflon obtidos com tiras comerciais de indicador de pH vencidos, aliado ao uso de fitas flexíveis de teflon usados em vedação de rosca para atar as placas, torna o sistema de baixíssimo custo e de fácil operação. Os parâmetros eletroquímicos foram testados e estão todos em conformidade com outros sistemas descritos na literatura.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 - F. Blau, *Berichte*, **21**, 1077 (1888); *Monatsch. Chem.*, **19**, 647 (1898).
- 2 - K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, **46**, 159 (1982).
- 3 - R. A. Krause, *Struc. Bonding*, **67**, 1 (1987).
- 4 - T. J. Meyer, *Pure Appli. Chem.*, **58**, 1193 (1986).
- 5 - K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphirin Complex*, Academic Press Limited, London (1992).
- 6 - Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578, (1977).
- 7 - Chiang C.K. Park Y.W. Heeger A.J. Shirakawa H. Louis E.J. MacDiarmid A.G., *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1977).
- 8 - Heinze, J., *Topics in Current Chemistry*, **152**, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- 9 - Evans, G.P., *The Electrochemistry of Conducting Polymers*, 1, VCH, New York (1990).
- 10 - Diaz A.F., Martinez A., Kanazawa K.K., Salmon M., *J. Electroanal. Chem.*, **130**, 181 (1980).
- 11 - Krause, R., *Synthesis of Ruthenium(II) Complex of Aromatic Chelanting Heterocycles: Towards the Design of Luminescent Compounds*, Structure and Bonding, **67**, Springer-Verlag, Berlin (1987).

- 12 - Calvin, M., *Photochem. Photobiol.*, **37**, 349 (1986).
- 13 - L. O. Spreer, A.C. Maliyackel, S. Holbrook, J.W.Otvos, and M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1949 (1986).
- 14 - M. Jahnke, M. Schonbron and G. Zimmerman, *Top. Curr. Chem.*, **61**, 133 (1980).
- 15 - R. D. Jones, D.A. Summerville and F. Basolo, *Chem. Rev.*, **79**, 39 (1979).
- 16 - L. J. Boucher, in C. A. Melson (Ed.), *Coordination of Macrocyclic Compounds*, (Plenum Press, New York, 1979) p. 461.
- 17 - Y. Olivier Su, T. Kuwana, and S. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **288**, 177 (1990).
- 18 - S.E. Creager, S.A. Raybuck, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4225 (1986).
- 19 - S.E. Creager, R. W. Murray, *Inorg. Chem.*, **26**, 2612 (1987).
- 20 - M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, J. Bonvoisin, J.J. Girerd, C. Boucly-Goester, P. Boucly, *Inorg. Chem.*, **28**, 3533 (1989).
- 21 - Dwyer, F.P., Goodwin, H.A., E.C. Gyarfas, *Aust. J. Chem.*, **16**, 544 (1963).
- 22 - B.A. Moyer, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3601, (1978).
- 23 - Xi Hai Mu, F.A. Schultz, *Inorg. Chem.*, **29**, 2879 (1990).

- 24 - C. Shi, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9564 (1991).
- 25 - B. Steiger, C. Shi, and F. Anson, *Inorg. Chem.*, **32**, 2107 (1993).
- 26 - Toma, H.E., Araki, K., *J. Chem. Res.*, **82** (1990).
- 27 - Winograd, N. and Kuwana, T., "Espectroelectrochemistry at Optically Transparent Electrodes" in "Electroanalytical Chemistry" Vol 7, A.J. Bard, Ed. Marcel Dekker, New York, N.Y., (1974).
- 28 - Heineman, W.R., Norris, J., and Goelz, J.F., *Analytical Chemistry*, **47**, 79 (1975).
- 29 - DeAngelis, T.P. and Heineman, W.R., *Journal of Chemical Education*, **53**, 594 (1976).
- 30 - Heineman, W.R., *Analytical Chemistry*, **50**, 390A, 1765 (1978).
- 31 - da Luz, D., Franco, C.V., Vencato, I., Neves, A.; *J. Coont. Chem.*, **26**, 269 (1992).
- 32 - D.D. Perrin and W.L.F. Armarego; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> Edition; Pergamon Press, Great Britain, (1988).
- 33 - Vogel, A.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, Editora Guanabara, 4<sup>a</sup> Ed. (1981).
- 34 - Dwyer, F.P.; Goodwin, H.A.; Gyarfás, E.C.; *Aust. J. Chem.*, **16**, 544 (1963).

- 35 - Copyright EDAX International. All rights reserved to EDAX International; 91 McKee Drive; Mahwah, N.J. 07430 USA.
- 36 - Poddar, R.K. and Agarwala, U., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 567 (1973).
- 37 - Nagao, N., Nishimura, H., Kitanaka, Y., Howell, S. F., Mukaida, M. and Kakihana, H., *Inorg. Chem.*, **29**, 1693 (1990).
- 38 - Sullivan, B.P.; Salmon, D.J.; Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, **17**, 3334 (1978).
- 39 - Franco, C.; McLendon, G., *Inorg. Chem.*, **23**, 2370 (1984).
- 40 - A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, and J. Kim, *J. Inorg. Chem.*, **32**, 2443 (1970).
- 41 - Bill Durham, Jerry L. Walsh, Charles L. Carter and Thomas J. Meyer, *Inorganic Chemistry*, **19**, 860 (1980).
- 42 - Boucher, L. J., *Journal of the American Chemical Society*, **6**, 2725 (1970).
- 43 - Mu, X.H. and Schultz, F.A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **49**, 361 (1993).
- 44 - Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3ª edição; Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro (1979).
- 45 - R.J.H. Clark and G.S. Williams, *Inorg. Chem.*, **4**, 350 (1965).

- 46 - R.J.H. Clark and G.S. Williams, *Chem. Ind.*, 3137 (1964).
- 47 - Jolanta Ochmanska and Peter G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 83 (1989).
- 48 - L. Formaro and S. Trasatti; *Electrochim. Acta*, **12**, 1457 (1967).
- 49 - G. Bidan, A. Deronzier and J.-C. Moutet, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 501 (1984).
- 50 - S. Cosnier, A. Deronzier and J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.*, **193**, 193 (1984).
- 51 - Martell, A. E. e Motekaitis, R.J., *VCH Publischer*, N.Y. (1992).
- 52 - Bosnich, B., Dwyer, F. P., *Aust. J. Chem.*, **19**, 2229 (1966).
- 53 - P.A. Mabrouk and M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, **25**, 526 (1986).
- 54 - S.E.J. Dell, A.H.R. Al-Obaidi, M. Hegarty, R.E. Hester and J.J. McGravey, *J. Phys. Chem.*, **97**, 11599 (1993).
- 55 - X.Y. Li, M.Z. Zgierki, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4268 (1991).
- 56 - S. Hu and T.G.Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12029 (1993).
- 57 - Czernuszewick, R.S., Macor, K.A., Li, X-Y, Kincaid, J.R., and Spiro, T.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3860 (1989).
- 58 - Caemelbecke, E. Van; Kutner, W. and Kadish, K.M.; *Inorg. Chem.*, **32**, 438 (1993).

- 59 - M.M.S. Paula e C.V. Franco; *Química Nova*, 17, 5, 451-453 (1994).
- 60 - J.S. Valentine and A.E. Quinn, *Inorg. Chem.*, 15, 1997 (1976).
- 61 - B. Gonzales, J. Kouba, S. Yee, C.A. Reed, J.F. Kimer and W.R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3247 (1975).
- 62 - R.W. Callahan, R. F. Keene, T.J. Meyer and D.J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1064 (1977).
- 63 - K. Araki and H.E. Toma, *J. Coord. Chem.*, 30, 9 (1993).
- 64 - Kalyanasundaram, K.; comunicação particular.
- 65 - Robert M. Leasure, John A.M., Thomas, J.M.; *Inorg. Chem.*, 33, 1247 (1994).
- 66 - Hirotaka N., Hisatoshi N., Yoshiko K., F. Scoot Howell, Masao M. e Hidetake K., *Inorg. Chem.*, 29, 1693 (1990).