

SERGIO HIROSHI TOMA

**Química Supramolecular e Aplicações
Nanotecnológicas de Compostos
Polipiridínicos de Rutênio**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

11/06/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*Aos meus Pais, Hiroshi e Josefina,
em reconhecimento a dedicação e amor.*

A Adriana pelo amor e carinho.

Agradecimentos

Ao prof. Henrique pela orientação, autonomia e, sobretudo pelo exemplo de cientista e entusiasta que me acompanhará sempre.

Ao prof. Koiti Araki pela amizade, ensinamentos, críticas e discussões científicas ao longo de todos esses anos.

A Aninha e Sofia pelo apoio, principalmente no começo da minha iniciação científica no laboratório. Pelos treinamentos nos equipamentos e técnicas, e pelas incansáveis discussões sobre os clusters de rutênio.

À Miriam Uemi, pela amizade, colaborações e ainda, às inúmeras análises e discussões em RMN.

Ao Ronaldo e Juliano, pela amizade e companherismo, além das contribuições valiosas à tese.

Ao Marcelo pela constante ajuda em microscopia e, sobretudo pela amizade.

Ao Jonnatan e Vitor Zamarion pelas colaborações, críticas e pela amizade.

Ao André Formiga pela presença alegre e amigável, constante em todos os momentos.

Aos colegas de laboratório, desta e de outras épocas, Aline, Alzilene, Amanda, Ana Flávia, Caterina, Daiana, Fábio, Fauze, Fran, Genebaldo, Greg, Gustavo, Hebert, Ildemar, Izilda, Jeferson, Kaique, Karine, Leonardo, Luis, Márcio, Makoto, Mayara, Michele, Nikolas, Paulo, Rebeca, Reginaldo, Sergio D., Sheila, Silvia, Silvia Rocha, Sônia, Vagner, Vitor H. pelas contribuições diretas ou indiretas a esta tese.

Ao Laboratório de Espectrometria de Massa Thomson, do Instituto de Química da UNICAMP, em especial ao prof. Marcos N. Eberlin, à Daniela Tomazela e ao Yuri Corilo pelas análises e discussões.

À prof^a. Suzana Torresi e ao Marcio Vidotti pela colaboração e pelas medidas eletrocrômicas.

Aos demais amigos, colegas, professores e funcionários do Instituto de Química da USP, que contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

Ao CNPq pela bolsa durante o doutorado.

Ao Fundo Bunka de Pesquisa, Renami, IMMC e FAPESP pelos demais apoios financeiros.

Resumo

Toma, S. H.; Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Novos Complexos Polipiridínicos de Rutênio. 246 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

Através da abordagem *bottom-up*, foram desenvolvidos novos sistemas supramoleculares baseados em complexos metálicos ligados por meio do ligante conjugado, *trans*-1,4-*bis*[2-(4-piridil)etenil]benzeno (BPEB). A combinação adequada de várias espécies selecionadas, conduziu a compostos bastante interessantes que foram caracterizados por meio de espectrometria de massa, espectroscopia eletrônica, ¹H-RNM, voltametria cíclica e espectroeletrólítica. Seus correspondentes filmes moleculares também foram investigados por meio de microscopia de força atômica. Um desses sistemas foi constituído por clusters triangulares de acetato de rutênio com pontes μ -oxo e BPEB. Nesses casos, a espectrometria de massa acoplada à técnica de dissociação induzida por colisão, foi uma ferramenta poderosa para a investigação do processo de fragmentação em fase gasosa, permitindo a caracterização de novos intermediários, bem como a avaliação das energias de ligação envolvidas nos sistemas. Uma correlação linear das energias de ligação e parâmetros eletroquímicos foi demonstrada neste trabalho. Além disso, o comportamento electrocrômico dos clusters de BPEB suportados sobre dióxido de titânio nanocristalino, também foi explorado na elaboração de dispositivos electrocrômicos, com ótimo desempenho em termos de mudanças ópticas, reversibilidade e reprodutibilidade. Outro tipo de sistema foi baseado em complexos de rutênio-bipiridina e BPEB. Esses complexos foram empregados com bons resultados como sensibilizadores em células fotoeletroquímicas baseadas em dióxido de titânio nanocristalino, bem como em dispositivos electrocrômicos de mesma natureza. Finalmente, as características estruturais do BPEB mostraram ser adequadas para exploração do reconhecimento molecular dos complexos na presença de β -ciclodextrina (β -CD). Neste estudo, foram gerados rotaxanos por meio da automontagem coordenativa do complexo binuclear μ -BPEB-bis[pentacianoferrato(II)] na presença de β -CD. Também foi demonstrado por meio de espectros de ¹H-NMR, que a agregação do complexo de BPEB é bastante pronunciada em solução aquosa, sendo porém inibida na presença de β -CD.

Palavras-chave: Química Supramolecular; Nanotecnologia molecular; Complexos Polipiridínicos de Rutênio; Ciclodextrinas; Dispositivos Moleculares;

Abstract

Toma, S. H.; *Supramolecular Chemistry and Nanotechnological Applications of New Polypyridine Ruthenium Complexes*. 2007. 246 f. Thesis (Doctoral) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

The bottom up approach has been applied for the development of new supramolecular systems based on metal complexes connected by the linear, conjugated bridging ligand trans-1,4-bis[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzene (BPEB). The combination of the many selected species led to very interesting compounds, which have been extensively characterized by means of ESI-MS, electronic spectroscopy, ¹H-NMR, cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry. Their molecular films have also been investigated by means of atomic force microscopy. One of such systems was constituted by triangular μ -oxo bridged ruthenium acetate clusters containing BPEB. In particular, mass spectrometry coupled with a collision induced dissociation technique provided a versatile tool for the investigation of their fragmentation process, allowing the characterization of novel intermediates, as well as, the evaluation of the binding energies involved in the systems. A linear correlation of the binding energies and electrochemical parameters has also been demonstrated in this work. In addition, the electrochromic behavior of the cluster-BPEB complexes supported on nanocrystalline titanium dioxide has also been exploited for the design of novel electrochromic devices, exhibiting sharp optical changes, high reversibility and great reproducibility. Another interesting type of system was based on polypyridine ruthenium(II) complexes and BPEB. Such species have been successfully employed as sensitizers in nanocrystalline titanium dioxide photoelectrochemical cells, and in photoelectrochromic devices. Finally, the suitable structural characteristics of BPEB have been explored in molecular recognition processes involving the corresponding complexes in the presence of β -cyclodextrin (β -CD). In this study, rotaxanes have been generated by coordination self-assembly of the binuclear μ -BPEB-bis[pentacyanoferrate(II)] complex and β -CD. It has also been shown that the aggregation of the BPEB complexes, which proceeds to a high extent in aqueous solution, can be inhibited by adding β -CD, as deduced by means of ¹H-NMR spectroscopy.

Keywords: Supramolecular Chemistry; Molecular Nanotechnology; Polypyridine Ruthenium Complexes; Cyclodextrins; Molecular Devices;

Lista de Figuras

- Figura 1: Exemplos de aplicações da nanotecnologia. (A) *Quantum dots* formados por nanopartículas de seleneto e telureto de cádmio (CdSe e CdTe) ; (B) Uma das aplicações de *quantum dots* na medicina como biomarcadores fluorescentes; (C) Revestimento à base de nanopartículas de sílica (SiO₂) e dióxido de titânio (TiO₂) com características super-hidrofilicas, auto-limpantes e anti-embaçante. À esquerda a lâmina de vidro recoberto com as nanopartículas (parte superior não tratada) e à direita, uma lâmina de vidro comum; (D) Lamina de vidro recoberta com nanopartículas de SiO₂ modificadas com silanos, apresentando características super-hidrofóbicas e anti-reflexivas. 17
- Figura 2: Nanotecnologia molecular aplicada ao desenvolvimento de sensores e transdutores, chaveadores, memórias, monitores e dispositivos para conversão de energia, baseado nas características intrínsecas de moléculas ou nanomateriais, tais como condutividade, fotocondutividade, piezoelectricidade, reconhecimento molecular, fotoquímica, polarizabilidade, etc. Adaptado da referência 1. 20
- Figura 3: Alguns blocos de montagem relevantes à nanotecnologia molecular. Os complexos polipiridínicos de rutênio, por exemplo, apresentam importantes características fotoeletroquímicas enquanto que a incorporação de complexos de terpiridínicos e bipiridínicos de platina proporcionam interessantes propriedades fotofísicas aos materiais. 22
- Figura 4: Representação estrutural do cluster [Ru₃O(CH₃COO)₆(L)₃]ⁿ, onde L = ligante, sob três diferentes ângulos. 40
- Figura 5: Oligômeros supramoleculares formados por clusters trinucleares de rutênio. (A) tetrâmero, (B) hexâmero e (C) decâmero (ref. 33). 43
- Figura 6: Diferenças estruturais entre os isômeros 3 e 4-piridil-porfirinas coordenados aos clusters trigonais de rutênio. Em verde e magenta são mostrados os orbitais HOMO (tipicamente centrado no cluster metálico) deslocalizados sobre os anéis piridínicos dos isômeros de porfina (ref. 54). 47
- Figura 7: Espectro ESI-MS do íon monomérico [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂BPEB]⁺. O gráfico interno mostra a expansão do conjunto de picos isotópicos ESI-MS centrados em m/z 1117,0 e o espectro teórico calculado para (C₄₂H₄₄N₄O₁₃Ru₃)⁺ (barras vermelhas) 54
- Figura 8: Espectro ESI-MS do íon dimérico [{Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂}₂BPEB]⁺². O gráfico interno mostra a expansão do conjunto de picos isotópicos ESI-MS centrados em m/z 974,3 e o espectro teórico calculado para (C₆₄H₇₂N₆O₂₆Ru₆)⁺² (barras vermelhas). 54
- Figura 9: Espectro ESI-MS/MS do experimento de CID do íon dimérico centrado em m/z 974. Os valores indicados na figura correspondem às cargas e aos picos isotópicos mais intensos dos fragmentos iônicos. 55
- Figura 10: Esquema ilustrativo dos fragmentos iônicos obtidos pelo experimento CID do íon dimérico centrado em m/z 974. Em vermelho, azul e preto são mostrados a primeira, segunda e terceira etapa de fragmentação, com as respectivas probabilidades estatísticas de dissociação. 55
- Figura 11: Representação da dissociação competitiva dos ligantes no cluster [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(L)]⁺ por CID em fase gasosa. O ligante L denota os ligantes N-heterocíclicos. 57
- Figura 12: Espectros ESI-MS do cluster [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(pz)]PF₆ (a) e ESI-MS/MS após dissociação induzida por colisão com átomos de Ar a 10 eV (b). 59

Figura 13: Correlação linear da energia de afinidade cluster-ligante calculada por PM3(tm) com os valores obtidos pelo CKM para os diferentes clusters.	62
Figura 14: Correlação linear dos potenciais redox $[Ru_3O]^{1+/2+}$ dos diferentes clusters com os valores obtidos pelo CKM.	65
Figura 15: Espectro de 1H -RMN do monômero $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em C^2H_3CN	68
Figura 16: Espectro de 1H -RMN do dímero $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em C^2H_3CN	68
Figura 17: Voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do ligante BPEB em DMF.	72
Figura 18: Espectroeletródica do ligante BPEB livre em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF ₆ , mostrando o primeiro (a) e (c), e segundo (b) e (d) processos de redução em diferentes regiões do espectro UV-visível e infravermelho próximo.	73
Figura 19: Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ (—) e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$ (-----) em DMF.	76
Figura 20: Desconvolução dos espectros eletrônicos dos clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ (a) e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$ (b). As curvas em vermelho representam as somas das curvas gaussianas individuais.	77
Figura 21: Espectroeletródica do complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF ₆ , cujos processos estão representados de (a) - (e).	79
Figura 22: Espectroeletródica do complexo $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$ em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF ₆ , cujos processos estão representados em (a) - (e).	80
Figura 23: Exemplo de um dispositivo electrocrômico baseado no derivado de viologênio (esquerda e direita). Eletrodo de TiO ₂ nanocristalino modificado do dispositivo electrocrômico (centro). Adaptado da referência 141.	85
Figura 24: Representação estrutural do sal N,N'-dimetil-bipiridina em três diferentes estados de oxidação: dicátion (incolor), cátion radicalar (azul) e reduzido (amarelo claro).	85
Figura 25: Princípio de funcionamento de um dispositivo electrocrômico constituído de um semiconductor nanocristalino com uma monocamada cromofórica adsorvida. O potencial redox do electrocromóforo situa-se acima do potencial da borda da banda de condução (V_{cb}) do semiconductor na interface sólido-líquido. Deste modo, os elétrons podem fluir reversivelmente da banda de condução do semiconductor para as moléculas adsorvidas (esquerda). Nessa situação, o semiconductor comporta-se como um condutor de elétrons para as espécies electroativas. A reversibilidade da operação requer que a V_{cb} do óxido seja ajustada para abaixo do potencial de redução da espécie electrocrômica. Dessa forma podem-se aplicar potenciais positivos ao eletrodo electrocrômico revertendo o processo (direita). Adaptado da referência 141.	87
Figura 26: Esquema das partes do dispositivo electrocrômico de TiO ₂ nanocristalino modificado com o cluster trinuclear de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$. (A) e (B) micrografias do filme nanocristalino de TiO ₂ por MEV e AFM.	88
Figura 27: Voltamogramas cíclicos do filme de TiO ₂ modificado com o complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ (-----) e do complexo livre em solução (—), obtidos em DMF $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ Li(CF ₃ SO ₃).	94

Figura 28: Espectroeletróquímica do dispositivo electrocrômico de TiO ₂ nanocristalino modificado com o cluster [Ru ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (py) ₂ BPEB]PF ₆ entre os potenciais 0,5 e -1,0 V.	98
Figura 29: Ciclo cronoamperométrico (gráfico superior) e a respectiva variação da transmitância (gráfico inferior) do dispositivo em 692 nm (-o-) e 920 nm (-□-), entre 0,5 e -1,0 V.	98
Figura 30: Cronoamperometria do dispositivo electrocrômico mostrando a reprodutibilidade das respostas durante os 100 ciclos de potenciais entre 0,5 e -1,0 V, com duração de 5 segundos cada.	99
Figura 31: Fotografias do dispositivo entre os potenciais 0,5 e -1,0 V.	99
Figura 32: Ciclo catalítico proposto para obtenção de H ₂ e O ₂ a partir da água.	102
Figura 33: Espectro experimental e teórico do íon complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)] ⁺ . O padrão isotopomérico calculado pode ser verificado experimentalmente no espectro.	106
Figura 34: Espectro experimental e teórico do íon complexo {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)} ²⁺	106
Figura 35: Espectros MS/MS para os produtos iônicos resultantes da fragmentação CID dos íons [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)] ⁺ (a) e {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)} ²⁺ (b) centrado em m/z 733,3 (Δm/z = 1,0) e 591,2 (Δm/z = 0,5) respectivamente.	107
Figura 36: Espectros de ¹ H-RMN das espécies mono (acima) e dimérica (abaixo) em (C ² H ₃) ₂ CO (10 ⁻² mol.dm ⁻³).	111
Figura 37: Voltamogramas cíclico e de pulso diferencial dos complexos mono (—) e dinuclear (-----) em DMF (0,100 mol dm ⁻³ TBAPF ₆).	115
Figura 38: Espectros UV-visível dos complexos [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ (a) e {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ (b) em acetonitrila. Em vermelho são mostradas as curvas obtidas pela desconvolução dos espectros em gaussianas.	118
Figura 39: Espectroeletróquímica do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ em DMF.	120
Figura 40: Espectroeletróquímica do complexo {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ em DMF.	120
Figura 41: Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula fotoeletróquímica sensibilizada por corante.	123
Figura 42: Comparação entre o espectro da luz solar em AM 1,5 e a lâmpada de xenônio.	130
Figura 43: Alguns tipos de ligação de moléculas sensibilizadoras na superfície do TiO ₂ . (a) silanização, (b) fosfonação e (c) esterificação.	133
Figura 44: Fotografia dos filmes de dióxido de titânio (a) funcionalizados com CMβCD e (b) não funcionalizados, após imersão em uma solução 2 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ do complexo [Fe(Brphtpy) ₂](PF ₆) ₂ em etanol, por 12 horas à temperatura ambiente.	134
Figura 45: Representação estrutural dos complexos [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ , {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ e Na ₆ {[Ru(dcpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}	140
Figura 46: Espectros de ação das células sensibilizadas pelos complexos [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ (-□-), {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ (-▲-), Na ₆ {[Ru(dcpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(-o-), TiO ₂ (—) e do corante N3 (-■-).	142
Figura 47: Espectros eletrônicos dos complexos de rutênio [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ (-----), {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ (- - -), Na ₆ {[Ru(dcpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)} (—).....	142

Figura 48: Representação dos modos de adsorção esperada para os complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (A), $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (B) e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ (C) sobre as partículas de TiO_2	144
Figura 49: Representação das funções de densidade probabilísticas dos níveis HOMO (247) e LUMO (248) para o complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$	147
Figura 50: Curva $I-V$ das células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (\square), $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (Δ), $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ (o) e pelo corante N3 (—). Os símbolos preenchidos correspondem às respectivas curvas $I-V$ obtidas sem irradiação (curvas $I-V$ no escuro).	153
Figura 51: Voltamograma cíclico do filme de TiO_2 nanocristalino modificado com o complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dc bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ acompanhado pela medida simultânea da variação da densidade óptica em 633 nm. No gráfico interno é mostrado o resultado de um experimento similar utilizando o filme de TiO_2 nanocristalino não modificado. As velocidades de varredura foram de 5 mV s^{-1}	156
Figura 52: Representação esquemática da associação da ciclodextrina modificada CD-NA com o corante merocianina, DMC-OH e o efeito antena de transferência de energia.	160
Figura 53: Representações estruturais da molécula hospedeira β -Ciclodextrina (β -CD).	162
Figura 54: Variações nos espectros ^1H -RMN do composto H_2BPEB (esquerda) e da β -CD (direita) em função da razão entre suas concentrações, $[\text{H}_2\text{BPEB}] : [\beta\text{-CD}]$	164
Figura 55: Variações nos espectros ^1H -RMN do composto Met_2BPEB (esquerda) e da β -CD (direita) em função da razão entre suas concentrações, $[\text{Met}_2\text{BPEB}] : [\beta\text{-CD}]$	165
Figura 56: Esquema ilustrativo dos efeitos de blindagem e desblindagem gerado pela circulação de elétrons π deslocalizados, induzida pela aplicação de um campo magnético externo (B_0). As regiões de blindagem e desblindagem se devem à anisotropia diamagnética do campo magnético induzido (B_i) e são representadas na figura pela soma vetorial dos campos.	167
Figura 57: Gráficos de Job para a associação do composto H_2BPEB com β -CD, obtidos a partir dos sinais de ^1H dos núcleos H_3 (à esquerda) e H_5 (à direita).	170
Figura 58: Gráfico de Job para a associação do composto Met_2BPEB com β -CD, obtidos a partir dos sinais de ^1H dos núcleos H_3 (à esquerda) e H_5 (à direita).	170
Figura 59: Gráficos de determinação da constante de inclusão do composto H_2BPEB com β -CD. (a) variação do deslocamento químico dos núcleos de H_3 (\circ) e H_5 (\blacksquare) da β -CD ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) em função da concentração do composto hóspede H_2BPEB . (b) Linearização pelo método de Scatchard. As linhas vermelhas representam os ajustes das medidas experimentais.	174
Figura 60: Gráficos de determinação da constante de inclusão do composto Met_2BPEB com β -CD. (a) variação do deslocamento químico dos núcleos de H_3 (\circ) e H_5 (\blacksquare) da β -CD ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) em função da concentração do composto hóspede Met_2BPEB . (b) Linearização pelo método de Scatchard. As linhas vermelhas representam os ajustes das medidas experimentais.	174
Figura 61: (a) Representação ilustrativa do chaveador molecular baseado na espécie rotaxano, com o rearranjo da espécie hospedeira em função dos estados de oxidação do composto incluído. (b) Representação do rotaxano com os grupos de reconhecimento molecular tetratiofulvaleno (verde) e dioxinaftaleno (vermelho). (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um circuito em 1D (uma dimensão) do dispositivo sobre silício. Cada junção corresponde a uma área de $0,007 \mu\text{m}^2$ e contém aproximadamente 5000 moléculas do rotaxano. Adaptado da referência 256.	181

Figura 62: Três métodos para a obtenção de um rotaxano: (a) <i>Clipping</i> , (b) <i>Threading</i> e (c) <i>Slippage</i>	182
Figura 63: Espectros de ¹ H-RMN do complexo dimérico {[Fe(CN) ₅] ₂ BPEB} ⁶⁻ em diferentes momentos após a adição de dois equivalentes de β-CD.....	184
Figura 64: Representação do mecanismo de automontagem coordenativa do rotaxano {[Fe(CN) ₅] ₂ BPEB.β-CD} ⁶⁻	184
Figura 65: Representação dos efeitos anisotrópicos de circulação diamagnética causado pelo ligante CN sobre os núcleos de hidrogênio α.....	188
Figura 66: Espectro eletrônico do complexo dimérico de ferro {[Fe(CN) ₅] ₂ BPEB} ⁶⁻ na ausência (—) e presença (- - -) de β-CD.....	192
Figura 67: Representação das transições de transferências de carga metal-ligante para o composto {[Fe(CN) ₅] ₂ BPEB} ⁶⁻ em três diferentes situações: (A) sem efeito de solvatação, (B) solvatação preferencial dos grupos cianetos por solventes de elevado AN e (C) efeito da inclusão do ligante BPEB pela β-CD. .	193
Figura 68: Gráficos utilizados para a determinação da constante de inclusão do complexo {[Fe(CN) ₅] ₂ (BPEB.β-CD)} ⁶⁻ . (a) Variação da absorbância medida em 420 nm em função da concentração de β-CD. (b) Linearização pelo método de Scatchard. As linhas vermelhas representam os ajustes das curvas.....	196
Figura 69: Representações ilustrativas do filme de H ₂ TPyPzTRu/CuTSPc (A) e (B). O esquema representado em (C) mostra os mecanismos de condução eletrônica: 1) transferência eletrônica entre os complexos de rutênio terminais e o anel porfirazínico, 2) percolação via mecanismo redox entre os sítios metálicos (<i>hopping</i>) e 3) condução eletrônica através dos sistemas π da porfirazina e ftalocianina.	198
Figura 70: Espectros de ¹ H-RMN do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]Cl (10 ⁻² mol dm ⁻³) em diferentes solventes a 25 °C: acetona(<i>d</i> ₆), dimetilsulfóxido(<i>d</i> ₆) e água (nesta ordem, de baixo para cima).	200
Figura 71: Espectros de ¹ H-RMN do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]Cl (10 ⁻² mol dm ⁻³) em ² H ₂ O a diferentes temperaturas.	201
Figura 72: Espectros de ¹ H-RMN do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]Cl em diferentes razões de concentração com β-CD, em ² H ₂ O a 25°C.....	203
Figura 73: Gráfico do método da variação contínua (Gráfico de Job) para o complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB.β-CD)] ⁺ . H ₃ e H ₅ correspondem aos núcleos de hidrogênio internos da β-CD.....	204
Figura 74: Espectro eletrônico mostrando o efeito da adição de β-CD ao complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)] ⁺ em meio aquoso, força iônica 0,1 mol dm ⁻³ NaCl a 25 °C. A concentração do complexo foi mantida constante em 3,12 x 10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ e a de β-CD variada na faixa de (0,28 - 2,42) x 10 ⁻³ mol dm ⁻³	206
Figura 75: (a) Gráfico da variação da absorbância a 400 nm em função da concentração de β-CD e (b) gráfico x – recíproco (Scatchard) do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)] ⁺ com β-CD em meio aquoso, força iônica 0,1 mol dm ⁻³ NaCl e temperatura de 25 °C. A concentração do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)] ⁺ foi mantida constante em 3,12 x 10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ e a de β-CD variada na faixa de (0,28 - 2,42) x 10 ⁻³ mol dm ⁻³	206
Figura 76: Correlação NOESY do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB.β-CD)] ⁺ a 25 °C em ² H ₂ O.	209
Figura 77: Imagens AFM do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ . Topografia (a) e fase (b).....	211
Figura 78: Imagens AFM do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB.β-CD)]PF ₆ . Topografia (a) e fase (b).....	211
Figura 79: Imagens AFM do complexo {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂ . Topografia (a) e fase (b).....	212
Figura 80: Imagens AFM da β-CD. Topografia (a) e fase (b).....	212

Lista de Tabelas

Tabela 1: Abundâncias absolutas (A_L e A_{py}) e relativas ($1/2A_L/A_{py}$) dos fragmentos iônicos formados pela análise CID dos complexos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(L)]^+$ e os valores de afinidade cluster-ligante calculados por PM3(tm).....	60
Tabela 2: Valores das afinidades cluster-ligante para a série de ligantes N-heterocíclicos no complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(L)]^+$ medidos pelo CKM e T_{eff} 448 K.....	66
Tabela 3. Valores dos deslocamentos químicos dos complexos monomérico e dimérico, $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$, e dos ligantes livres BPEB, piridina e acetato obtidos em soluções de C^2H_3CN ou C^2HCl_3	69
Tabela 4: Coleção dos dados de espectroscopia eletrônica e eletroquímica para o BPEB livre, e para os clusters $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$	76
Tabela 5: 1H -RMN Deslocamentos químicos dos complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$ e $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$ em (ppm) em $(C^2H_3)_2CO$	113
Tabela 6: Deslocamentos químicos de ^{13}C (ppm) para os complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$ e $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$ em $(C^2H_3)_2CO$	114
Tabela 7: Valores dos potenciais $E_{1/2}$ para os compostos em DMF 0,1 mol dm^{-3} TBAPF ₆	116
Tabela 8: Dados de espectroscopia eletrônica para os ligantes livres 2,2'-bpy e BPEB, e para os complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$ e $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$	118
Tabela 9: Ordem de energia para os orbitais moleculares e a participação (em %) correspondente dos principais orbitais moleculares de fronteira que compõem o complexo $\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}^{6-}$	146
Tabela 10: Cálculo teórico das transições eletrônicas no visível para o complexo binuclear $\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}^{6-}$ e suas correspondentes atribuições.....	148
Tabela 11: Parâmetros de eficiência obtidos a partir das curvas $I-V$ de células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos complexos de rutênio $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$, $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$, $Na_6\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}$ e o corante N3.....	153
Tabela 12: Constantes de inclusão e deslocamentos químicos limites dos compostos H_2BPEB e Met_2BPEB com β -CD, determinados por espectroscopia 1H -RMN através dos métodos de ajuste não linear e de Scatchard.....	175
Tabela 13: Constantes de inclusão e deslocamentos químicos limites de alguns ligantes N-heterocíclicos com β -CD determinados por espectroscopia 1H -RMN ou UV-visível.....	177
Tabela 14: Bandas de transição MLCT para os complexos $[Fe(CN)_5(L)Fe(CN)_5]^{6-}$ (L = N-heterocíclicos) e as variações da energia correspondentes após inclusão com β -CD.....	193
Tabela 15: Constantes de inclusão de alguns complexos $[Fe(CN)_5(L.\beta-CD)Fe(CN)_5]^{6-}$ (L = N-heterocíclicos) determinados por espectroscopia eletrônica.....	197

Sumário

RESUMO.....	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS	11
I. APRESENTAÇÃO	16
<i>1. Introdução</i>	<i>16</i>
1.1. Nanotecnologia	16
1.2. Química supramolecular e automontagem.....	18
1.3. Alguns blocos de montagem de interesse	21
<i>1.3.1. Os ligantes polivinilpiridínicos.....</i>	<i>23</i>
II. OBJETIVOS	25
III. PARTE EXPERIMENTAL	27
<i>1. Sínteses</i>	<i>27</i>
1.1. Síntese do ligante trans-1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]-benzeno (BPEB)	27
1.2. Síntese do composto [Met ₂ BPEB](Cl) ₂ .2H ₂ O	28
1.3. Síntese do complexo [Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ (BPEB)]PF ₆ .2H ₂ O.....	29
1.4. Síntese do complexo [{Ru ₃ O(Ac) ₆ (py) ₂ } ₂ BPEB](PF ₆) ₂	30
1.5. Síntese do complexo [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆	31
1.6. Síntese do complexo {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ BPEB}(PF ₆) ₂	32
1.7. Síntese do complexo {[Ru(H ₂ dcbpy) ₂ Cl] ₂ BPEB}Cl ₂	33
1.8. Síntese do complexo Na ₆ {[Ru(dcbpy) ₂ Cl] ₂ BPEB}	34
1.9. Síntese do complexo {[Fe(CN) ₅] ₂ BPEB} ⁶⁻	35
<i>2. Materiais e métodos</i>	<i>36</i>
2.1. Reagentes	36
2.2. Medidas experimentais.....	36

IV. OS CLUSTERS TRINUCLEARES DE ACETATO DE RUTÊNIO.....40

1. Introdução	40
2. Resultados e discussão	49
2.1. Espectrometria de massa	49
2.1.1. ESI-MS dos clusters trinucleares de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]^+$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}^{2+}$	52
2.1.2. CID em experimentos ESI-MS/MS dos clusters trinucleares de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]^+$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}^{2+}$	56
2.2. Ressonância magnética nuclear	66
2.2.1. Espectroscopia 1H -RMN dos clusters trinucleares de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$	67
2.3. Espectroscopia eletrônica, eletroquímica e espectroeletroquímica	71
2.3.1. Espectroscopia eletrônica e eletroquímica do ligante BPEB livre	72
2.3.2. Espectroscopia eletrônica e eletroquímica dos clusters trinucleares de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}(PF_6)_2$	74
3. Dispositivos electrocrômicos	82
3.1. Introdução	82
3.2. Parte experimental	89
3.2.1. Preparação dos filmes de TiO_2	89
3.2.2. Sensibilização dos filmes de TiO_2 com os complexos de rutênio	90
3.2.4. Montagem dos dispositivos	90
3.2.5. Caracterização dos dispositivos	91
3.3. Caracterização dos dispositivos electrocrômicos	92
3.3.1. Voltamogramas dos filmes de TiO_2 modificados com o cluster trinuclear de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$	93
3.3.2. Comportamento espectroeletroquímico e cronoamperométrico de dispositivos electrocrômicos de TiO_2 nanocristalino modificados com o cluster trinuclear de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$	95

V. COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE RUTÊNIO.....101

1. Introdução	101
2. Resultados e discussão	105
2.1. Caracterização estrutural dos complexos por espectrometria de massa	105
2.2. Ressonância magnética nuclear	109

2.3. Medidas eletroquímicas	115
2.4. Espectroscopia eletrônica e eletroquímica dos complexos [Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)]PF ₆ e {[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂	117
3. Células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes	121
3.1. Introdução	121
3.2. Medidas da performance dos dispositivos solares	125
3.3. Outros compostos sensibilizadores	130
3.4. Parte experimental.....	135
3.4.1. Preparação dos filmes de TiO ₂	135
3.4.2. Sensibilização dos filmes de TiO ₂ com os complexos de rutênio.....	135
3.4.3. Preparação do contra-eletrodo	135
3.4.4. Preparação do eletrólito líquido	136
3.4.5. Montagem dos dispositivos.....	136
3.4.6. Caracterização das células.....	137
3.4.7. Medidas eletrocromáticas.....	137
3.4.8. Cálculos teóricos	138
3.5. Caracterização das células solares	139
3.5.1. Espectros de ação	139
3.5.2. Curvas I-V.....	148
3.6. Comportamento eletrocromático do filme de TiO ₂ modificado com o complexo Na ₆ {[Ru(dcbpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}	155
3.6.1. Caracterização das propriedades eletrocromáticas do filme de TiO ₂ modificado com o complexo Na ₆ {[Ru(dcbpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}.....	155

VI. COMPOSTOS DE INCLUSÃO COM β-CICLODEXTRINAS..... 159

1. Introdução	159
2. Resultados e discussão	163
2.1. Caracterização dos compostos de inclusão derivados do ligante BPEB por espectroscopia ¹ H-RMN.....	163
2.2. Determinação da estequiometria de inclusão dos compostos H ₂ BPEB e Met ₂ BPEB com β-CD	168
2.3. Determinação das constantes de inclusão dos compostos H ₂ BPEB.β-CD e Met ₂ BPEB.β-CD	170

3. Estudo da formação do composto de inclusão $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB.\beta\text{-CD}\}^{6-}$ pelo método da automontagem.....	179
3.1. Espectroscopia ^1H -RMN do complexo $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$	185
3.2. Espectroscopia eletrônica do complexo $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$	190
3.3. Determinação das constantes de inclusão do complexo dimérico $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB.\beta\text{-CD}\}^{6-}$	194
4. Estudos de equilíbrios de associação em solução: agregação versus inclusão.....	198
4.1. Determinação da estequiometria e constante de inclusão do complexo mononuclear $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]Cl$	203
4.2. Análise estrutural do complexo de inclusão $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB.\beta\text{-CD})]^+$ por espectroscopia de RMN.....	207
4.3. Estudo da agregação versus inclusão em filmes por AFM.....	210
VII. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	213
VIII. REFERÊNCIAS.....	217
APÊNDICE 1.....	227
APÊNDICE 2.....	231
APÊNDICE 3.....	237
APÊNDICE 4.....	241
APÊNDICE 5.....	244

I. Apresentação

1. Introdução

1.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia lida com parte de uma ciência emergente interessada em objetos, materiais ou estruturas que se encontram em uma escala de tamanho intermediária às moléculas e macromoléculas, e às menores estruturas fabricadas pelas técnicas atuais de fotolitografia. Ou seja, é restrita a sistemas com dimensões que se estendem de alguns nanômetros até uma centena deles. Porém, muito além da questão dimensional, a nanotecnologia representa uma revolução no modo de se projetar e desenvolver novos materiais, baseado nos efeitos intrínsecos e propriedades dos materiais quando são organizados ou divididos nanometricamente.¹ Nesta escala, podem surgir novas características ou propriedades físico-químicas que antes estavam ausentes nos materiais macroscópicos, originando novas aplicações ou agregando-lhes diferentes funções. Por exemplo, em decorrência do tamanho, fenômenos quânticos e outros efeitos relacionados às características ondulatórias das partículas passam a representar um papel importante nestes novos materiais, mesmo a temperaturas próximas da ambiente, como ocorrem em alguns semicondutores nanoparticulados chamados genericamente de *quantum dots*.^{2,3,4,5,6} Um outro ponto importante ainda relacionado à questão da escala de tamanho é que nanopartículas ou nanomateriais podem ser incorporados vantajosamente a líquidos ou sólidos sem

Entre as vantagens associadas à estrutura nanométrica está o enorme ganho superficial de área quando estes estão nanometricamente divididos. Um exemplo característico da importância do ganho superficial de área, também explorado nesta tese, é o caso dos dispositivos fotoeletroquímicos sensibilizados por corante para conversão de luz em energia elétrica. Nestes dispositivos o material constituinte do fotoanodo é um semicondutor nanoparticulado de dióxido de titânio, cujo sucesso na eficiência é indiscutivelmente atribuído ao aumento da área superficial ativa, ao redor de 1000 vezes em relação aos eletrodos comuns de TiO_2 cristalinos. Além do fator geométrico e superficial, a dimensão nanocrystalina do semicondutor promove um aumento nos sítios de adsorção química do cromóforo sensibilizante, permitindo uma maior concentração de espécies fotoativas. As questões específicas associadas a estes dispositivos serão retomadas mais adiante transcorrer desta tese, principalmente no capítulo dos complexos polipiridínicos de rutênio.

1.2. Química supramolecular e automontagem

A idéia de se organizar e estruturar materiais na escala nanométrica, contudo, não é uma tarefa simples e trivial. No campo da eletrônica enormes avanços foram dados no final do último século, com as técnicas de microfabricação e fotolitografia utilizados para a construção de dispositivos com dimensões sub-micrométricas. Porém, a miniaturização dos dispositivos para a escala nanométria ainda esbarra nos limites intrínsecos das técnicas convencionais, além de tornar-se um desafio às questões da dissipação de calor e distribuição de energia oriundas na aproximação à nanoescala. Atualmente, existem poderosos microscópios e manipuladores capazes de movimentar e organizar nanopartículas e nanotubos de carbonos sobre superfícies, porém além de custosa, está restrita a diminutas áreas

superficiais. Surge, naturalmente, a questão: Como manipular, organizar ou desenvolver materiais e estruturas em dimensões nanométricas?

Uma das respostas vem sendo dada pela abordagem conhecida como *bottom-up*, ou de baixo para cima, que tem como principal objetivo projetar e desenvolver nanoestruturas e nanomateriais a partir do controle e auto-organização de moléculas. Esta abordagem, também conhecida como nanotecnologia molecular, utiliza como uma das principais ferramentas o conhecimento na automontagem de estruturas adquirido pela química supramolecular.

A química supramolecular é a química das interações moleculares, da auto-organização e do reconhecimento molecular. Conceituada por J-M. Lehn^{13,14} como a “química além da molécula”, esta área baseia-se no entendimento das interações e afinidades específicas entre moléculas que originam sistemas ou estruturas de maior complexidade, cada molécula agindo sinergisticamente uma com as outras, contemplando um propósito bem definido. Suas idéias são inspiradas na organização, reatividade e seletividade dos processos e reações que ocorrem em nível supra molecular na natureza, em especial os seres vivos, porém podem ser prontamente transpostas a química de coordenação e as interações de mesma natureza que ocorrem entre os íons metálicos e seus ligantes. De fato, como o próprio idealizador J-M. Lehn reconheceu, a química supramolecular é, em certo sentido, a generalização da química de coordenação.¹⁴

Neste sentido, os complexos metálicos exibem características similares de auto-organização, reatividade e seletividade encontradas em sistemas biológicos, possibilitando a exploração das propriedades de transdução de estímulo químicos, eletrônicos, ou fotônicos. A exploração da química destes sistemas pode ser projetada e desenvolvida pela escolha dos complexos ou blocos de montagem, cada qual com suas propriedades, de modo a obter um material com as características projetadas.

Os blocos de montagem utilizados pela nanotecnologia molecular para a elaboração de dispositivos são espécies químicas adequadas, capazes de exercer as mais diversas funções desde estruturais, orientacionais ou organizacionais até funções mais específicas como eletro-, foto- e piezo-atividade, ou sítios de reconhecimento molecular para alguma espécie de interesse. Na Figura 2 é apresentado um esquema de algumas aplicações possíveis empregando os blocos de montagem e a nanotecnologia molecular.

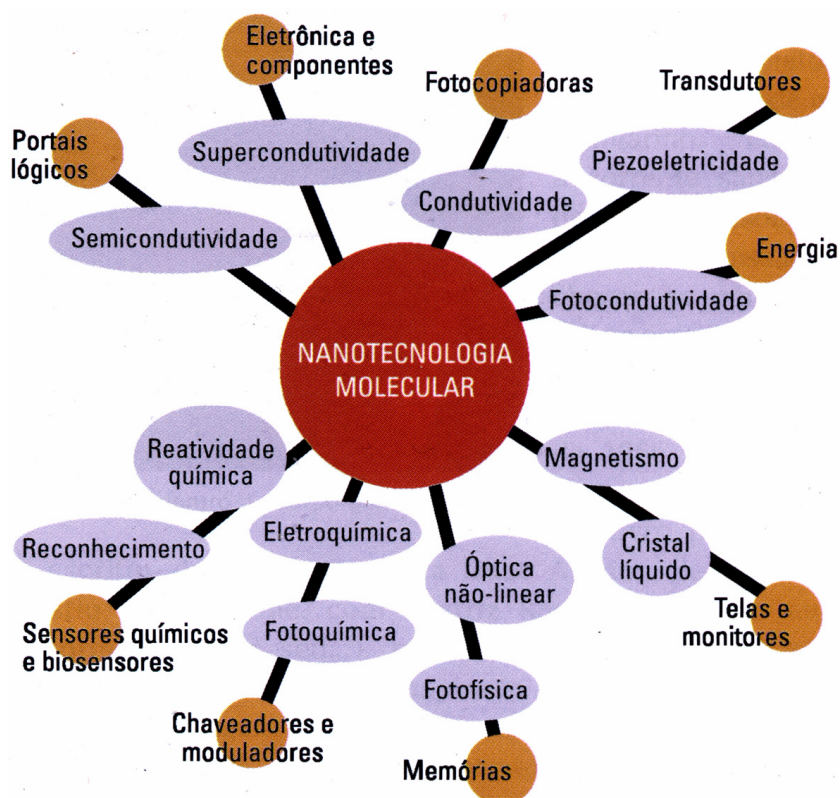


Figura 2: Nanotecnologia molecular aplicada ao desenvolvimento de sensores e transdutores, chaveadores, memórias, monitores e dispositivos para conversão de energia, baseado nas características intrínsecas de moléculas ou nanomateriais, tais como condutividade, fotocondutividade, piezoelétricidade, reconhecimento molecular, fotoquímica, polarizabilidade, etc. Adaptado da referência 1.

1.3. Alguns blocos de montagem de interesse

As aplicações e comportamentos dos nanomateriais podem estar diretamente relacionados às características e a sinergia obtida entre os blocos de montagem que os compõem. O Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da Universidade de São Paulo vem, há mais de duas décadas, preparando e estudando as propriedades e aplicações de blocos de montagem de interesse a nanotecnologia molecular (Figura 3).

Um dos primeiros compostos estudados foi complexo de rutênio(II) tris-bipirazina associado a outros blocos de montagem como os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$,¹⁵ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$,^{16,17} $[\text{Ru}(\text{EDTA})]^{2-}$ ¹⁸ ou pentacianoferrato e rutênio bipyridinas.¹⁹ Neste caso em particular, o interesse maior está nas propriedades fotocatalíticas deste complexo na decomposição da água em H_2 e O_2 . Da mesma forma que ocorrem nos complexos polipiridínicos de rutênio, a fotoexcitação conduz a um estado de transferência de carga com tempo de vida relativamente longo, representado formalmente pelo íon metálico no estado III e a bipirazina radicalar. A presença de íons metálicos periféricos com níveis doadores e aceitadores acessíveis pode levar a um processo de transferência de elétrons intramolecular suprimindo a emissão do estado excitado por via catalítica, oxidativa ou redutiva. Ou ainda, o acomplamento deste processo em nível de eletrodos poderia evitar a recombinação das cargas no processo fotoquímico permitindo o aproveitamento da energia, convertendo-a em fotocorrente. A extensão destes sistemas levou a combinação de diferentes complexos metálicos com outros blocos de montagem de interesse como porfirinas e porfirazinas,²⁰ sendo uma das motivações desta tese a combinação das propriedades de separação carga fotoinduzida dos complexos polipiridínicos de rutênio com o ligante BPEB, acoplado a eletrodos de nanocristalinos de

TiO₂. Uma introdução mais específica abordando este tema está convenientemente descrita no capítulo dos complexos polipiridínicos de rutênio.

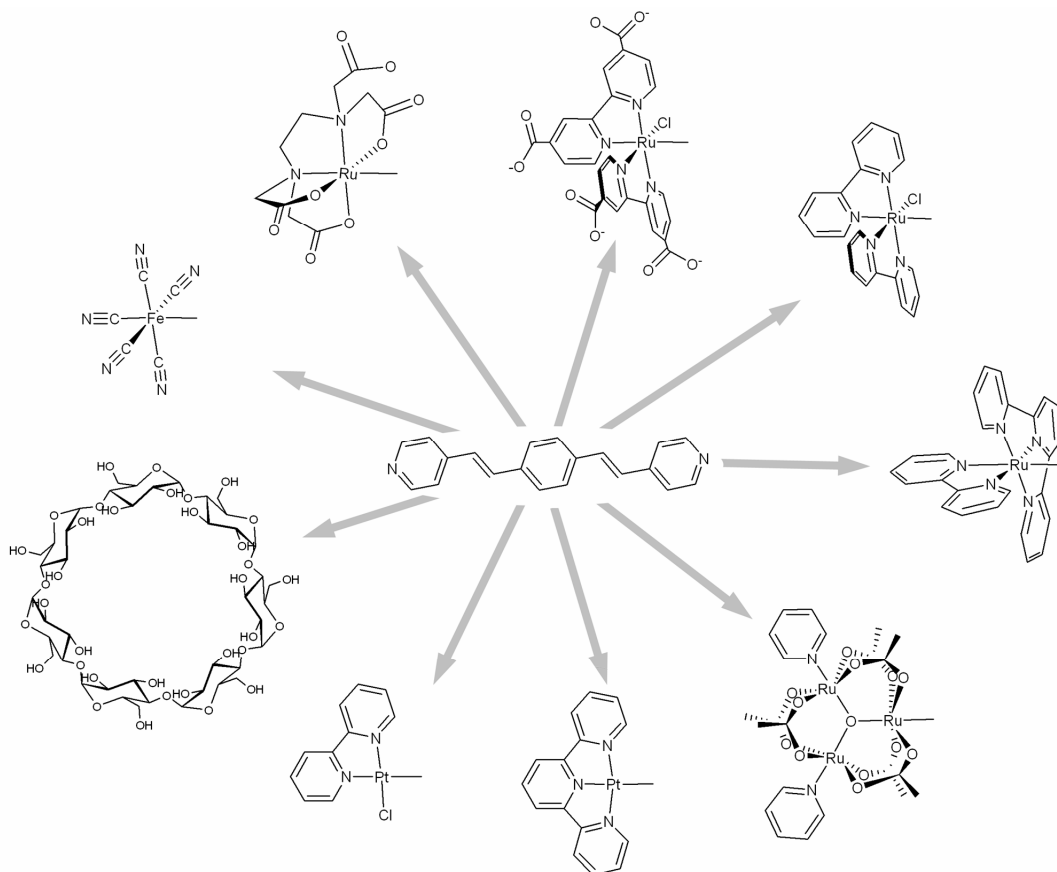


Figura 3: Alguns blocos de montagem relevantes à nanotecnologia molecular. Os complexos polipiridínicos de rutênio, por exemplo, apresentam importantes características fotoeletroquímicas enquanto que a incorporação de complexos de terpiridínicos e bipyridínicos de platina proporcionam interessantes propriedades fotofísicas aos materiais.

Embora a combinação dos diferentes complexos metálicos tenha resultado em sistemas cooperativos reconhecidamente interessantes, a utilização dos clusters trinucleares de acetato de rutênio como blocos de montagem unidos por ligantes de pontes torna o planejamento e desenvolvimento em nanotecnologia molecular uma área praticamente ilimitada. A reunião de características estruturais, multieletrônicas, catalíticas,

eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoquímicas fazem desta classe de compostos espécies únicas, sendo ainda moduláveis e totalmente dependentes dos cinco possíveis estados redox acessíveis. No capítulo seguinte, as características e propriedades dos clusters de rutênio serão novamente abordadas e discutidas com maior profundidade.

1.3.1. Os ligantes polivinilpiridínicos

O foco de interesse a esta tese é a utilização do ligante *trans*-1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]-benzeno (BPEB) como bloco de montagem de complexos supramoleculares, explorando possíveis aplicações em nanotecnologia molecular. O BPEB é um composto de particular interesse nesta área, pois apresenta uma série de características reunidas que podem ser exploradas na elaboração de sistemas supramoleculares. Estruturalmente, o BPEB é um composto planar formado por três anéis (2 piridínicos e 1 benzênico) unidos por duas pontes etilênicas. Em função da conjugação de ligações insaturadas e planaridade, o ligante apresenta níveis energéticos com fortes deslocalizações eletrônicas permitindo o seu uso como fios moleculares ou conectores-ponte entre centros eletrônicos apropriados. Desta forma, as características estruturais e eletrônicas permitem um forte acoplamento entre as unidades metálicas coordenadas, possibilitando a ocorrência de fenômenos de intervalência metal-metal.^{21,22,23}

Ainda do ponto de vista eletrônico, o BPEB apresenta um rico comportamento fotoativo, com ligações capazes de sofrer isomerização *cis/trans* mediado por luz de comprimento de onda adequado. A mudança na configuração espacial em *trans* (planar) para *cis* (fora do plano) resulta na modificação estrutural do ligante e conseqüentemente, na alteração das propriedades eletrônicas ou de comunicação entre os complexos metálicos em

ponte. Neste aspecto, existe um grande interesse por estes compostos na área de chaveadores moleculares estimulados por luz.

Além da fotoisomerização, o ligante pode ser excitado com luz e decair a níveis excitados emissores, com rendimentos quânticos de fluorescência entre 0,2 – 0,4 dependendo do solvente utilizado. Tais estados também podem ser alcançados através de excitação elétrica, possibilitando seu uso direto em diodos emissores de luz (LEDs).²⁴

O ligante também apresenta atividade eletroquímica com dois estados de oxidação característicos, $\text{BPEB}^{0/\bullet}$ e $\text{BPEB}^{\bullet/2-}$. Em analogia a outros compostos viologênicos, o BPEB apresenta o primeiro estado de redução radicalar com uma intensa modificação em suas características crômicas, passando de amarelo claro para azul intenso. Esta característica pode ser convenientemente explorada no desenvolvimento de materiais e dispositivos eletrocromicos ou filtro ópticos.

Finalmente, a estrutura linear e apolar do ligante pode ser explorada através de interações de natureza supramoleculares tais como o reconhecimento molecular via interações do tipo hóspede-hospedeiro com ciclodextrinas ou interações hidrofóbicas como empilhamentos π - π . Assim, o interesse por esse tipo de ligante encontra-se além de seu uso como conectores de sítios metálicos, passando a integrar-se como uma peça importante na modulação das propriedades dos complexos e seus derivados supramoleculares.

II. Objetivos

Nesta tese, visando contribuir para o desenvolvimento da química e nanotecnologia molecular, nosso objetivo foi centrado na síntese, caracterização, estudos e aplicações dos complexos e sistemas supramoleculares formados a partir da associação do ligante BPEB com espécies metálicas de interesse, como os clusters trinucleares de rutênio, complexos polipiridínicos de rutênio, pentacianoferratos e ciclodextrinas. Para facilitar a compreensão, os trabalhos foram divididos em três capítulos.

No capítulo dos clusters trinucleares de rutênio, o destaque principal são os efeitos da deslocalização eletrônica destas espécies sobre o ligante BPEB, especialmente no caso do composto dimérico, onde este ligante encontra em ponte entre as unidades metálicas. Contudo, a principal motivação nestes complexos foi a exploração das características supramoleculares oriundas do sistema, em especial suas propriedades electrocrômicas, eletroquímicas e estruturais. Diante dos resultados promissores obtidos no decorrer dos trabalhos com esse sistema, surgiu, naturalmente, o interesse em explorar as características electrocrômicas do cluster monomérico em dispositivos, e desta forma, desenvolver sistemas baseados na modificação de filmes nanocristalinos de TiO_2 .

Paralelamente ao estudo dos clusters, diante do interesse crescente do grupo por sistemas de conversão de luz em energia, passamos a explorar as propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos complexos de rutênio derivado do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]$ com os novos ligantes ancilares. Assim sendo, um dos objetivos foi voltado para a síntese de compostos que combinassem as propriedades fotofísicas intrínsecas do BPEB com as propriedades eletrônicas dos complexos polipiridínicos de rutênio. Mais uma vez, procurou-se

compreender o papel da deslocalização eletrônica do ligante BPEB quando conectado em ponte a dois complexos metálicos, ou ainda entre um desses complexos e o eletrodo.

Finalmente, em função das características estruturais e hidrofóbicas do próprio ligante, buscou-se explorar os efeitos de interação intermoleculares, seja livre ou na forma de complexos metálicos, com ciclodextrinas. Desta forma, foi investigada as associações hóspede-hospedeiro entre os derivados do ligante BPEB com β -ciclodextrinas em solução, através de técnicas espectroscópicas (eletrônico e ressonância magnética nuclear).

III. Parte Experimental

1. Sínteses

1.1. Síntese do ligante trans-1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]-benzeno (BPEB)

A síntese do ligante BPEB é baseada no método de Heck,²⁵ descrita por Amoroso *et al.*²² Em uma ampola de vidro de 25 cm³ reagiram-se 1,88 g (8,9 mmol) de 1,4-bisbromobenzeno com 2,2 cm³ (20 mmol) de 4-vinilpiridina e 6 cm³ de trietilamina contendo 36 mg de Pd(CH₃COO)₂ (0,16 mmol - c.a. de 10 mol % para cada bromo aromático) e 84 mg de trifetilfosfina (0,32 mmol). Após a adição dos reagentes a ampola de vidro foi selada sob atmosfera de argônio e o meio reacional foi mantido a 100°C por três dias, resultando em um resíduo sólido marrom, levemente esverdeado. O sólido foi dissolvido em 200 cm³ de CH₂Cl₂ e lavado três vezes com porções de 150 cm³ água desionizada (18,2 MΩ cm – 25°C). A solução resultante foi evaporada até a secura e o produto foi recristalizado a partir de uma mistura de etanol/água. Rendimento: 80%.

Resultado da análise elementar: C 83,47 %, H 5,82 %, N 9,76 %. Calculado para C₂₀H₁₆N₂ (M = 284,36 g mol⁻¹): C 84,48 %; H 5,67 %; N 9,85 %. Íon molecular observado por ESI-MS: m/z 285,12; Δ(m/z): 1,0. Valor calculado para [(C₂₀H₁₆N₂) + H]⁺: m/z 285,14; Δ(m/z): 1,0.

1.2. Síntese do composto $[Met_2BPEB](Cl)_2 \cdot 2H_2O$

Em um balão de 250 cm³ foram solubilizados 284,4 mg (1,0 mmols) do ligante BPEB em 10 cm³ de CH₃OH aquecidos a ~60°C. Adicionou-se 3,73 g (20 mmols) de metilparatoluenosulfonato de metila (tosilato de metila) dissolvidos em 10 cm³ de CH₃OH e aqueceu-se o meio reacional em refluxo por aproximadamente 30 minutos. Ao término do refluxo, removeu-se o solvente com auxílio de um evaporador rotatório e o sólido foi recristalizado em uma mistura acetona/água. Os cristais alaranjados formados foram coletados por filtração a vácuo, lavados com água pura, acetona e éter etílico, e secos em dessecador contendo P₂O₅. Rendimento: 76%.

Resultado da análise elementar: C 65,24 %; H 5,55 %; N 4,45 %. Calculado para C₃₆H₃₆N₂O₆S₂ (M = 658,22 g mol⁻¹): C 65,83 %; H 5,52 %; N 4,27 %. Íon molecular observado por ESI-MS: m/z 157,2; Δ(m/z): 0,5. Valor calculado para (C₂₂H₂₂N₂)⁺²: m/z 157,08; Δ(m/z): 0,5. ¹H-RMN (300 MHz) referenciados ao tetrametilsilano (δH_{TMS} = 0 ppm): tosilato: δH_{metila} = 2,39 ppm, simpleto, (6H); δH_{anel} = 7,35 ppm, duplete, J = 8,4 Hz, (4H); δH_{fenil} = 7,68 ppm, duplete, J = 8,1 Hz, (4H); BPEB: δH_{metila} = 4,28 ppm, simpleto, (6H); δH_{α-py} = 8,58 ppm, duplete, J = 6,9 Hz, (4H); δH_{β-py} = 8,05 ppm, duplete, J = 6,9 Hz, (4H); δH_{etenil} = 7,80 ppm, duplete, J = 16,2 Hz, (2H); δH_{etenil} = 7,40 ppm, duplete, J = 16,8 Hz, (2H); δH_{fenil} = 7,79 ppm, simpleto, (4H).

De modo a tornar o composto BPEB metilado mais solúvel em água os contraíons tosilatos (TOS⁻) foram substituídos pelos ânions cloretos (Cl⁻) pela solubilização de 200 mg (0,30 mmol) do composto $[Met_2BPEB](TOS)_2$ em um volume mínimo de acetona, seguido pelo seu gotejamento em 50 cm³ de uma solução saturada de LiCl, também em acetona. Após um período de 12 horas sob refrigeração a aproximadamente 5 °C, o precipitado amarelado formado foi removido sob filtração a pressão reduzida, lavado com

acetona e éter etílico gelados e seco em dessecador sob vácuo, na presença de P_2O_5 , até peso constante. Rendimento: 84%. Resultado da análise elementar: C 63,01%; H 6,56; N 6,82. Calculado para $C_{22}H_{22}N_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = 420,14 \text{ g mol}^{-1}$): C 62,84%; H 6,24%; N 6,67%. Íon molecular observado por ESI-MS: m/z 157,2; $\Delta(m/z)$: 0,5. Valor calculado para $(C_{22}H_{22}N_2)^{+2}$: m/z 157,08; $\Delta(m/z)$: 0,5.

1.3. Síntese do complexo $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(BPEB)]PF_6 \cdot 2H_2O$

O complexo $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(BPEB)]PF_6$ foi preparado pela reação de 132 mg (0,13 mmol) do cluster assimétrico $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(CH_3OH)]PF_6$,^{*26} previamente dissolvidos em 20 cm^3 de uma solução 3:1 CH_3OH / CH_2Cl_2 (v/v), com 370 mg (1,31 mmol) do ligante BPEB dissolvidos em 60 cm^3 de CH_2Cl_2 . A solução foi mantida sob agitação durante 2 dias em um béquer, parcialmente coberto com um vidro de relógio, à temperatura ambiente e sob abrigo da luz. A evaporação gradual dos solventes foi compensada pela adição de CH_2Cl_2 , assim que o volume da mistura reacional tornava-se inferior a aproximadamente 10 cm^3 , até a reobtenção de uma nova solução. Após a evaporação total do solvente ao final do segundo dia, o sólido foi ressuspendido em 100 cm^3 de CH_3OH seguido pela sua adição a 100 cm^3 de uma solução metanólica contendo 1,63g hexafluorofostato de amônio (NH_4PF_6). A mistura foi mantida sob refrigeração ($\sim 5^\circ C$) por 12 horas levando à decantação de um sólido verde escuro que foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água, etanol e éter etílico gelados. O sólido foi solubilizado em um volume mínimo de CH_2Cl_2 e aplicado a uma coluna cromatográfica de alumina neutra (20 x 1,5 cm). O

* O cluster assimétrico $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(CH_3OH)]PF_6$ foi preparado segundo os procedimentos descritos por Alexiou, A. D. P. em sua tese de doutorado. Vide referência 26.

complexo monomérico foi eluído como uma fração verde escura em fase móvel na proporção 20:80 CH₂Cl₂/CH₃CN. O solvente foi removido por evaporação em evaporador rotatório, e o sólido seco sob vácuo até peso constante em dessecador na presença de P₂O₅. Rendimento: 68%.

Resultado da análise elementar: C 38,91 %; H 4,55 %; N 3,84 %. Calculado para C₄₂H₄₄N₄O₁₃PF₆Ru₃·2H₂O (M =1297,04 g mol⁻¹): C 38,89 %; H 4,32 %; N 3,73 %. Íon molecular observado por ESI-MS: m/z 1117,0; Δ(m/z): 1,0. Valor calculado para (C₄₂H₄₄N₄O₁₃Ru₃)⁺: m/z 1116,3; Δ(m/z): 1,0.

1.4. Síntese do complexo [*{Ru₃O(Ac)₆(py)₂}₂BPEB*](PF₆)₂

O ligante BPEB (46,7 mg; 0,16 mmol) e o cluster assimétrico [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(CH₃OH)]PF₆ (494 mg; 0,48 mmol) foram dissolvidos em um volume mínimo de uma solução 3:1 CH₃OH/CH₂Cl₂ (v/v) e mantidos sob agitação durante 3 dias em um béquer parcialmente coberto com um vidro de relógio, à temperatura ambiente e sob abrigo da luz. A evaporação gradual dos solventes foi compensada pela adição de CH₂Cl₂, realizada duas vezes ao dia, até obtenção de uma nova solução (cerca de 25 cm³). Após a evaporação total do solvente ao final do terceiro dia, o sólido foi ressuspensionado em 10 cm³ de CH₃OH e, em seguida, adicionado a 10 cm³ de uma solução metanólica contendo 130 mg (0,8 mmol) de NH₄PF₆, levando à formação de um precipitado esverdeado. A mistura foi deixada sob refrigeração (~5°C) por uma noite, levando à floculação de um sólido verde escuro que foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água, etanol e éter etílico gelados. Este sólido foi dissolvido em CH₂Cl₂ e aplicado a uma coluna de alumina neutra (20 x 2 cm). A fração principal correspondente ao cluster dimérico foi eluída com uma mistura 3:1 CH₃CN/CH₂Cl₂

(v/v), posteriormente evaporada até a secagem e o sólido verde, assim obtido, seco sob vácuo em dessecador contendo P_2O_5 , até peso constante. Rendimento: 71%.

Resultado da análise elementar: C 34,30%; H 3,51%; N 3,98%. Calculado para $C_{64}H_{72}N_6O_{26}Ru_6P_2F_{12}$ (MM = 2237,65 $g \cdot mol^{-1}$): C 34,35 %; H 3,24%; N 3,76%. Íon molecular obtido por ESI-MS: m/z 974,22 $\Delta(m/z)$: 0,5. Calculado para $(C_{64}H_{72}N_6O_{26}Ru_6)^{+2}$: m/z 973,92; $\Delta(m/z)$: 0,5.

1.5. Síntese do complexo $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$

O complexo de partida $cis-[Ru(bpy)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ foi obtido de acordo com o método descrito na literatura.²⁷ A caracterização e a pureza do reagente de partida foram determinadas através da análise elementar e de estudos eletroquímicos e espectroscópicos do complexo. Devido a relativa inércia química do ligante cloreto no complexo de partida, optou-se por utilizar a forma *aqua* $[Ru(bpy)_2Cl(H_2O)]^+$ na síntese do complexo $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$. O complexo *aqua* $[Ru(bpy)_2Cl(H_2O)]^+$ foi obtido pela reação de um equivalente do reagente $cis-[Ru(bpy)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ com 0,95 equivalentes de $AgNO_3$ em solução metanol/água 1:1, sob refluxo por 30 minutos. Após resfriamento em banho de gelo, o resíduo sólido formado foi removido por filtração à pressão reduzida em filtro de placa de vidro sinterizado recoberto com uma camada de 1 cm de espessura de Celite® 545. O sobrenadante foi concentrado em evaporador rotatório em aproximadamente 1/5 do volume inicial, o qual foi em seguida utilizado na síntese com o ligante BPEB.

No preparo do complexo $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$, a solução do complexo *aqua*- $[Ru(bpy)_2Cl(H_2O)]^+$ (obtida a partir de 226,5 mg do complexo $cis-[Ru(bpy)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$; 0,44 mmol) foi adicionada lentamente em um balão de vidro contendo 200 cm^3 de uma solução

metanólica do ligante BPEB, em excesso (742,6 mg; 2,61 mmol), por meio de um funil de adição com equilibrador de pressão. O sistema foi mantido sob agitação em atmosfera de argônio durante toda essa etapa. Depois de efetuada a adição do complexo, a solução foi aquecida e mantida sob refluxo por 1 hora. Em seguida, o volume da mistura reacional foi reduzido à metade em evaporador rotatório e a solução foi filtrada em funil de placa de vidro sinterizado recoberto com 1 cm de Celite[®]. O sobrenadante foi adicionado lentamente sobre 100 cm³ de uma solução metanólica contendo 748,0 mg (4,40 mmol) de NH₄PF₆, ocasionando a precipitação imediata de um sólido marrom-alaranjado. O precipitado foi isolado por filtração a vácuo, lavado com água, etanol e éter etílico gelados e secos em dessecador sob vácuo. Posteriormente, verificou-se a necessidade da purificação do sólido que foi realizada através de sua passagem em coluna cromatográfica de alumina neutra ativada, 20 x 2 cm, (Brockmann I, 150 Mesh, 155 m²g⁻¹) utilizando-se misturas CH₃OH/CH₂Cl₂ com diferentes graus de polaridade, como eluente. A fração principal contendo o complexo mononuclear foi eluída com uma solução 5% CH₃OH em CH₂Cl₂, coletada e separada do solvente em evaporador rotatório e o sólido foi seco em dessecador, na presença de P₂O₅, até peso constante. Rendimento: 68 %.

Resultado da análise elementar: C 54,61%; H 4,30 %; N 9,31%. Calculado para C₄₀H₃₂N₆F₆PClRu: C 54,66%, H 3,67% e N 9,57%. Íon molecular obtido por ESI-MS: m/z 733,29 $\Delta(m/z)$: 1,0. Calculado para (C₄₀H₃₂N₆ClRu)⁺: m/z 733,14; $\Delta(m/z)$: 1,0.

1.6. Síntese do complexo {[Ru(bpy)₂Cl]₂BPEB}(PF₆)₂

O complexo {[Ru(bpy)₂Cl]₂BPEB}(PF₆)₂ foi obtido de forma semelhante ao complexo mononuclear, porém utilizando-se desta vez um excesso do complexo de partida

em relação ao ligante BPEB. Assim, 780,6 mg (1,5 mmol) do complexo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O foram solubilizados em 100 cm³ de uma mistura 1:1 CH₃OH/H₂O e convertidos à forma *aqua*-[Ru(bpy)₂Cl(H₂O)]⁺ conforme o procedimento descrito acima. 142,2 mg (0,50 mmol) do ligante BPEB foram solubilizados em 50 cm³ de metanol e adicionados lentamente a um balão contendo a solução do complexo *aqua*, por meio de um funil de adição com equilibrador de pressão. A mistura resultante foi aquecida em refluxo por 1,5 horas e após resfriamento à temperatura ambiente, esta foi filtrada e o sobrenadante adicionado lentamente a uma solução contendo 1,63 g de NH₄PF₆ em CH₃OH. Após 12 horas sob refrigeração (~5°C) houve a formação de um precipitado marrom-alaranjado que foi isolado por filtração a vácuo, lavado com água, etanol e éter etílico gelados e seco em dessecador sob vácuo na presença de P₂O₅. Para a purificação do sólido empregou-se uma coluna cromatográfica de 20 x 2 cm contendo alumina neutra ativada (Brockmann I, 150 Mesh, 155 m²g⁻¹) e utilizaram-se misturas dos solventes CH₃OH e CH₂Cl₂ com diferentes graus de polaridades como eluentes. A partir de uma mistura 3% CH₃OH em CH₂Cl₂ separou-se uma fração marrom-alaranjada que foi coletada, separada do solvente por evaporação rotatória e seca em dessecador sob vácuo até peso constante. Rendimento: 72 %.

Resultado da análise elementar: C 48,57%, H 3,59 % e N 9,56%. Calculado para C₆₀H₄₈N₁₀F₁₂P₂Cl₂Ru₂: C 48,96%, H 3,27% e N 9,51%. Íon molecular obtido por ESI-MS: m/z 591,24 Δ(m/z): 0,5. Calculado para (C₆₀H₄₈N₁₀Cl₂Ru₂)⁺²: m/z 591,08; Δ(m/z): 0,5.

1.7. Síntese do complexo {[Ru(H₂dcbpy)₂Cl]₂BPEB}Cl₂

Em um balão de 250 cm³ foram adicionados 200 mg (0,3 mmol) do complexo [Ru(H₂dcbpy)₂Cl₂], 28,4 mg do ligante BPEB (0,1 mmol) e 110 cm³ de uma solução 5:1

MeOH/H₂O. Aqueceu-se a mistura em refluxo, sob atmosfera inerte, por 2 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi concentrada a aproximadamente 50 cm³, resultando na formação de um precipitado marrom-escuro. O precipitado foi separado por filtração a vácuo, lavado com pequenas porções de metanol e éter etílico gelados, e seco em dessecador sob pressão reduzida na presença de P₂O₅. Rendimento: 55 %.

Resultado da análise elementar: C 50,96 %, H 3,71 % e N 8,60 %. Calculado para C₆₈H₄₈N₁₀O₁₆Cl₄Ru₂ (1604,01 g mol⁻¹): C 50,88 %, H 3,01 % e N 8,73 %.

1.8. Síntese do complexo Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂BPEB}

Devido a baixa solubilidade do complexo {[Ru(H₂dcbpy)₂Cl]₂BPEB}Cl₂ frente aos solventes de uso comum no laboratório, este foi convertido à forma de sal de sódio Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂BPEB}. Para tal, 40 mg (2,5 x 10⁻⁵ mols) do composto protonado {[Ru(H₂dcbpy)₂Cl]₂BPEB}Cl₂ foram suspensos em 20 cm³ de água desionizada (18,2 MΩ cm – 25°C) e algumas gotas de uma solução de NaOH (pH = 10) foram adicionadas até a obtenção de uma solução com pH próximo de 7. O sobrenadante foi separado por filtração a vácuo em funil de placa de vidro sinterizado recoberto com uma camada de 1 cm de espessura de Celite[®] e o solvente foi removido por evaporação rotatória. O sólido marrom-avermelhado foi seco sob vácuo em dessecador na presença de P₂O₅. Rendimento: 95 %.

Resultado da análise elementar: C 44,89 %; H 3,54 %; N 7,66 %. Calculado para C₆₈H₄₀N₁₀O₁₆Cl₂Ru₂Na₆.9H₂O (1826,04 g mol⁻¹): C 44,69 %, H 3,20 % e N 7,67 %. Devido à baixa solubilidade do complexo, sua caracterização eletroquímica em solução restringiu-se à faixa de potenciais acessíveis em água, sendo possível apenas a caracterização de um

processo redox quase-reversível atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ em 1,19 V (EPH) com a separação das correntes de pico ($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$) ao redor de 90 mV, medido entre 10 - 100 mV s^{-1} .

1.9. Síntese do complexo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$

O complexo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ foi preparado *in situ* pela reação de 2 equivalentes do complexo aminopentacianoferrato(II) de sódio, $\text{Na}_3\{[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com 1 equivalente do ligante BPEB dissolvidos em água desionizada (18 $\text{M}\Omega \text{ cm}$), metanol, $^2\text{H}_2\text{O}$, ou ainda em uma mistura 1:1 $\text{C}^2\text{H}_3\text{O}^2\text{H}^2/\text{H}_2\text{O}$. Procurou-se evitar à exposição das soluções do ligante e do complexo de partida a luz devido a possibilidade da ocorrência de reações indesejadas de foto-isomerização do ligante e/ou polimerização do complexo de ferro. Um outro cuidado que se observou necessário foi a cuidadosa remoção do oxigênio dos solventes empregados nas sínteses. Nas reações onde esse cuidado não foi tomado houve a oxidação dos íons $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ a espécie lábil $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5^{2-}$ acarretando na desestabilização do dímero e precipitação do ligante livre BPEB. A remoção do oxigênio do sistema foi realizada pela saturação dos solventes com argônio anteriormente à solubilização dos reagentes. Durante toda esta etapa foi mantida uma pressão positiva do gás argônio no sistema evitando assim a entrada do oxigênio.

A caracterização do íon complexo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ foi realizada por técnicas espectroscópicas (UV-visível e ^1H -RMN) e eletroquímicas. A obtenção do complexo na forma sólida mostrou-se inapropriada uma vez que, dada suas características hidrofílicas e a sua susceptibilidade a processos redox com o oxigênio do ar, não foi possível seu isolamento com pureza aceitável. Desta forma, optou-se pelo estudo do complexo preparado *in situ*, atentando minuciosamente a sua caracterização.

2. Materiais e métodos

2.1. Reagentes

Os solventes e reagentes comuns utilizados nas sínteses e medidas de caracterização foram de grau analítico, obtidos comercialmente e sem prévia purificação, exceto quando mencionados. O dióxido de titânio nanocristalino P25 foi gentilmente fornecido pela Degussa, e contém nanopartículas de aproximadamente 25 nm, distribuídas na forma de agregados da ordem de 0,1 μm . A composição cristalina das partículas é, em média, 80% anatase e 20% rutilo. β -Ciclodextrina utilizada nas reações de inclusão foi obtida da Aldrich e seca sob vácuo a aproximadamente 80 °C por 12 horas.

2.2. Medidas experimentais

As análises elementares (C, H, N) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) em um equipamento Perkin Elmer modelo 2400 a partir da combustão das amostras sólidas dos compostos a 925°C em atmosfera de oxigênio.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro Varian 300MHz modelo INOVA 1 ou Bruker 500 MHz modelo DRX500 a partir de soluções de concentrações próximas a 10^{-2} mol dm^{-3} dos complexos ou ligantes. Os deslocamentos químicos foram indicados em partes por milhão (ppm) relativo aos sinais dos núcleos de hidrogênio residuais dos solventes, referenciados ao tetrametilsilano (TMS) ^1H (δ

= 2,05 ppm para a acetona- $[d_6]$, $\delta = 1,94$ ppm para a acetonitrila- $[d_3]$, $\delta = 2,50$ ppm para a dimetilsulfóxido- $[d_6]$ e $\delta = 4,80$ ppm para $^2\text{H}_2\text{O}$ ^{13}C ($\delta = 206,17$ e $29,84$ ppm para a acetona- $[d_6]$). Nos experimentos ^1H -RMN de inclusão com β -ciclodextrinas foi utilizado um capilar de vidro contendo $^2\text{H}_2\text{O}$ e TMS ($\sim 10^{-2}$ mol dm^{-3}) inserido no tubo da amostra como padrão de calibração externo.

Os espectros de absorvância, transmitância e refletância UV-visível foram coletados em um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo HP8453 com rede de diodos ou em um espectrofotômetro de sonda óptica Guided Wave modelo 260.

Medidas de espectrometria de massa *electrospray* (ESI) foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Massa Thomson do Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em um espectrômetro de massa de alta resolução Q-Tof (Micromass) com configuração de tempo de vôo ortogonal Quadrupolar (Qq). As amostras foram dissolvidas em metanol e introduzidas através de bombas (Harvard Apparatus, Pump 11) configuradas para um fluxo de $10 \mu\text{L min}^{-1}$ por meio de um capilar de sílica fundido. Os espectros ESI foram obtidos utilizando voltagens típicas de 3 kV no capilar e 20 V no cone.

Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial foram adquiridos em um potenciostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 283 ou em um equipamento da Autolab Eco Chimie, modelo PGSTAT 30. Nos experimentos realizados em solventes orgânicos foi utilizado um sistema convencional de três eletrodos constituídos por um eletrodo de trabalho discóide de platina, um fio de platina espiralado como contra-eleto-rodo e um eletrodo de referência de Ag/Ag^+ . O eletrodo de referência de Ag/Ag^+ foi montado em um Luggin de vidro, preenchido com uma solução $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de AgNO_3 em acetonitrila contendo o eletrólito de suporte, tipicamente $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de hexafluorofostato de tetrabutílamônio (TBAPF_6). Os valores dos potenciais de meia onda $E_{1/2}$ ($(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}) / 2$)

foram convertidos para a escala EPH adicionando-se 0,503 V aos valores experimentais obtidos. Nos experimentos realizados em solução aquosa um arranjo similar foi empregado, porém desta vez utilizando-se eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, composto por um fio de prata recoberto com uma camada de AgCl inserido em um Luggin contendo uma solução 0,1 mol dm⁻³ KCl saturada com AgCl. Os valores dos potenciais de meia onda $E_{1/2} ((E_{pa} + E_{pc}) / 2)$ foram convertidos para a escala EPH adicionando-se 0,222 V aos valores experimentais obtidos. Velocidades de varredura entre 10 e 200 mV s⁻¹ foram empregadas nos experimentos de voltametria cíclica dos compostos em solução.

As medidas de caracterização espectroeletroquímica foram obtidas em um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 173 em conjunto com um espectrofotômetro HP 8453 (faixa de 190 a 1100 nm) ou um espectrofotômetro de fibra óptica Guided Wave (faixa de 400 a 1700 nm). Foi utilizado um sistema de três eletrodos constituído de um eletrodo de trabalho de ouro em forma de microrede, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ ou Ag/AgCl montados em uma cubeta de quartzo com caminho ótico restrito a 0,025 cm. As mesmas soluções dos compostos com concentrações típicas entre 10⁻³ e 10⁻⁴ mol dm⁻³ empregadas nas medidas de voltametria cíclica foram, em seguida, empregadas nas realizações das medidas espectroeletroquímicas.

Medidas de microscopia de varredura por força atômica (AFM) foram obtidas no modo intermitente de contato em um microscópio PicoSPM I (Molecular Imaging) com os controladores MacMode e PicoScan 2100 (Molecular Imaging), a partir da varredura de filmes finos com sondas MAClever Type II ($k \sim 2,8$ N/m, $f \sim 60$ kHz) operando com amplitude de 6,0 V sob condições ambientes (25°C e umidade relativa entre 40 – 50%). As imagens realizadas em MacMode foram obtidas com velocidades de varredura entre 1 e 2 Hz, com 256 medições por linha. O substrato de mica (Ted Pella Inc.), previamente clivado para

expor uma superfície limpa adequada à deposição dos filmes, foi empregado na realização dos estudos de microscopia. Os filmes finos foram preparados por *dropcast* a partir de soluções de aproximadamente 10^{-4} mol dm⁻³ dos complexos em mica. A evaporação do solvente foi realizada em fluxo laminar para evitar a deposição de partículas contaminantes.

IV. Os Clusters Trinucleares de Acetato de Rutênio

1. Introdução

Os clusters trigonais de acetato de rutênio fazem parte de uma antiga e abrangente classe de compostos de coordenação conhecidos como acetatos básicos de metais de transição, e foram sintetizados pela primeira vez na década de 30 por Mond.²⁸ Durante as décadas seguintes estes compostos foram motivos de controvérsia, porém, em 1972 Cotton e Norman^{29,30} resolveram a estrutura cristalográfica do cluster $\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{PPh}_3)_3$ cuja fórmula era erroneamente atribuída ao complexo dinuclear $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{PPh}_3)_2$.³¹ A descoberta da estrutura triangular dos clusters (Figura 4) permitiu estabelecer uma série de explicações a respeito das discrepantes evidências entre os acetatos básicos metálicos, como por exemplo, o caráter diamagnético da nova estrutura frente ao paramagnetismo da espécie dinuclear, ou a inércia e labilidade dos ligantes axiais nos compostos trinucleares e dinucleares, respectivamente.

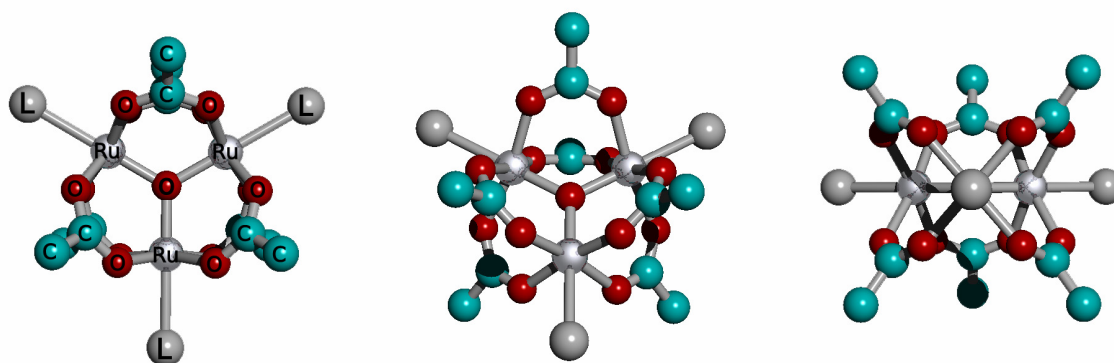


Figura 4: Representação estrutural do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$, onde L = ligante, sob três diferentes ângulos.

Do ponto de vista sintético, os clusters trinucleares de acetato de rutênio são formados a partir de uma tendência auto-associativa dos reagentes $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ e CH_3COOH em solução, e representam um excelente exemplo de auto-organização supramolecular.^{32,33} Embora não existam estudos mecanísticos da formação desses compostos, a presença de clusters metálicos mistos de fórmula $\text{M}_2\text{X}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3$ sugere a existência de um intermediário do tipo $\text{M}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{L})_2$.^{34,35,36,37,38,39,40,41}

O grande interesse pela química dos acetatos básicos de metais de transição se deve, em parte, a tendência dos grupos carboxílicos em estabilizar múltiplas configurações polinucleares, permitindo a formação de estruturas nas quais os núcleos metálicos permanecem a curtas distâncias entre si e possibilitem a exploração de novas propriedades eletroquímicas e eletrônicas decorrente das interações metal-metal. Nos clusters trinucleares de acetato de rutênio, embora não haja uma ligação química propriamente dita entre os centros metálicos, sua estrutura triangular mantida pelas seis pontes acetatos e uma μ -oxo central permite um forte acoplamento eletrônico via orbitais π do oxigênio central e mais fracamente pelos orbitais dos acetatos. Como resultado destas interações, o comportamento eletroquímico dos clusters trinucleares de acetato de rutênio se assemelha ao de um único íon metálico podendo ser classificado como um sistema altamente deslocalizado pertencente a classe III da classificação Robin-Day,⁴² com até quatro processos monoeletrônicos sucessivos representando os cinco estados de oxidação reversíveis e acessíveis na maioria dos solventes de uso comum em eletroquímica.

No LQSN, os estudos de clusters trinucleares de acetato de rutênio tiveram início na segunda metade da década de 80, com as dissertações de tese de Cunha⁵¹ e Cipriano⁵² focando a síntese, caracterização e as propriedades eletroquímicas e eletrônicas de clusters simétricos coordenando a diferentes ligantes axiais.^{43,44,45}

Nestes trabalhos foram demonstrados que os clusters simétricos de fórmula $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$ apresentam um rico comportamento eletroquímico, com quatro ou cinco pares de ondas reversíveis na faixa de potenciais compreendida entre $-1,5$ V até $+2,5$ V (vs EPH). Porém, o ponto mais interessante a respeito dos diferentes clusters sintetizados está na influência da natureza doadora ou aceitadora de elétrons dos ligantes terminais (L) nos potenciais eletroquímicos dos clusters. Para a série de clusters simétricos estudados, foi observado uma correlação linear entre o pKa dos ligantes terminais livres e os potenciais redox dos clusters. Uma vez que o aumento do pKa dos ligantes está intimamente relacionado ao aumento de seu caráter doador, os ligantes de maior pKa favorecem melhores interações σ -doadora com os íons metálicos e a consequência disto é um maior decréscimo dos potenciais eletroquímicos dos cluster.

Por outro lado, nos estados de oxidação mais baixos da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ os ligantes mais aceptores (menor pKa) tendem a estabilizar melhor as interações de retrodoação metal-ligante assim, para estes estados, uma maior dependência entre a diminuição do pKa dos ligantes e o aumento dos potenciais eletroquímicos dos clusters foi observada. Estes trabalhos foram o marco para a inserção do grupo nas pesquisas com os clusters trinucleares de rutênio, se estendendo até hoje com excelentes trabalhos descritos na literatura.⁴⁶

Na década de 90, Alexiou²⁶ iniciou um estudo sistemático das propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de clusters assimétricos de fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^n$, onde L = CH_3OH , DMSO ou outros ligantes N-heterocíclicos, podendo-se destacar os estudos da influência dos estados de oxidação do cluster assimétrico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{DMSO})]^n$ no modo de ligação do ligante ambidentado DMSO.⁴⁷ Segundo este trabalho, a afinidade ácido-base do cluster nos estados de oxidação 1+ ou 0 explica o tipo de ligação com o ligante DMSO, via O ou S (duros ou moles). O

comportamento dualista da ligação cluster-DMSO é interessante do ponto de vista sintético, uma vez que seus isômeros apresentam diferentes características de inércia/labilidade, e assim permite o controle da coordenação de ligantes ao centro $[\text{Ru}_3\text{O}]$ com o controle do potencial eletroquímico do meio.

A partir da segunda metade da década de 90, Toma e Alexiou^{48,49} iniciaram o emprego dos clusters trinucleares de rutênio como unidades de montagem de oligômeros supramoleculares interconectados por pequenos ligantes N-heterocíclicos em ponte. Posteriormente, o desenvolvimento de sistemas policlusters como os trímeros, tetrâmeros, hexâmeros e decâmeros foram elegantemente explorados durante a tese de doutorado de Nikolaou³³ (Figura 5).

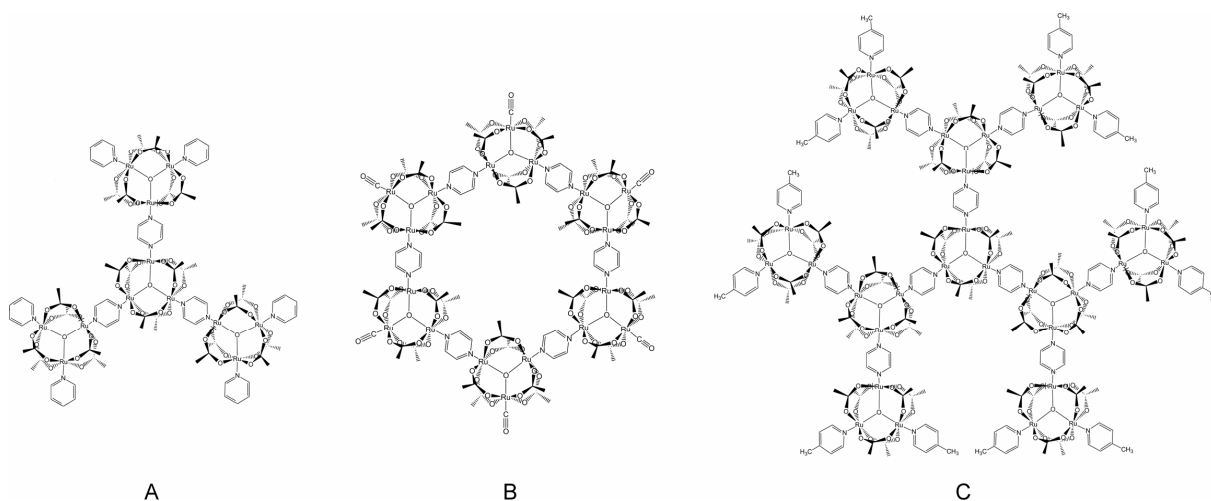


Figura 5: Oligômeros supramoleculares formados por clusters trinucleares de rutênio. (A) tetrâmero, (B) hexâmero e (C) decâmero (ref. 33).

Nos tetrâmeros, por exemplo, as propriedades espectroscópicas e eletroquímicas refletem uma interação fraca entre os clusters central e os periféricos, aumentando com a diminuição dos seus estados de oxidação, especialmente para o tetrâmero contendo o ligante de ponte pirazina, $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]_3\}^{4+}$. Neste último, o

espectro eletrônico foi basicamente a somatória dos espectros de seus componentes, porém, houve um deslocamento significativo da banda de transferência de carga cluster-ligante (TCCL) cluster→pirazina de 370 nm no complexo monomérico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]^{1+}$ para 420 nm no tetrâmero. O voltamograma cíclico também mostra esse efeito, e os clusters periféricos comportam-se como unidades eletronicamente isoladas onde os três centros parecem sofrer os processos redox nos mesmos potenciais eletroquímicos. Contudo, à medida que o as unidades $[\text{Ru}_3\text{O}]$ são reduzidas, aumentam-se os efeitos de retrodoação cluster→pirazina, e conseqüentemente a comunicação eletrônica via ponte inter-unidades, acarretando um desdobramento na onda voltamétrica correspondente ao último processo de redução.

As interações entre os íons de rutênio e os ligantes de ponte podem ser explicadas em termos do diagrama qualitativo de orbitais moleculares primeiramente desenvolvido por Cotton e Norman,³⁰ revisto por Meyer⁵⁰ e que vêm sendo sistematicamente estudado e revisado pelo trabalhos do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) da USP.^{33,51,52,53,54}

Paralelamente aos estudos de clusters monoméricos, diméricos e poliméricos, a utilização dos clusters como blocos de montagem e conectores supramoleculares mistos também tem sido explorada. A combinação dos clusters simétricos com outros complexos de rutênio como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$,⁵⁵ $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$,⁵⁶ $[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ ⁵⁷ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})]^n$ ^{33,58,59} gerou uma série de novos compostos na qual se buscou combinar as características individuais de cada complexos visando a obtenção de novas propriedades ou comportamentos específicos. O cluster simétrico de pirazina coordenado a três complexos de pentacianoferratos $\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6[(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5]_3\}^{9-}$, por exemplo, associou a habilidade de formação de filmes dos íons pentacianoferratos (azul da Prússia) com as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas dos clusters. De fato, na presença de íons Ni^{+2} o novo

complexo apresentou a habilidade de formar filmes estáveis sobre eletrodos exibindo propriedades eletrocromicas em função dos potenciais aplicados.⁶⁰

Novas idéias envolvendo a exploração do comportamento eletroquímico dos clusters associados a matrizes inorgânicas,⁶¹ eletrodos^{60,62,63} e óxidos semicondutores⁴⁶ foram em seguida surgindo, bem como a incorporação de clusters a porfirinas visando o efeito cooperativo entre as espécies em busca de novas propriedades catalíticas.^{53,64,65,66,67,68} A combinação dos clusters trinucleares com porfirinas é particularmente interessante, considerando-se a rica atividade eletrônica dos clusters e a participação das espécies porfirínicas em diversos sistemas catalíticos biológicos, como por exemplo a respiração celular, a fotossíntese e o transporte de oxigênio.

Durante sua tese de doutorado, Dovidauskas⁵³ analisou a influência da coordenação de quatro clusters ao anel porfirínico com base em experimentos de coordenação axial dos ligantes H₂O, CH₃CN, imidazol e piridina ao íon central Zn²⁺ da zinco-tetra(4-piridil)-porfirina(tetracluster) (ZnTCP). As constantes de equilíbrio (K) foram obtidas espectroscopicamente e comparadas com os valores obtidos para a Zn *meso*-tetra(4-piridil)porfirina (ZnTPyP). Embora em ambos os casos os valores de K correlacionem-se com o pKa dos ligantes, sugerindo uma natureza de coordenação do tipo ácido – base de Lewis, um aumento no valor K na ZnTCP em relação à ZnTPyP foi observado. O aumento das constantes de estabilidade dos ligantes ao íon Zn²⁺ na supermolécula frente à ZnTPyP mostra que os clusters no estado formal de oxidação Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III} funcionam como grupos aceitadores de elétrons, aumentando a acidez do núcleo porfirínico e, portanto, favorecendo a coordenação de ligantes mais básicos o que modifica suas propriedades catalíticas.

Da mesma forma, as propriedades catalíticas da supermolécula de manganês *meso*-tetra(4-piridil)porfirina coordenada a quatro clusters trinucleares de rutênio, MnTCP, foram investigadas e comparadas ao precursor porfirínico de Mn (MnTPyP). Para o substrato

ciclo-octeno, a atividade catalítica da supermolécula na reação de epoxidação é comparável à atividade da MnTPyP. Porém, para o substrato ciclo-hexano, que é bem menos reativo, foi observada uma alta seletividade da espécie tetracluster levando a formação de apenas a espécie ciclo-hexanol (45%). Já a espécie MnTPyP oxida o ciclo-hexano à ciclo-hexanona (13%) e ao ciclo-hexanol (27%). Em função do acompanhamento espectroscópico das reações e dos intermediários postulou-se a formação da espécie $Mn^V=O$ assistida pelos clusters periféricos de rutênio, como a responsável pela atividade catalítica da supermolécula MnTCP.

A formação de filmes eletrocatalíticos foi explorada com a supermolécula de cobalto *meso*-tetra(4-piridil)porfirina coordenada a quatro clusters trinucleares de rutênio, CoTCP,⁵³ e de seus pares iônicos com as espécies porfirínicas negativamente carregadas de zinco ou base livre.⁶² Em todos os casos, os eletrodos modificados mostraram-se extremamente eficientes na redução tetraeletrônica de oxigênio molecular à água. De acordo com experimentos de anel disco rotatório, não houve a formação de H₂O₂ associada a este processo (produto da redução bieletrônica do O₂), mostrando que o novo catalisador participa da redução direta do oxigênio a água.

De acordo com os trabalhos similares reportados por Anson *et al.*^{69,70,71,72,73} sobre cobalto porfirinas coordenadas a complexos de rutênio $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$ e $[Os(NH_3)_5]^{2+}$, estas supermoléculas também apresentam redução tetraeletrônica de oxigênio a água quando dispostas em filmes sobre eletrodos de carbono pirolítico. Contudo, a redução por quatro elétrons só é observada nos isômeros 4-piridil ou 4-cianofenil porfirínicos, em comparação às outras posições de coordenação dos complexos metálicos no anel, e foi atribuída ao efeito de retrodoação a partir dos complexos metálicos que modulam a capacidade de transferência de elétrons do centro de cobalto. Nos eletrodos modificados com a CoTCP, a participação exclusiva dos clusters no processo catalítico foi excluída em função de experimentos

comparativos realizados com a ZnTCP, que não apresentou atividade. Porém, experimentos de espectroeletróquímica revelaram um acoplamento eletrônico significativo entre o núcleo de cobalto-porfirina e os clusters periféricos, em acordo com os trabalhos de Anson.

Os estudos das propriedades catalíticas dos clusters trinucleares de rutênio foram estendidos por Nunes,⁶⁷ com as espécies isoméricas de manganês *meso*-tetra(4-piridil)porfirina tetraclusters Mn3TCP e Mn4TCP (Figura 6), e o próprio cluster metanol precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{CH}_3\text{OH}]^+$. Foi demonstrado que o isômero 4-piridil apresenta um rendimento catalítico de oxidação ciclo-hexano significativamente superior em comparação a espécie 3-piridil, em concordância ao modelo de acoplamento eletrônico entre as unidades periféricas e o núcleo porfirínico.⁵⁴ Em comparação aos catalisadores derivados de cobalto-porfirinas coordenadas a complexos bis-bipiridínicos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ (MnTRPyP) as MnTCPs apresentaram rendimentos superiores de conversão catalítica do ciclohexano, confirmando o efeito sinérgico entre os clusters periféricos e a cobalto-porfirina.

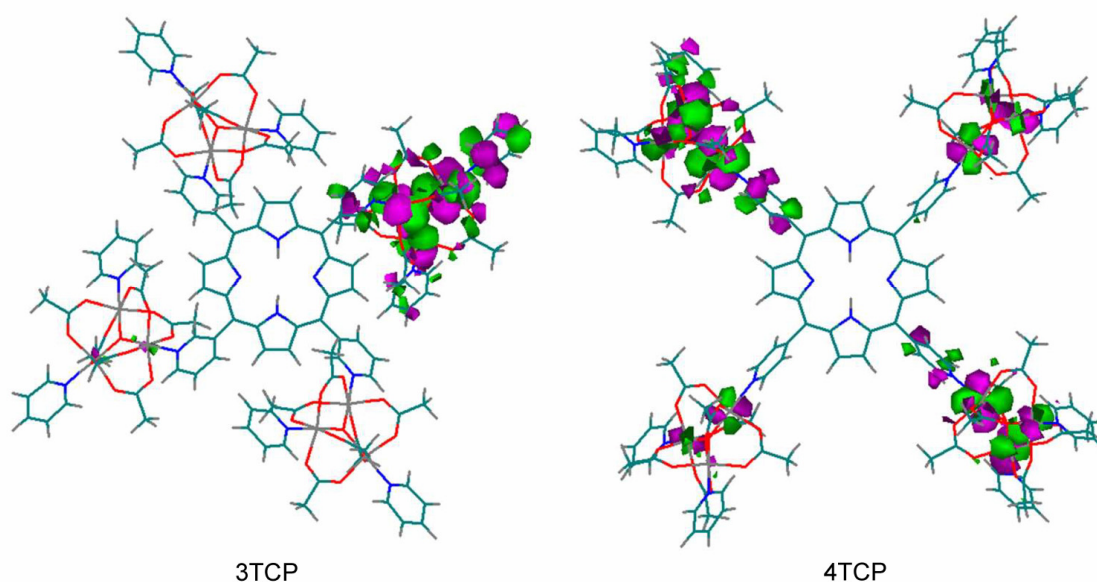


Figura 6: Diferenças estruturais entre os isômeros 3 e 4-piridil-porfirinas coordenados aos clusters trigonais de rutênio. Em verde e magenta são mostrados os orbitais HOMO (tipicamente centrado no cluster metálico) deslocalizados sobre os anéis piridínicos dos isômeros de porfirina (ref. 54).

Com relação à atividade catalítica do cluster assimétrico livre, isto é, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]^n$ foi possível caracterizar a formação da espécie oxo $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{O}]^{2+}$ em 1,07 V (EPH, pH 6,7) considerada como a responsável pela catálise oxidativa do álcool benzílico, apresentando uma constante de formação superior as encontradas na literatura para complexos polipiridínicos de rutênio.^{67,74} Outra espécie catalítica que também merece destaque é a $[\text{Ru}_3^{\text{IV,III,III}}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{O}]^+$ que foi capaz de oxidar álcoois a aldeídos.

Inserido dentro deste amplo contexto da química dos clusters trinucleares de acetato de rutênio, o presente trabalho descreve as sínteses e caracterizações de dois novos clusters trinucleares de rutênio contendo o ligante BPEB terminal ou como conector entre as unidades metálicas. As características eletrocromicas do novo complexo monomérico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ foram exploradas, do ponto de vista qualitativo, em dispositivos eletrocromicos, a partir da sua incorporação em filmes de dióxido de titânio nanocristalinos.

2. Resultados e discussão

2.1. Espectrometria de massa

Os avanços na espectrometria de massa (*Mass Spectrometry*, MS) têm sido impulsionados principalmente pelo desenvolvimento de recursos infra-estruturais tais como novos equipamentos, detectores, interfaces computacionais e métodos espectrométricos de análise. Um desses alavancadores foi, sem dúvida, a introdução de novos equipamentos de geração de íons, possibilitando pela primeira vez a análise de moléculas não voláteis e de alto peso molecular.

Os métodos de ionização por dessorção, por exemplo, possibilitam a emissão direta de íons a partir de superfícies sólidas ou líquidas, sem a necessidade de uma prévia volatilização, aumentando a aplicabilidade dessa técnica a compostos não voláteis e termicamente instáveis. Entretanto, uma das técnicas que vem conquistando grande sucesso em diversas áreas da química é a ionização por nebulização eletrolítica, ou simplesmente *electrospray*.

Historicamente, a técnica de ionização por *electrospray* (ESI – do inglês *ElectroSpray Ionization*) passou por duas fases distintas de investigação e desenvolvimento. A primeira ocorreu no início dos anos 70 com os trabalhos de Malcom Dole e colaboradores^{75,76} e centrou-se nos aspectos fundamentais do processo de geração de carga e íons em macromoléculas. Embora Dole tenha observado pela primeira vez a geração de macromoléculas ionizadas, a detecção dessas espécies era um tanto problemática devido, em parte, aos experimentos de retardação e de mobilidade iônica.^{75,76,77,78}

A segunda fase deu-se a partir de 1984, quando foram publicados quase simultaneamente por Yamashita e Fenn⁷⁹ e Aleksandrov *et al.*[†] (*apud* Smith *et al.*⁸⁰) o acoplamento da técnica de ionização por *electrospray* com a espectrometria de massa (ESI-MS). A partir desses trabalhos a técnica ESI-MS sofreu um incremento notório, acompanhado pelos avanços tecnológicos dos espectrômetros de massa e das fontes ionizadoras.

Embora o uso da técnica ESI em espectrômetros de massa ainda seja relativamente recente, diversos trabalhos relacionados ao fenômeno de *electrospray* foram publicados.^{81,82,83,84} Basicamente, a geração de espécies carregadas pela técnica ESI envolve duas etapas: a dispersão de gotas altamente carregadas a pressões próximas à atmosférica, seguido pela transferência dos íons para a fase gasosa.

A dispersão de gotas é obtida pela passagem de um pequeno fluxo da solução (geralmente 1 – 10 $\mu\text{L min}^{-1}$) por um capilar bem fino. Uma diferença de potencial, tipicamente da ordem de 2 – 6 kV é aplicada entre o capilar e o contra eletrodo situado entre 3 e 20 mm à frente. O campo elétrico resulta no acúmulo de carga na superfície do líquido localizado na extremidade do capilar, e seu subsequente rompimento em pequenas gotas altamente carregadas. Desta forma, a vazão do líquido, resistividade e tensão superficial da solução são fatores críticos à produção da gota.

Após a formação das gotas inicia-se o processo de evaporação, elevando ainda mais sua carga superficial e, conseqüentemente, sua instabilidade. Neste processo, a gota sofre fissão em gotas ainda menores, aumentando a área superficial do líquido e relaxando a tensão gerada pelo acúmulo de cargas.⁸⁵ O processo torna-se a repetir, continuamente, gerando gotículas cada vez menores que são propelidas em direção à periferia do aerossol sob

[†] Aleksandrov, M. L.; Gall, L. N.; Krasnov, V. N.; Nikoiaev, V. I.; Pavienko, V. A.; Shkurov, V. A.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1984**, 277, 379-383.

a influência da redistribuição espacial de cargas. O resultado global é uma fina dispersão do líquido em gotículas que decrescem à medida que o tempo e a distância avançam.⁸⁶ Contudo, o processo final de transferência dos íons à fase gasosa ainda permanece em discussão.

Atualmente, dois mecanismos são aceitos, o primeiro foi proposto por Iribarne e Thomson^{87,88} e se baseia na teoria da evaporação da gota. Essa teoria sugere que quando a gota atinge uma relação carga/volume crítica, íons solvatados são diretamente emitidos de sua superfície. Já a teoria levantada por Dole *et al.*⁷⁵ propõe que o processo de fissão das gotas gere, eventualmente, gotículas que contenham apenas um íon ou um par eletrolítico. Todavia, em ambas as teorias, o processo de transferência de íons à fase gasosa parece ser resultante do processo de fissão coulômbica das gotículas submetidas a elevadas densidades de cargas.

Essencialmente, há três características que tornam a técnica de ionização por *electrospray* distinta das outras técnicas de ionização empregadas na espectrometria de massa. A primeira destas características é a capacidade de se produzir íons multiplamente carregados.⁸⁰ Pode-se desta forma reduzir a razão m/z de modo que se torne possível analisar compostos de elevada massa molecular ($M_r \sim 100\ 000$) em praticamente todos os tipos de analisadores convencionais. A segunda característica é que as amostras a serem analisadas devem ser introduzidas em solução, o que permite o acoplamento da técnica ESI-MS com técnicas de separações cromatográficas. Por último, a suavidade da técnica de *electrospray* permite, por exemplo, que associações supramoleculares existentes em solução possam ser transferidas a fase gasosa sem o comprometimento ou destruição dessas interações.^{89,90,91}

Assim, a ESI-MS tem-se mostrado como uma técnica versátil e amplamente empregada em sistemas que vão desde moléculas orgânicas simples, a macromoléculas biológicas,^{92,93,94} dendrímeros^{95,96,97} e complexos de metais transição.^{98,99,100} Notavelmente, esta técnica tem sido empregada com sucesso na elucidação de biomoléculas

complexas,^{92,93,94} cuja caracterização estrutural por técnicas espectroscópica de RMN ou cristalografia de raio X torna-se complicada.

Outras aplicações nobres da técnica ESI-MS associada a métodos de análise sequenciais ESI-MS/MS referem-se às investigações de reações orgânicas,¹⁰¹ organometálicas,¹⁰² inorgânicas¹⁰³ e catalíticas.¹⁰⁴

2.1.1.ESI-MS dos clusters trinucleares de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]^+$ e $\{[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]_2BPEB\}^{2+}$

Os complexos de metais de transição apresentam características apropriadas à técnica ESI-MS, sendo em geral espécies naturalmente carregadas (iônicas) e de elevada abundância isotópica. Os complexos de rutênio estudados nesta tese apresentam-se como compostos iônicos estáveis, presentes em apenas um único estado de oxidação bem definido. Nestes casos em particular, a massa relativa do íon molecular pode ser determinada equação:

Equação 1
$$M_r = (m / z) \cdot z$$

onde m / z corresponde ao sinal do espectrômetro e z é a carga calculada do íon (Equação 2).

Equação 2
$$z = 1 / \Delta(m / z)$$

Na equação acima, $\Delta(m/z)$ corresponde à diferença entre 2 picos isotópicos adjacentes em um dado conjunto de sinais.

Estruturalmente, os clusters trinucleares de acetato de rutênio apresentam um núcleo central em formato triangular, cujos vértices são ocupados por três átomos de rutênio unidos entre si por seis grupos acetatos periféricos e um oxigênio central, todos em ponte. A

caracterização estrutural desses compostos tem sido amplamente estudada por RMN e difração de raios-X, porém, recentemente alguns trabalhos envolvendo a aplicação da técnica ESI-MS e ESI-MS/MS mostraram-se de grande valor não só para a elucidação estrutural,^{105,106} como também para a avaliação das interações metal-ligante nesses complexos.¹⁰⁷

A Figura 7 e Figura 8 apresentam, respectivamente, os espectros de massa ESI dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir de soluções metanólicas diluídas ($\sim 10^{-5}$ mol dm⁻³). Em ambos os espectros pôde-se observar a presença de praticamente um único conjunto de picos, centrados m/z 1117,0 ($\Delta m/z$ 1,0) ou 947,3 ($\Delta m/z$ 0,5), atribuídos às espécies mono $(\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Ru}_3)^+$ e duplamente $(\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{26}\text{Ru}_6)^{+2}$ carregadas, respectivamente.

No modo íon positivo, os cátions $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]^+$ e $[\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}]^{+2}$ são detectados nos espectros ESI-MS como conjuntos de íons isotopoméricos mono e duplamente carregados, respectivamente, cuja abundância isotópica de íons e distribuição da relação m/z são compatíveis com os padrões calculados. O padrão isotópico observado resulta, em parte, da presença dos sete isótopos de rutênio ¹⁰⁴Ru (18,7%), ¹⁰²Ru (31,6%), ¹⁰¹Ru (17,0%), ¹⁰⁰Ru (12,6%), ⁹⁹Ru (12,7%), ⁹⁸Ru (1,88%) e ⁹⁶Ru (5,52%) cuja ocorrência natural é apresentada em parênteses.

Para a realização de uma caracterização estrutural mais refinada, o íon dimérico $[\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}]^{+2}$ centrado em m/z 974,3 foi selecionado para um experimento de dissociação induzida por colisão (CID – do inglês *Collision-Induced Dissociation*). O espectro mostrado na Figura 9 mostra uma série de cátions mono e bivalentes, formados por uma separação de carga e dissociação de ligantes características, conforme esquema apresentado na Figura 10.

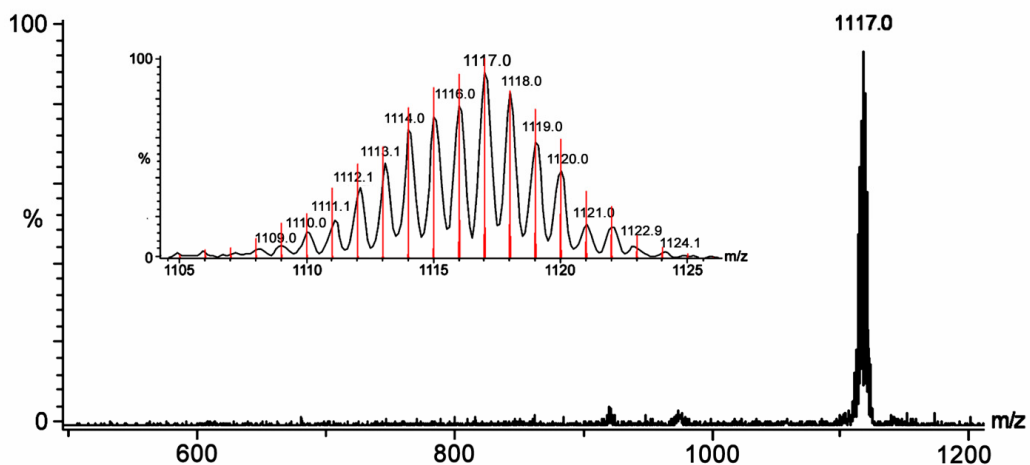


Figura 7: Espectro ESI-MS do íon monomérico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]^+$. O gráfico interno mostra a expansão do conjunto de picos isotópicos ESI-MS centrados em m/z 1117,0 e o espectro teórico calculado para $(\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Ru}_3)^+$ (barras vermelhas)

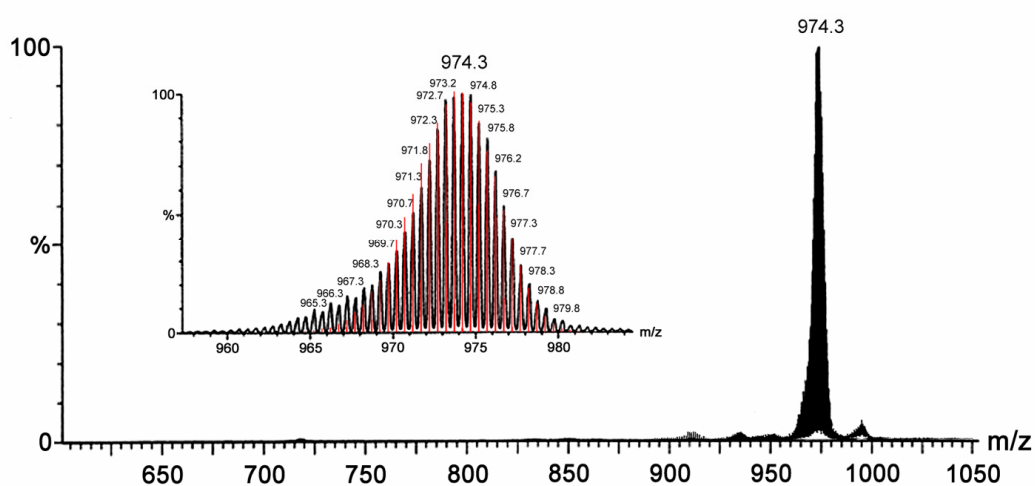


Figura 8: Espectro ESI-MS do íon dimérico $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\}_2\text{BPEB}]^{+2}$. O gráfico interno mostra a expansão do conjunto de picos isotópicos ESI-MS centrados em m/z 974,3 e o espectro teórico calculado para $(\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{26}\text{Ru}_6)^{+2}$ (barras vermelhas).

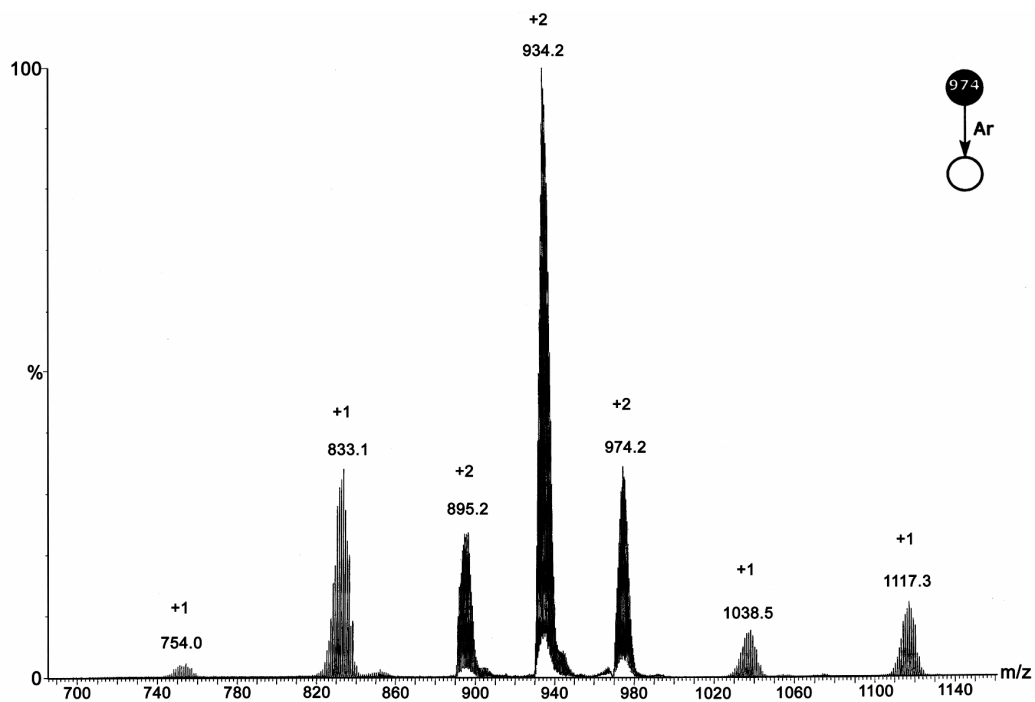


Figura 9: Espectro ESI-MS/MS do experimento de CID do íon dimérico centrado em m/z 974. Os valores indicados na figura correspondem às cargas e aos picos isotópicos mais intensos dos fragmentos iônicos.

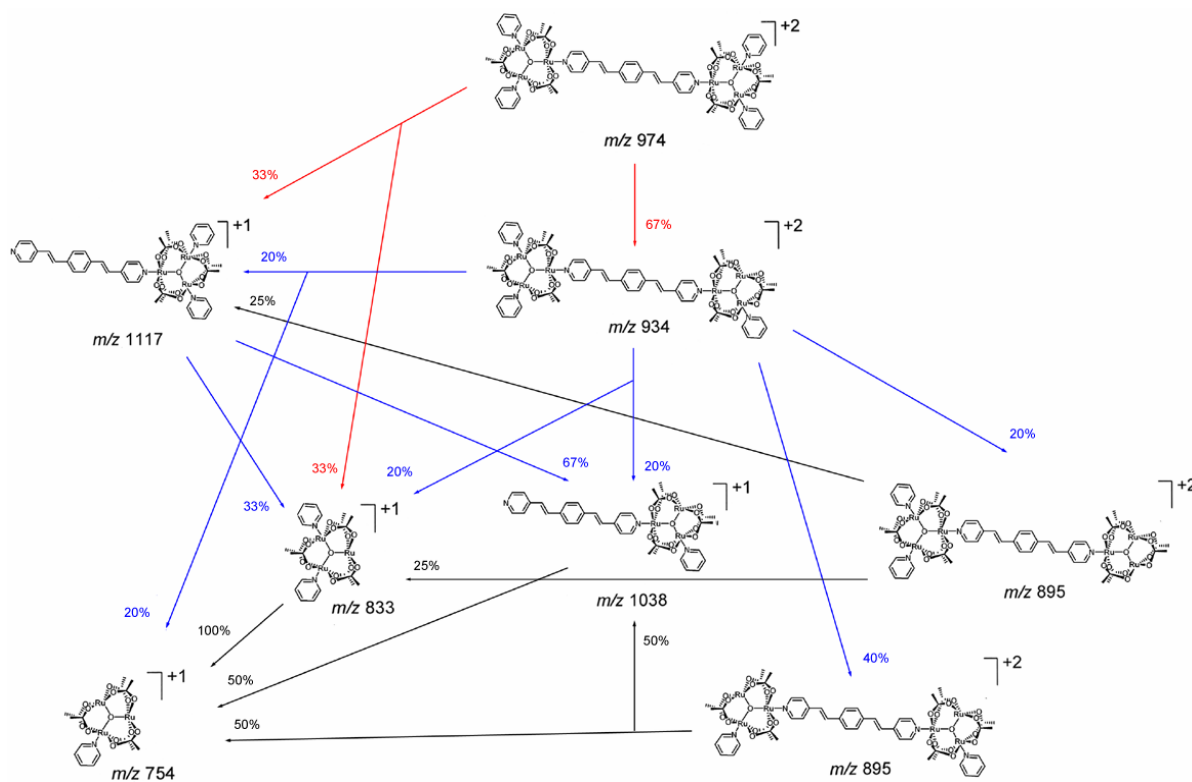
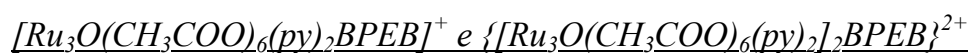


Figura 10: Esquema ilustrativo dos fragmentos iônicos obtidos pelo experimento CID do íon dimérico centrado em m/z 974. Em vermelho, azul e preto são mostrados a primeira, segunda e terceira etapa de fragmentação, com as respectivas probabilidades estatísticas de dissociação.

As perdas seqüenciais de dois ligantes piridínicos pelo íon alvo centrado em m/z 974,2 geram dois cátions bivalentes centrados em m/z 934,2 e 895,2, respectivamente. Estes íons também sofrem dissociação, formando espécies detectáveis monocarregadas, centradas em m/z 1117,3, 1038,5, 754,0 e 833,1. O íon alvo pode também sofrer a dissociação da ligação cluster-BPEB gerando dois fragmentos monocarregado centrados em m/z 1117,3 e 833,1. A espécie em m/z 1117,3 dissocia-se pela perda de uma piridina ou do ligante BPEB, formando os produtos em m/z 1038,5 e 833,1, respectivamente. O fragmento em 1038,5 sofre dissociação pela perda do ligante BPEB, para formar o fragmento em m/z 754,0. Finalmente, a perda de um ligante piridínico pelo íon em m/z 833,1 também gera o fragmento monocarregado centrado em m/z 754,0.

2.1.2. CID em experimentos ESI-MS/MS dos clusters trinucleares de rutênio



Uma aplicação nobre da técnica CID em ESI-MS/MS está relacionada à obtenção de informações termodinâmicas fundamentais associadas a reações íons-moleculares na fase gasosa como, por exemplo, a determinação da energia de ligação metal-ligante.^{107,108,109} Neste aspecto, a espectrometria de massa seqüencial apresenta-se como uma técnica quase ideal, permitindo a investigação de sistemas em fase gasosa, livre de influências do solvente ou interações intermoleculares.

Recentemente, foi apresentada uma avaliação interessante dos espectros de massa obtidos pela técnica CID, correlacionando as afinidades cluster-ligante obtidas por cálculos teóricos PM3(tm) com o método cinético de Cooks (CKM) para uma série de complexos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(L)]^+$, onde L = py, pz, 4,4'-bpy, 2-Clpy, 2-Etpy, 4-Etpy, 4-vpy.¹⁰⁷ Por essa metodologia, propriedades termodinâmicas podem ser obtidas baseadas na cinética

de dissociação competitiva de um dado íon.^{107,108,109} Nestes clusters de rutênio, a dissociação competitiva dos ligantes pode ser representada pelo esquema na Figura 11.

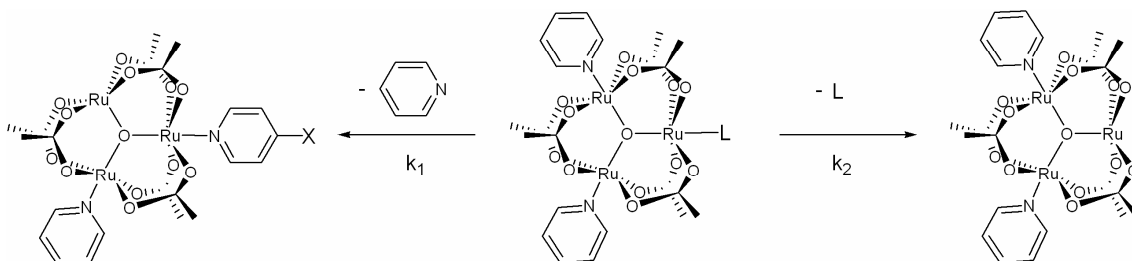


Figura 11: Representação da dissociação competitiva dos ligantes no cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ por CID em fase gasosa. O ligante L denota os ligantes N-heterocíclicos.

Na Figura 11, k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de dissociação do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ relacionadas aos fragmentos iônicos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, respectivamente.

De modo a simplificar o método, o modelo negligencia as reações reversas e a presença de isômeros no cluster ativado. Assim, a razão entre abundância de fragmentos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, ponderada pelo fator $\frac{1}{2}$ em relação ao fragmento contendo o ligante L (devido à perda estatística do ligante py ser favorecida pela estequiometria 2:1 no complexo), pode ser relacionado à afinidade do cluster-ligante por:

$$\text{Equação 3} \quad \ln(k_1/k_2) = \ln(\frac{1}{2}A_L/A_{\text{py}}) \approx \Delta(\Delta G)/RT_{\text{eff}}$$

onde A_L e A_{py} correspondem as integrais dos picos dos fragmentos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, respectivamente e T_{eff} corresponde à temperatura efetiva do cluster ativado. O formalismo teórico, bem com as bases do método podem ser encontradas na literatura^{110,111,112} ou no apêndice 1 desta tese.

Na Figura 12-a é apresentado o espectro de massa ESI do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$ obtido no modo íon positivo a partir de uma solução metanólica diluída ($\sim 10^{-5}$ mol dm^{-3}). Pode-se observar a presença de um único conjunto de picos, centrado em m/z 913, $\Delta(m/z) = 1,0$, atribuído a presença característica do resíduo Ru_3O e sua distribuição isotopomérica.

A partir de um espectrômetro de massa seqüencial com configuração híbrida quadrupolar (Q), analisador em tempo de voo ortogonal, (Tof) e uma célula CID hexapolar, os íons m/z 913 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]^+$ foram selecionados e transferidos a célula CID onde foram dissociados via colisões com átomos de argônio a 10 eV (Figura 12-b). A fragmentação induzida pelas colisões gerou dois picos no espectro ESI-MS/MS, centrados em m/z 833 e 834, cujos valores de suas integrais, $A_{\text{py}} = 706$ e $A_{\text{L}} = 352$, correspondem às abundâncias absolutas dos fragmentos iônicos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{pz})]^+$, respectivamente.

Conforme mencionado anteriormente, aplicou-se um fator de correção $\frac{1}{2}$ em relação à área do pico relativa à espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$ excluindo assim o efeito estatístico na dissociação do complexo devido a estequiometria dos ligantes terminais. Assim, a razão entre os fragmentos moleculares pôde ser expressa por $\frac{1}{2}A_{\text{L}}/A_{\text{py}} = 0,25$ e dada às características da técnica pôde-se inferir que o ligante piridina apresenta maior afinidade cluster-ligante que o ligante pirazina.

Experimentos ESI-MS/MS similares foram realizados para uma série de ligantes, e os resultados das fragmentações foram coletados na Tabela 1. Os complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ com $\text{L} = \text{NO}$, H_2O , CH_3OH e CH_3CN não puderam ter a abundância relativa de fragmentos determinada, devido às afinidades cluster-ligante serem incompatíveis com o padrão estabelecido pela dissociação do ligante piridina.

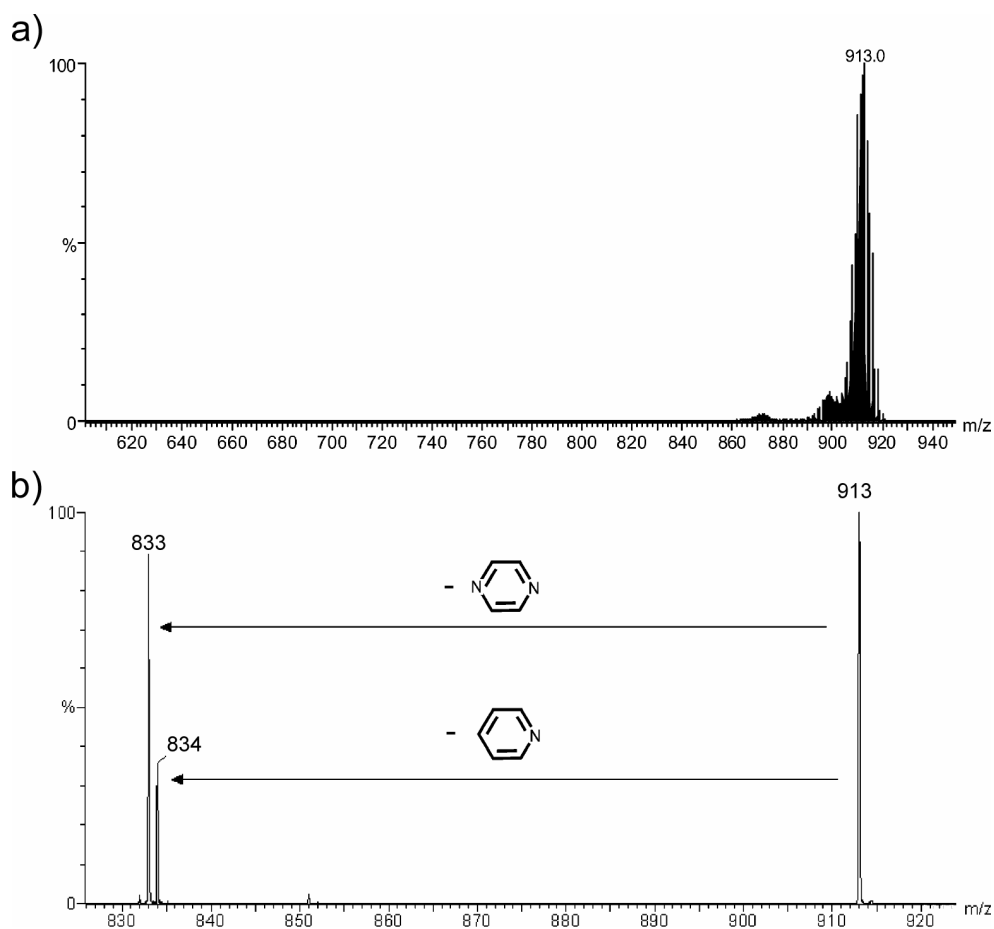
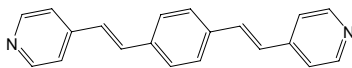
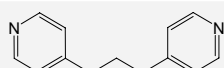
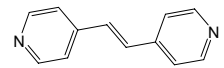
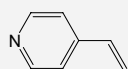
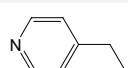

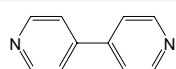






Figura 12: Espectros ESI-MS do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{pz})]\text{PF}_6$ (a) e ESI-MS/MS após dissociação induzida por colisão com átomos de Ar a 10 eV (b).

No caso do ligante NO, a interação entre a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e esse ligante é relativamente alta,¹¹³ comparada ao ligante piridina, e o complexo dissociou-se formando um único fragmento $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{NO})]^+$ em m/z 784. Os demais casos, onde $L = \text{H}_2\text{O}$, CH_3OH ou CH_3CN , o oposto ocorreu e a labilidade desses ligantes não permitiu o estudo da dissociação competitiva com o ligante piridina. Nestes experimentos CID, os espectros ESI-MS/MS apresentaram apenas o fragmento em m/z 833, atribuído à espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, cuja afinidade cluster-piridina é muito maior que a do cluster por estes solventes. Desta forma, a abundância relativa $\frac{1}{2}A_L/A_{\text{py}}$ determinada pelos

experimentos de CID ESI-MS/MS pôde ser ordenada, obtendo-se assim uma escala de afinidade cluster-ligante $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ com $\text{NO} > \text{BPEB} > \text{tmbpy} > \text{BPE} > \text{vpy} > 4\text{-Etpy} > \text{py} > 4,4'\text{-bpy} > \text{pz} > \text{DMSO} > \text{CH}_3\text{OH} \sim \text{CH}_3\text{CN} \sim \text{H}_2\text{O}$.

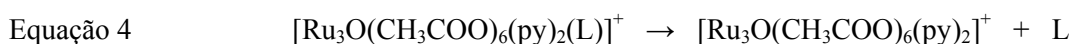
Tabela 1: Abundâncias absolutas (A_L e A_{py}) e relativas ($\frac{1}{2}A_L/A_{\text{py}}$) dos fragmentos iônicos formados pela análise CID dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ e os valores de afinidade cluster-ligante calculados por PM3(tm).

$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$		A_L	A_{py}	$\frac{1}{2}A_L/A_{\text{py}}$	PM3(tm) Afinidade Cluster-L (kJ mol ⁻¹)
L = Ligantes					
NO	NO	238	0	-	221,4
BPEB		88	10	4,40	-
TMBPY		113	16	3,53	-
BPE		44	11	2,00	-
4-vpy		374	105	1,78	85,0
4-Etpy		47	16	1,47	81,6
Py		-	-	1,00	82,0
4,4'-bpy		128	86	0,74	79,1
Pz		352	706	0,25	72,9
DMSO		44	577	0,04	-
2-Clpy		4	50	0,04	46,4
2-Etpy		8	260	0,03	40,5
Solventes	H ₂ O; CH ₃ CN; CH ₃ OH	0	23-443	0	-

Nos clusters trinucleares de rutênio estudados, embora os três átomos de rutênio sejam normalmente considerados em estado de oxidação III ($4d^5$), a estrutura triangular mantida pelas seis pontes acetato e uma oxo central favorece o acoplamento e a deslocalização eletrônica, e o composto apresenta apenas um elétron desemparelhado ($S = 1/2$), deslocalizado sobre todo o sistema. A química desses compostos torna-se bastante sensível ao estado de oxidação do complexo e os clusters apresentam dualidade no caráter Ru(II) e Ru(III).

O comportamento dos complexos de Ru(II) por exemplo, é influenciado por interações de retrodoação metal-ligante $d\pi \rightarrow p\pi$, pelos quais são estabilizados preferencialmente por ligantes π -aceitadores (moles), tais como a pirazina e a 4-cianopiridina. Em contraste, nos complexos de Ru(III) essas interações são regidas principalmente por ligantes do tipo σ, π -doadores (duros). É esse caráter intermediário dos clusters trinucleares de rutênio que pode explicar sua maior afinidade pelo ligante DMSO, por exemplo, contrapondo à H_2O , um típico ligante σ -doador, e à CH_3CN um π -aceitador.

Uma forma de avaliar a afinidade cluster-ligante obtida pelo CKM é sua correlação com cálculos teóricos ou semi-empíricos. Desta forma a geometria dos complexos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(L)]^+$, dos ligantes livres e do complexo dissociado $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]^+$ foram otimizadas por cálculos semi-empíricos em nível PM3(tm), e a energia de afinidade cluster-ligante determinada pela Equação 5:



$$\text{Equação 5} \quad E_{\text{Afinidade}} = \{E([Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2(L)]^+) - E([Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2]^+)\} + E(L)$$

A correlação dos resultados obtidos pelo método PM3(tm) com o $\ln (1/2A_L/A_{py})$, obtidos no experimento CID ESI-MS/MS pode ser observada na Figura 13. Embora a

geometria dos complexos com os ligantes H₂O, CH₃OH, CH₃CN, DMSO, TMBPY e BPE não tenha convergido adequadamente nos cálculos PM3(tm), a energia de afinidade cluster-ligante para os demais complexos apresentaram uma boa correlação linear ($R = 0,98$) com o método. A partir do gráfico de $\ln(1/2A_L/A_{py})$ contra a energia calculada pôde-se obter, pela inclinação da reta, a T_{eff} de 1258 K calculada para os íons gasosos do cluster nas condições ESI-MS/MS empregadas. O valor de T_{eff} é relativamente alto, comparado as T_{eff} entre 400 – 800 K de alguns complexos metálicos ou a T_{eff} 555K obtida para complexos de ferro com ligantes N-heterocíclicos.¹⁰⁸

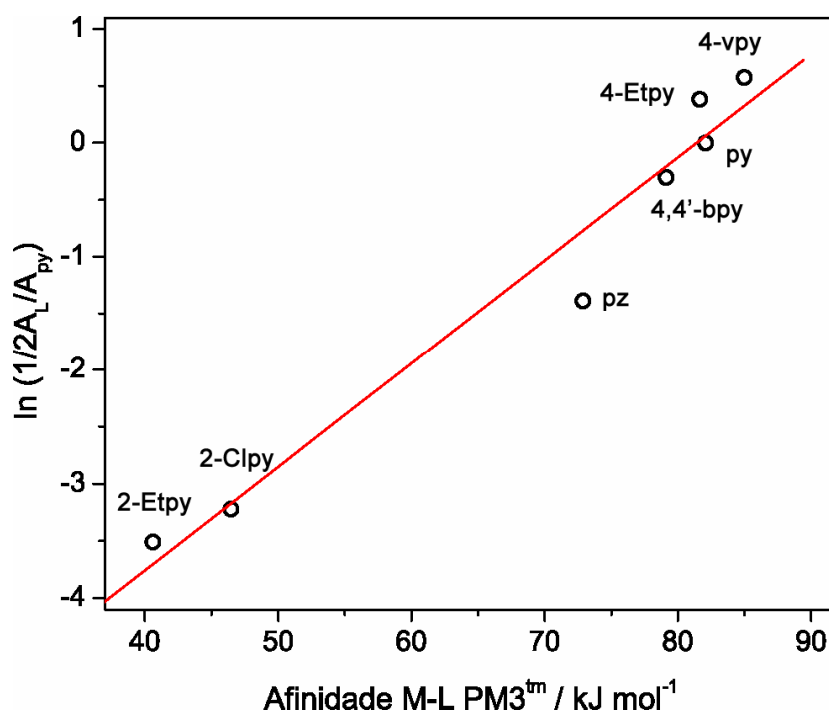


Figura 13: Correlação linear da energia de afinidade cluster-ligante calculada por PM3(tm) com os valores obtidos pelo CKM para os diferentes clusters.

Uma outra abordagem é a correlação dos resultados de CID ESI-MS/MS com o potencial eletroquímico dos complexos trinucleares de rutênio. Dada às características

eletrônicas destes complexos, as propriedades dos ligantes terminais desempenham papel importante no balanço energético da ligação metal-ligante.

Cunha *et al.* foram pioneiros em proporem a correlação dos potenciais eletroquímicos dos clusters trigonais de acetato de rutênio com a basicidade dos ligantes N-heterocíclicos.^{51,43} Uma correlação linear entre os potenciais eletroquímicos dos diferentes clusters em diferentes estados de oxidação com o pKa dos ligantes terminais foi obtida, cuja dependência decresce com o aumento do estado de oxidação do complexo.⁴⁴ Nos estados de oxidação mais elevados, onde os íons de rutênio encontram-se em estados III e IV o comportamento da ligação metal-ligante tem características menos covalentes (mais iônicas). À medida que os estados de oxidação mais baixos são alcançados, os íons rutênio passam a estados II, e efeitos de retrodoação metal-ligante com ligantes π -aceitador passam a caracterizar as ligações.

Em contrapartida, as interações metais-ligantes também exercem um papel preponderante nos processos eletroquímicos nos complexos. Embora tradicionalmente se represente a oxidação de íons de metais de transição como um processo centrado no metal, o processo como um todo ocorre via caminho de menor energia, ou seja, envolvendo as moléculas do solvente, ânions e ligantes. Nestes íons-complexos, o processo de oxidação é centrado nos ligantes e é facilitado pela estabilização do radical ligante produzido via promoção de um elétron d do metal para o orbital π ligante. Desta forma, o potencial eletroquímico do metal no complexo é deslocado para valores mais negativos, e este valor, relativo a aquele necessário para oxidar o ligante livre, é proporcional à energia de ligação metal-ligante.^{114,115,116} Ou simplesmente,

Equação 6

$$-\Delta G_{M-L} = (E_{ML/ML+} - E_{L/L+}) \times 96,5$$

onde E_{ML/ML^+} e E_{L/L^+} correspondem aos potenciais de oxidação do complexo metálico, neste caso $[Ru_3O]^{1+/2+}$, e do ligante livre $L^{0/+}$, respectivamente. Por esta equação pode-se obter o valor de afinidade cluster-piridina tomando-se os potenciais de oxidação do complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_3]^+$ ($E = +1,23$ V) e da piridina livre ($E = +2,35$ V) ambos em acetonitrila *versus* EPH. Assim, a afinidade cluster-piridina calculada foi de $\Delta G_{cluster-py} = 108,1$ kJ mol⁻¹, que é compatível com o valor de $\Delta G_{cluster-py} = 109$ kJ mol⁻¹ obtido pelo método cinético.¹¹⁹

A Figura 14 mostra a correlação dos potenciais eletroquímicos dos clusters trinucleares de rutênio com os valores $\ln(1/2A_L/A_{py})$ obtidos pelo experimento CID ESI-MS/MS. Pôde-se observar uma boa correlação linear ($R = 0,98$) entre os valores de $\ln(1/2A_L/A_{py})$ com os potenciais redox $[Ru_3O]^{1+/2+}$ dos clusters, cujo coeficiente linear obtido foi de -25,9, que corresponde a uma temperatura efetiva, $T_{eff} = 448$ K (Equação 7).

Equação 7
$$\ln(1/2A_L/A_{py}) = \Delta(\Delta G) / RT = \Delta(-nFE) / RT$$

Conforme discutido acima, a correlação linear dos potenciais redox dos complexos com a afinidade cluster-ligante obtido pelo CKM explica a tendência de dissociação obtida, uma vez que esses potenciais são proporcionais às energias de afinidade cluster-ligante. Assim, tomando-se como base a energia de afinidade cluster-ligante do complexo simétrico $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_3]^+$, $\Delta G_{cluster-L} = 108,1$ kJ mol⁻¹, e a T_{eff} obtido pela correlação do CKM com os potenciais redox dos complexos, pode-se determinar a energia de afinidade cluster-ligante para os demais complexos pela Equação 8,

Equação 8
$$\ln(1/2A_L/A_{py}) RT_{eff} + \Delta G_{cluster-py} = \Delta G_{cluster-L}$$

ou ainda, pode-se prever o potencial de oxidação $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$ de um complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ (L = ligante N-heterocíclicos) sabendo-se a razão $\frac{1}{2}A_L/A_{\text{py}}$ obtida pelo experimento CID ESI-MS/MS, nestas mesmas condições de análise. As energias da ligação cluster-ligante calculadas pela equação acima estão coletadas na Tabela 2.

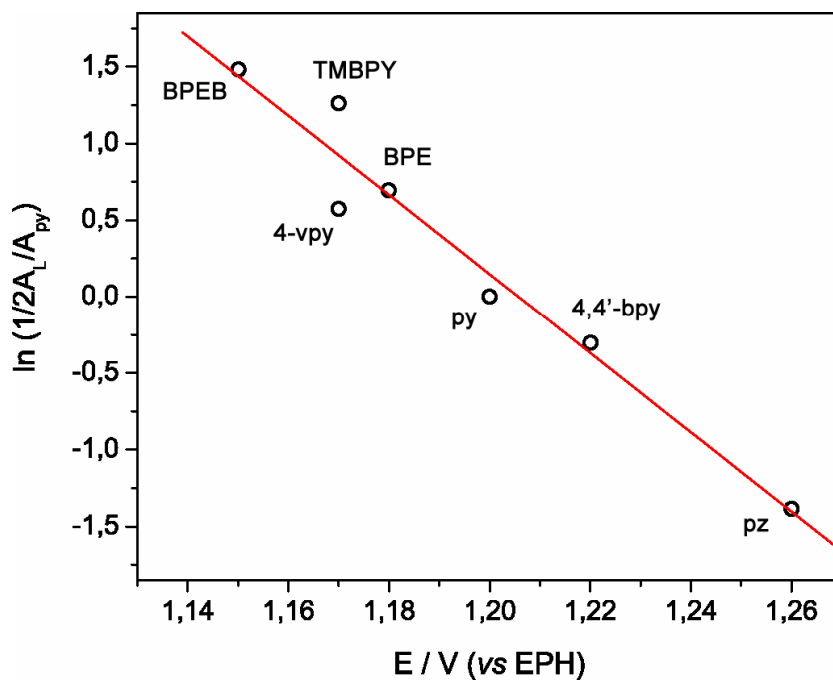
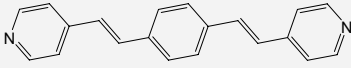
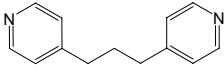
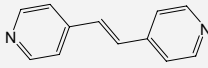
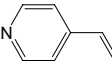
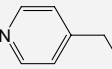

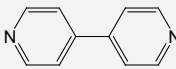



Figura 14: Correlação linear dos potenciais redox $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$ dos diferentes clusters com os valores obtidos pelo CKM.

A T_{eff} de 448 K obtida pela correlação do CKM com os potenciais redox dos diferentes clusters é muito inferior aos 1258 K descritos por Eberlin *et al.*,¹⁰⁷ que correlaciona estes mesmos dados com os valores de afinidade cluster-ligantes teóricos obtidos por cálculos PM3(tm). Conforme anteriormente discutido, o valor de $T_{\text{eff}} = 1258$ K é considerado relativamente alto para ligações entre compostos N-heterocíclicos e íons metálicos análogos,¹⁰⁸ e pode ser atribuído a convergência insatisfatória das otimizações de geometria ou a inadequação do método PM3(tm) a sistemas desta complexidade.

Tabela 2: Valores das afinidades cluster-ligante para a série de ligantes N-heterocíclicos no complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2(\text{L})]^+$ medidos pelo CKM e T_{eff} 448 K.

$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$	$\ln(\frac{1}{2}A_L/A_{\text{py}})$	$E_{1/2}^a$ [Ru_3O] $^{1+/2+}$ (vs EPH)	$\Delta G_{\text{cluster-L}}$ (kJ mol^{-1})	pKa
L = Ligantes				
BPEB 	1,48	+1,15	113,6	-
TMBPY 	1,26	+1,17	112,8	-
BPE 	0,69	+1,18	110,7	-
4-vpy 	0,58	+1,17	110,3	5,62
4-Etpy 	0,39	-	109,6	5,40
Py 	0	+1,20	108,1	5,28
4,4'-bpy 	-0,30	+1,22	107,0	4,41
Pz 	-1,39	+1,26	102,9	1,1

^a potenciais medidos em acetonitrila.

2.2. Ressonância magnética nuclear

Na ausência de um bom cristal para determinação estrutural por difração de raio-X, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) apresenta-se como a técnica mais apropriada e amplamente empregada para a investigação estrutural dos clusters trinucleares de acetato de rutênio.

Dada às peculiaridades desta classe de compostos, em especial sua estrutura central triangular simétrica e a anisotropia paramagnética da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$, a espectroscopia

de RMN tem-se mostrado como uma ferramenta imprescindível à sua caracterização estrutural. O efeito anisotrópico paramagnético do núcleo central $[\text{Ru}_3\text{O}]$ nestes clusters exerce forte influência nos espectros de ^1H e ^{13}C dos ligantes periféricos, fazendo com que seus deslocamentos químicos nos complexos encontrem-se distribuídos em regiões bem características e distintas em comparação ao espectro dos ligantes livres. Estas características, aliadas à simetria do complexo têm possibilitado a identificação e atribuição inequívoca dos núcleos ^1H e ^{13}C dos complexos além de permitir a comparação direta com outros clusters contendo ligantes análogos.

Por esses motivos, a técnica de RMN aplicada a clusters de acetato de rutênio tem-se mostrado indispensável não só à elucidação estrutural destes complexos, mas também para a investigação de reações de transferência de elétrons¹¹⁷ e cinética de substituição dos ligantes.^{118,119,120,121,122}

2.2.1. Espectroscopia ^1H -RMN dos clusters trinucleares de rutênio

$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$

A Figura 15 e Figura 16 apresentam os espectros de ^1H -RMN dos complexos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$, obtidos a partir de soluções $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{C}^2\text{H}_3\text{CN}$.

As atribuições dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios nos clusters foram baseadas nos deslocamentos químicos dos ligantes livres, constantes de acoplamento spin-spin homonuclear J , e por comparação com complexos análogos descritos na literatura.^{123,124} Os valores dos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento J são mostrados na Tabela 3.

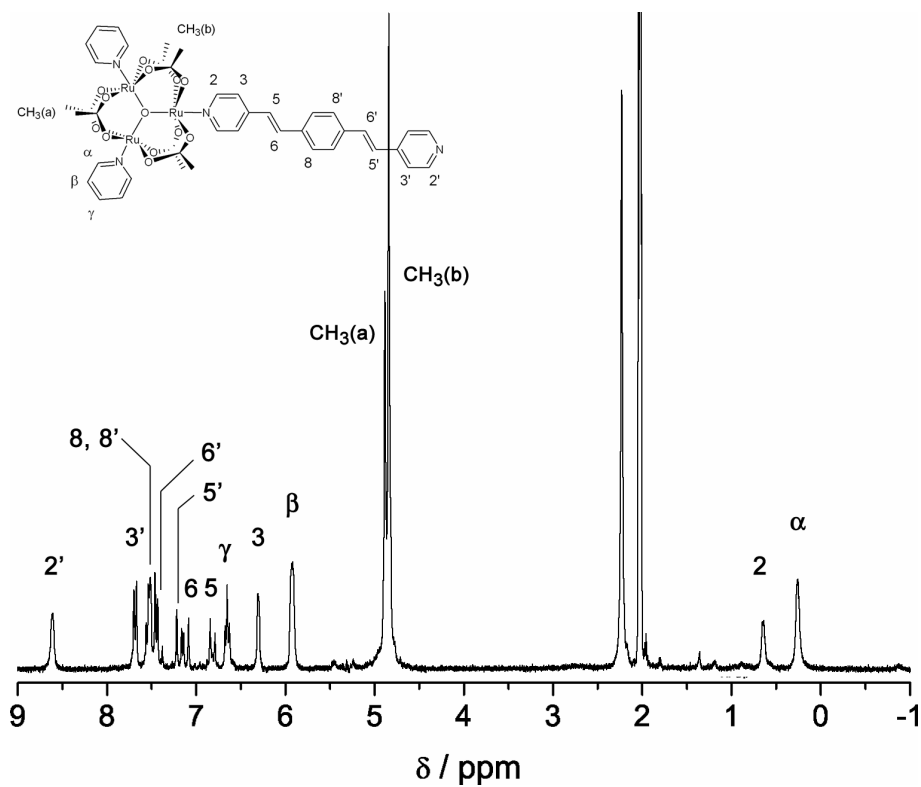


Figura 15: Espectro de ^1H -RMN do monômero $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]\text{BPEB}[\text{PF}_6]$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{C}^2\text{H}_3\text{CN}$.

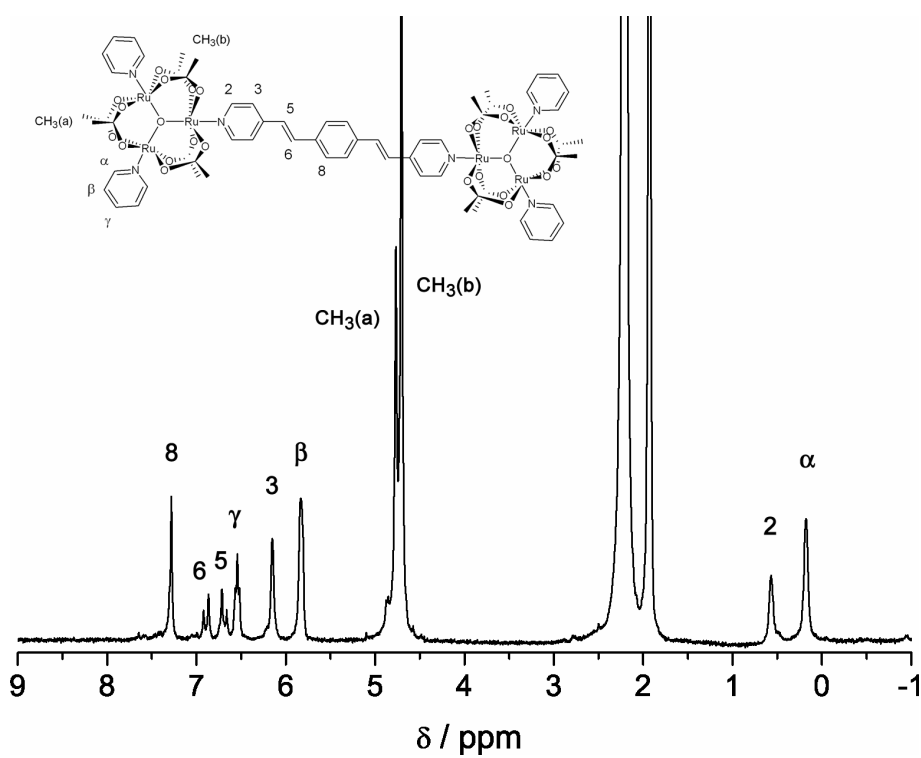


Figura 16: Espectro de ^1H -RMN do dímero $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]\text{BPEB}\}_2$ $(\text{PF}_6)_2$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{C}^2\text{H}_3\text{CN}$.

Tabela 3. Valores dos deslocamentos químicos dos complexos monomérico e dimérico, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6\}_2$, e dos ligantes livres BPEB, piridina e acetato obtidos em soluções de $\text{C}^2\text{H}_3\text{CN}$ ou C^2HCl_3 .

Prótons	Ligante livre	Monômero ^[a]	Dímero ^[a]
BPEB^[b]			
2'	-	8,52 (2H) ^[c]	-
3'	-	7,59 (d, $J=7,8$ Hz, 2H)	-
8'	-	7,44 (m, 2H)	-
5'	-	7,10 (d, $J=16,8$ Hz, 1H)	-
6'	-	7,40 (d, $J=16,5$ Hz, 1H)	-
2	8,60 (d, $J=6,9$ Hz, 4H)	0,56 (2H) ^[c]	0,57 (4H) ^[c]
3	7,39 (d, $J=6,9$ Hz, 4H)	6,21 (2H) ^[c]	6,15 (4H) ^[c]
8	7,58 (s, 4H)	7,36 (m, 2H)	7,28 (s, 4H)
5	7,07 (d, $J=16,5$ Hz, 2H)	6,72 (d, $J=16,5$ Hz, 1H)	6,69 (d, $J=16,5$ Hz, 2H)
6	7,32 (d, $J=16,2$ Hz, 2H)	7,02 (d, $J=16,8$ Hz, 1H)	6,89 (d, $J=16,8$ Hz, 2H)
Piridina^[d]			
α	8,6 (d, $J=5$ Hz, 2H)	0,17 (4H) ^[c]	0,18 (8H) ^[c]
β	7,2 (t, $J=8$ Hz, 2H)	5,83 (4H) ^[c]	5,83 (8H) ^[c]
γ	7,6 (1H)	6,56 (t, $J=7,8$ Hz, 2H)	6,54 (t, $J=7,8$ Hz, 4H)
acetato^[d]			
(a)	2,1 (s, 3H)	4,79 (s, 6H)	4,77 (s, 12H)
(b)	2,1 (s, 3H)	4,75 (s, 12H)	4,70 (s, 24H)

^[a] C^2HCl_3 ; ^[b] $\text{C}^2\text{H}_3\text{CN}$; ^[c] sinais alargados; ^[d] dados da coleção SADTLER RESEARCH LABORATORIES (*apud* Nikolaou S.)³³.

Os espectros de ^1H -RMN dos clusters trinucleares de rutênio com ligantes N-heterocíclicos apresentam um comportamento bem característico cujos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios vicinais ao átomo N-coordenante sofrem pronunciados deslocamentos para região de campo alto.^{32,124} De fato, nos espectros dos complexos mono

(Figura 15) e dimérico (Figura 16), esse efeito também é notado, e os hidrogênios α , β e γ do ligante piridínico e os 2, 3, 5 e 6 do ligante BPEB sofrem os maiores deslocamentos, decrescendo à medida que esses átomos se distanciam dos centros metálicos.

Curiosamente, os hidrogênios dos grupos acetatos apresentam um comportamento oposto, e seus sinais, relativos ao acetato livre, são deslocados para região de campo baixo, dando origem a dois grupos de sinais distintamente posicionados. Tal duplicação de sinais se deve as diferenças de ambientes químicos, originado pela presença dos diferentes ligantes terminais, neste caso a piridina e o BPEB.

O comportamento, de caráter ambíguo em uma primeira análise, pode ser explicado sob a óptica da química dos clusters trinucleares de acetato de rutênio. Nos clusters trinucleares de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^+$, cada átomo de rutênio apresenta-se em estado de oxidação formal III ($4d^5$) e o complexo apresentaria, portanto, três elétrons desemparelhados. No entanto, a estrutura triangular mantida pelas pontes acetato e oxo central favorece o acoplamento orbital e a deslocalização dos elétrons dos metais, e desta forma, apenas um elétron desemparelhado ($S = \frac{1}{2}$), deslocalizado sobre todo o sistema, é encontrado. Sobre esse único elétron desemparelhado o comportamento espectral de RMN é discutido.

Basicamente, os efeitos anisotrópicos paramagnéticos associados à unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ manifestam-se através do mecanismo denominado de pseudocontato. Tal mecanismo manifesta-se através de interações dipolares entre o centro paramagnético metálico e os núcleos de hidrogênio observados sendo, portanto, dependente da distância e da posição relativa de cada núcleo.¹²⁵ Como as interações dependem das orientações dos núcleos observados em relação ao centro paramagnético, torna-se possível a ocorrência de deslocamentos tanto para regiões de campo alto quanto para campo baixo. Isso explica, por exemplo, porque os núcleos de hidrogênio em posição α apresentam os maiores

deslocamentos, decrescendo em intensidade à medida que esses núcleos se afastam dos átomos de rutênio. Também explica o fato dos núcleos de hidrogênio dos acetatos apresentarem deslocamentos em sentido oposto (campo baixo), devido à sua posição em relação ao elétron desemparelhado. Finalmente, vale ressaltar que tanto para o complexo monomérico quanto ao dimérico, os sinais e integrais dos núcleos de hidrogênio apresentam-se em pleno acordo com as estruturas e simetrias propostas, e os grupos etilenos do ligante BPEB apresentam constantes de acoplamento J_{AB} com valores correspondentes a conformação *trans* do ligante.¹²⁶

2.3. Espectroscopia eletrônica, eletroquímica e espectroeletroquímica

Os clusters trinucleares de acetato de rutênio apresentam um rico comportamento eletroquímico, com até cinco ondas eletroquímicas reversíveis, acessíveis na maioria dos solventes comumente empregados em voltametria cíclica. Em função de sua estrutura triangular, a geometria destes clusters favorece a interação eletrônica entre os íons metálicos. Assim, suas propriedades eletroquímicas e seus múltiplos estados de oxidação são decorrências da alta deslocalização eletrônica no complexo, comportando-se como um sistema de valência mista classe III (Robin – Day)⁴². De fato, a interação eletrônica entre os íons rutênios é tão elevada que o núcleo central $[Ru_3O]$ pode ser considerado como um único centro metálico.^{127,128} Outra característica que tornam os clusters trinucleares de acetato de rutênio tão interessantes do ponto de vista eletroquímico é a possibilidade de modulação das propriedades eletrônicas e eletroquímicas pela escolha dos ligantes terminais e/ou o ligante de ponte.⁴⁴

Por outro lado, o BPEB é um ligante bastante versátil tanto do ponto de vista estrutural, quanto eletrônico e eletroquímico, permitindo a oportunidade de se estudar as transições eletrônicas nos clusters associados às propriedades doadoras/aceitadoras do ligante em diferentes estados de oxidação.

Assim, os clusters mono e dimérico $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ foram estudados e caracterizados pelas voltametrias cíclica e de pulso diferencial, espectroscopia eletrônica e espectroeletroquímica. A apresentação e discussão desses resultados são fornecidas a seguir.

2.3.1. Espectroscopia eletrônica e eletroquímica do ligante BPEB livre

Os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do ligante BPEB livre em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF₆, são mostrados na Figura 17.

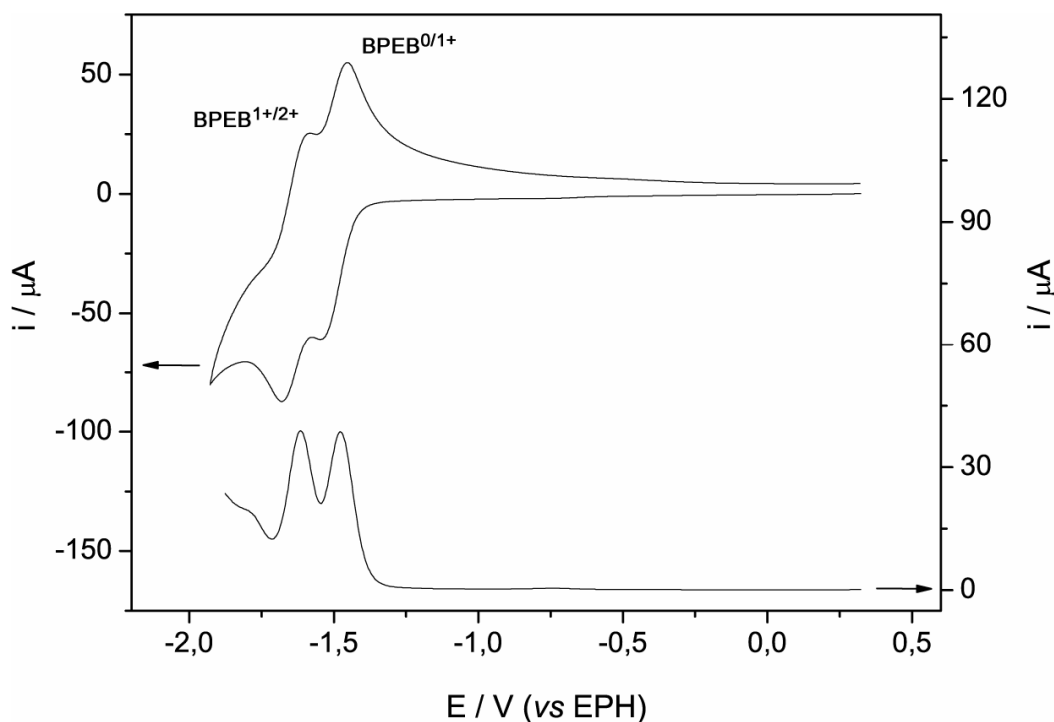


Figura 17: Voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do ligante BPEB em DMF.

O comportamento eletroquímico do ligante consiste em dois processos sucessíveis, reversíveis e monoelétrônicos centrados em -1,48 e -1,61 V (*versus* EPH), que podem ser atribuídos aos processos de redução $\text{BPEB}^{0/\cdot-}$ e $\text{BPEB}^{\cdot-/-2}$, respectivamente. O perfil espectroeletroquímico associado a esses processos pode ser observado na Figura 18.

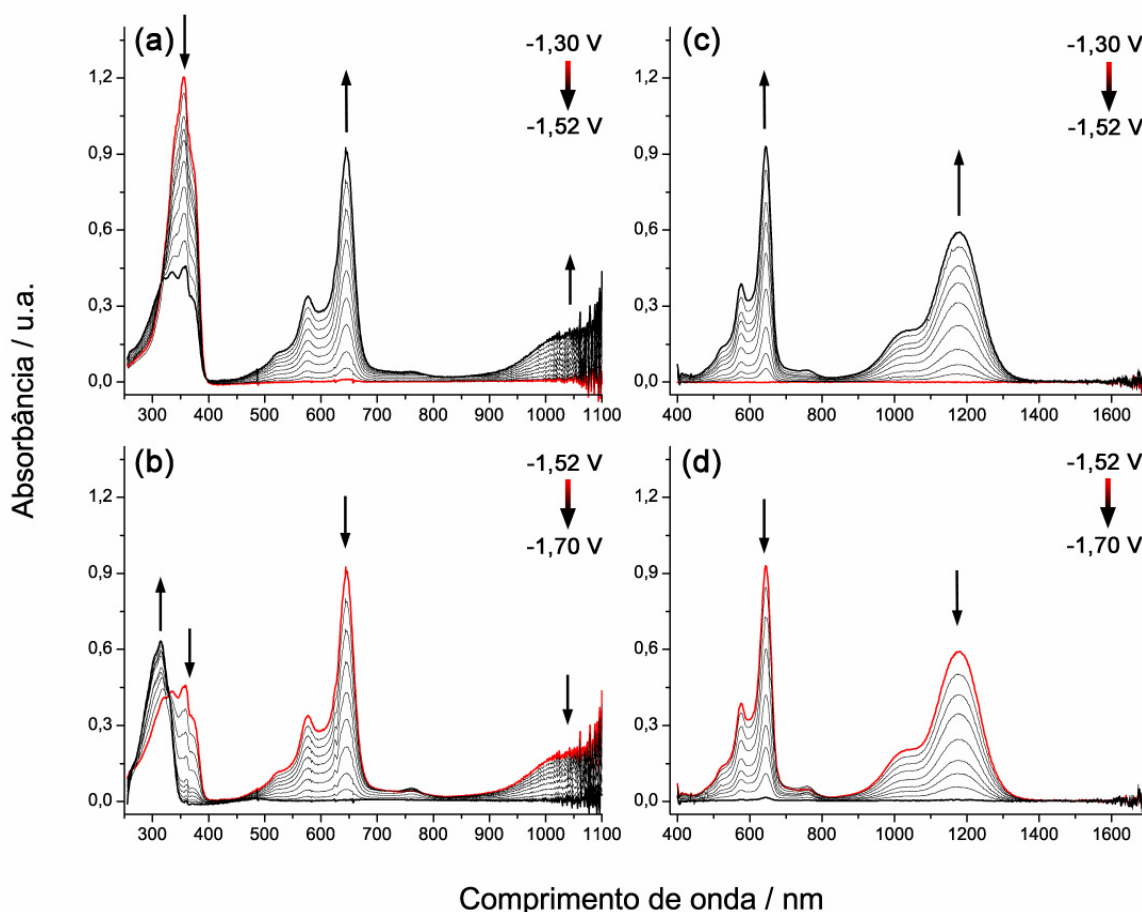


Figura 18: Espectroeletroquímica do ligante BPEB livre em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF₆, mostrando o primeiro (a) e (c), e segundo (b) e (d) processos de redução em diferentes regiões do espectro UV-visível e infravermelho próximo.

O primeiro processo redox, em -1,48 V é marcado pelo decréscimo parcial da banda interna do ligante (IL), $\pi \rightarrow \pi^*$, com o máximo de absorção em 356 nm, concomitantemente ao surgimento de dois conjuntos de bandas com máximos em 646 e 1180 nm, respectivamente. Essas novas bandas, em 646 e 1180 nm, apresentaram um coeficiente

de absorvidade molar de 35600 e 22670 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectivamente, e foram atribuídas às transições $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ e $\pi_2 \rightarrow \pi^*$ do ligante radicalar. De fato, esse tipo de comportamento é característico de sistemas N-heterocíclicos compostos e também pode ser observado na redução dos ligantes 2,2'-bipiridina, 2,2'-bipirimidinas e compostos viologênicos.¹²⁹

O processo seguinte pode ser atribuído à formação do bi-ânion pela redução do ligante radical e conduz ao decréscimo das bandas em 356, 646 e 1180 nm e o aparecimento de uma banda de maior energia em 314 nm, atribuída a transição IL, $\pi \rightarrow \pi^*$, do BPEB duplamente reduzido.

2.3.2. Espectroscopia eletrônica e eletroquímica dos clusters trinucleares de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$

Na Figura 19 são mostrados os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ obtidos a partir das soluções $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ dos clusters em DMF ($0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF₆).

Nestes voltamogramas podem ser observados cinco pares de processos de oxidação-redução, entre -2,0 e 1,5 V (*versus* EPH), dos quais os três primeiros, em potenciais mais positivos, podem ser atribuídos aos processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e os outros dois são pertencentes aos processos redox do ligante BPEB. Exceto para o último potencial redox do ligante BPEB no cluster dimérico, o comportamento eletroquímico dos complexos foram caracterizados como quase-reversíveis, com valores da razão i_{pc} / i_{pa} próximos de um e a diferença entre os valores E_{pc} e E_{pa} variando de 65 mV a 90 mV entre as velocidades de varredura 20 a 200 mV s^{-1} . Os valores de $E_{1/2}$ destes processos estão listados na Tabela 4.

Em relação ao cluster monomérico, os valores de $E_{1/2}$ da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ no dímero estão ligeiramente deslocados para potenciais mais negativos, tornando-se mais

pronunciados à medida que estados de oxidação mais baixos são alcançados. De forma análoga, os potenciais de oxi-redução associados ao ligante BPEB nos complexos encontram-se deslocados para potenciais mais negativos, em relação ao BPEB livre, e esse deslocamento torna-se maior à medida que o número de grupos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]$ coordenados ao ligante aumenta. Estes comportamentos podem ser explicados a partir da característica π -aceitadora/doadora e do aumento na densidade eletrônica do ligante BPEB, ocasionado pela presença de unidade(s) $[\text{Ru}_3\text{O}]^{-1}$ reduzida(s) coordenada(s) ao ligante.

Conforme discutido no item anterior, os potenciais redox dos clusters trinucleares de acetato de rutênio apresentam uma forte dependência com as características π -aceitadora/doadora dos ligantes terminais. Nos complexos mono e dimérico, o ligante BPEB apresenta um comportamento tipicamente π -doador e essa característica pôde ser evidenciada na comparação dos valores de $E_{1/2}$ do processo $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$ para a série clusters monoméricos contendo diferentes ligantes N-heterocíclicos com os resultados de ESI-MS (Tabela 2). No caso do dímero, pôde-se observar um deslocamento ainda maior nos valores de $E_{1/2}$ do grupo $[\text{Ru}_3\text{O}]$, e esse efeito pode estar associado ao aumento do caráter doador do ligante BPEB favorecido pelo aumento de sua densidade eletrônica promovido pela ligação de uma segunda unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$. Assim, esse efeito tende a tornar-se maior à medida que estados de oxidação mais baixos são acessados.

Os espectros eletrônicos dos complexos mono e diméricos são mostrados na Figura 20 (a) e (b) respectivamente, e seus máximos de absorção estão reunidos na Tabela 4. As atribuições das bandas de absorção nestes espectros foram realizadas a partir da análise dos experimentos de espectroeletróquímica, por comparação aos clusters monoméricos e diméricos descritos na literatura,^{50,130} ou através de comparações com o espectro eletrônico calculado para o cluster simétrico de piridina $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3]^+$.⁵⁴

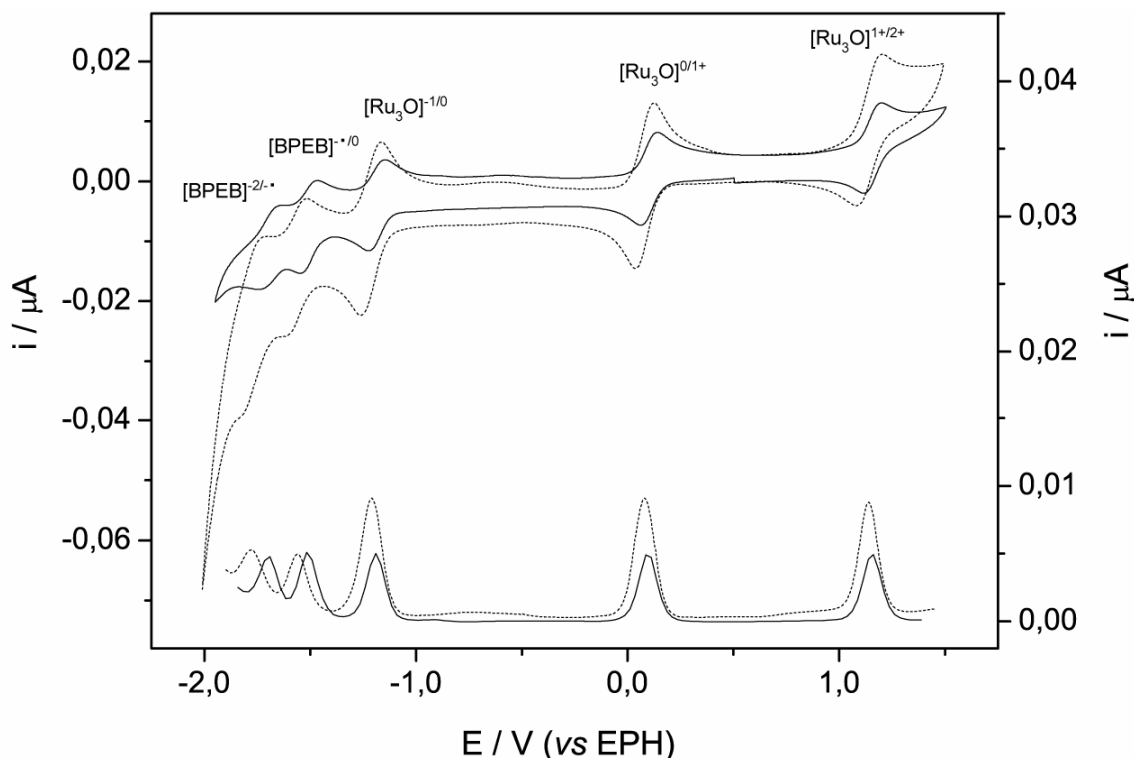


Figura 19: Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ (—) e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ (.....) em DMF.

Tabela 4: Coleção dos dados de espectroscopia eletrônica e eletroquímica para o BPEB livre, e para os clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$.

Espectro eletrônico	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon 10^4 / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$				
	IL ^[a]	TCCL ^[a]	IC ^[a]	IC	IC
BPEB	356 (4,61)	-	-	-	-
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$	372 (3,64)			694 (0,55)	
<i>desconvolução</i>	356 (2,34)	400 (2,14)	500 (0,22)	615 (0,32)	705 (0,50)
$\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$	392 (5,12)			692 (1,31)	
<i>desconvolução</i>	354 (2,89)	405 (4,33)	505 (0,51)	610 (0,78)	705(1,24)
Eletroquímica	^[c] $E_{1/2} / \text{V vs EPH}$				
	BPEB ^{2-/1-}	BPEB ^{1-/0}	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{1-/0}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/1+}$	$[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+/2+}$
BPEB	-1,61	-1,48	-	-	-
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$	-1,70	-1,52	-1,19	+0,09	+1,15
$\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$	-1,78	-1,56	-1,21	+0,08	+1,14

^[a] IL = interna do ligante; TCCL = transferência de carga cluster para ligante; IC = interna do cluster. ^[b] banda sobreposta a TCCL. ^[c] Potenciais $E_{1/2}$ medidos em acetonitrila.

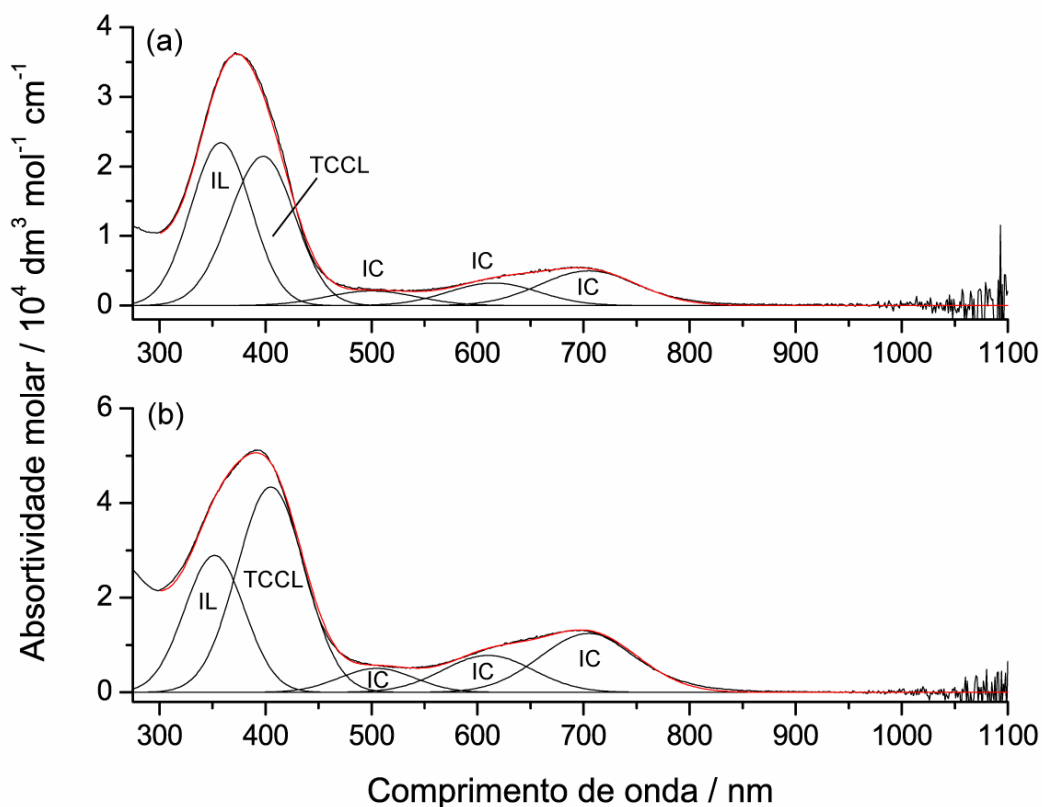


Figura 20: Desconvolução dos espectros eletrônicos dos clusters $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ (a) e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ (b). As curvas em vermelho representam as somas das curvas gaussianas individuais.

Os perfis espectroeletrônicos dos complexos trinucleares de acetato de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ foram estudados em soluções de DMF. Na Figura 21 e Figura 22 são mostrados os comportamentos espectroeletrônicos do complexo mono e dimérico, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$, durante os cinco processos redox denominados de (a) a (e). Em ambos complexos, o comportamento espectroeletrônico associado aos três processos redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ e aos dois do ligante BPEB foi praticamente idêntico, e as descrições destes processos para o cluster monomérico podem ser extrapoladas ao complexo dimérico.

Na Figura 21(a), as variações espectrais mostradas podem ser atribuídas ao processo formal de oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/+2}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$ para $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$) em +1,16 V (*versus* EPH) e são caracterizadas pelo desdobramento da banda IC, em 694 nm, em duas outras bandas, uma em maior e outra em menor energia, ao redor de 590 e 790 nm, respectivamente.

De modo geral, a oxidação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^{1+}$ promove a retirada do elétron desemparelhado ($S = 1/2$) do orbital HOMO, passando este a ser o LUMO no cluster $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}$. Desta forma, uma nova transição de mais baixa energia pode ocorrer e esta é responsável pela banda em 790 nm. Por outro lado, a oxidação do cluster leva a estabilização desigual dos níveis $d\pi$ do cluster em função de suas simetrias, e esta é responsável pelo deslocamento da banda IC para 590 nm. O processo também afeta a banda centrada em 372 nm que apresenta contribuições das transições IL e TCCL. Assim, à medida que o elétron responsável pela transição de transferência de carga TCCL é removido, ocorre o decréscimo da banda ao redor de 400 nm, deixando apenas a banda em 385 nm correspondente à transição IL (BPEB). O deslocamento da transição IL (BPEB) de 356 para 385 nm se deve ao aumento do estado de oxidação do cluster, e também é observado na oxidação de outros complexos metálicos apresentados nesta tese e na protonação ou metilação do ligante.

A primeira redução do cluster corresponde ao processo $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/0}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}$ para $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$) em +0,09 V (*versus* EPH) e resulta no deslocamento batocrômico da banda IC no espectro visível de 692 para 910 nm (Figura 21-b). A adição de um elétron à unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ acarreta num aumento de energia dos níveis eletrônicos ocupados do cluster metálico, levando o deslocamento desta transição para o vermelho. Pela mesma razão, a transição TCCL também sofre um deslocamento batocrômico, de ~400 para 510 nm.

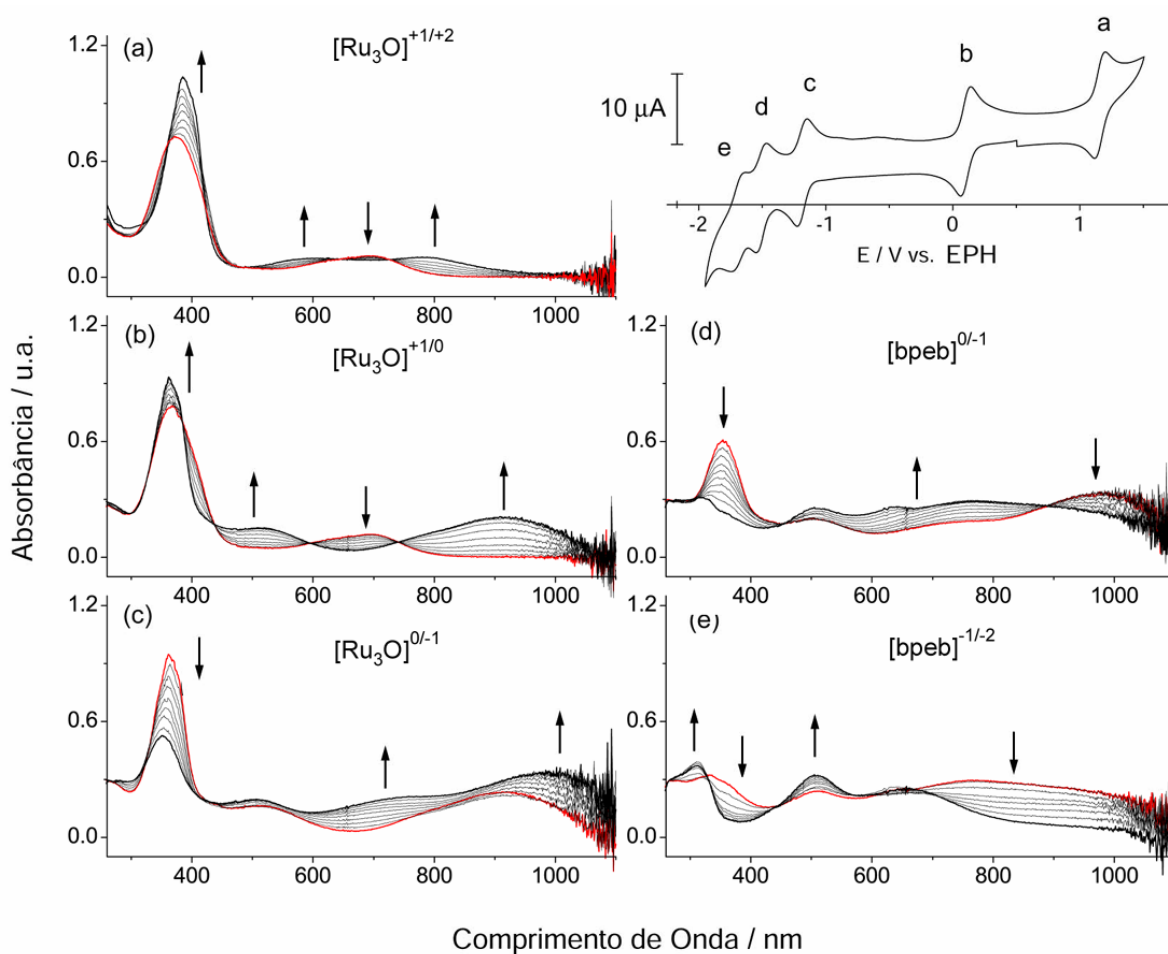


Figura 21: Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF₆, cujos processos estão representados de (a) - (e).

O processo seguinte (Figura 21-c) pode ser atribuído à segunda redução da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/-1}$ ($\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$ para $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$) em $-1,19 \text{ V}$ (*versus* EPH). Em analogia ao processo anterior, a adição do segundo elétron ao complexo acarreta o deslocamento da banda IC de 910 para 980 nm devido ao aumento energético dos níveis eletrônicos do cluster.

Curiosamente, pôde-se observar um decréscimo da banda em torno de 360 nm e o surgimento de uma banda alargada na região de 700 nm. Este comportamento, embora não

totalmente elucidado, pode ser atribuído à transição TCCL, $d\pi \rightarrow p\pi^*$, que se desloca à região do vermelho em função da deslocalização do elétron adicionado sobre o sistema π -conjugado do ligante BPEB. De fato, esse comportamento vem sendo observado para uma série de ligantes π -conjugado, como a pirazina, 4,4'-bpy e BPE e tem sido atribuído ao forte acoplamento eletrônico desses ligantes com o cluster reduzido.^{50,48,49,130,131}

O quarto processo redox (Figura 21-d) corresponde à redução do ligante BPEB^{0/-•}, em -1,51 V (*versus* EPH), e é caracterizado pelo decréscimo parcial da banda IL em 352 nm e pelo surgimento de uma nova banda IL em torno de 650 nm, atribuída à formação da espécie BPEB^{-•} radicalar.

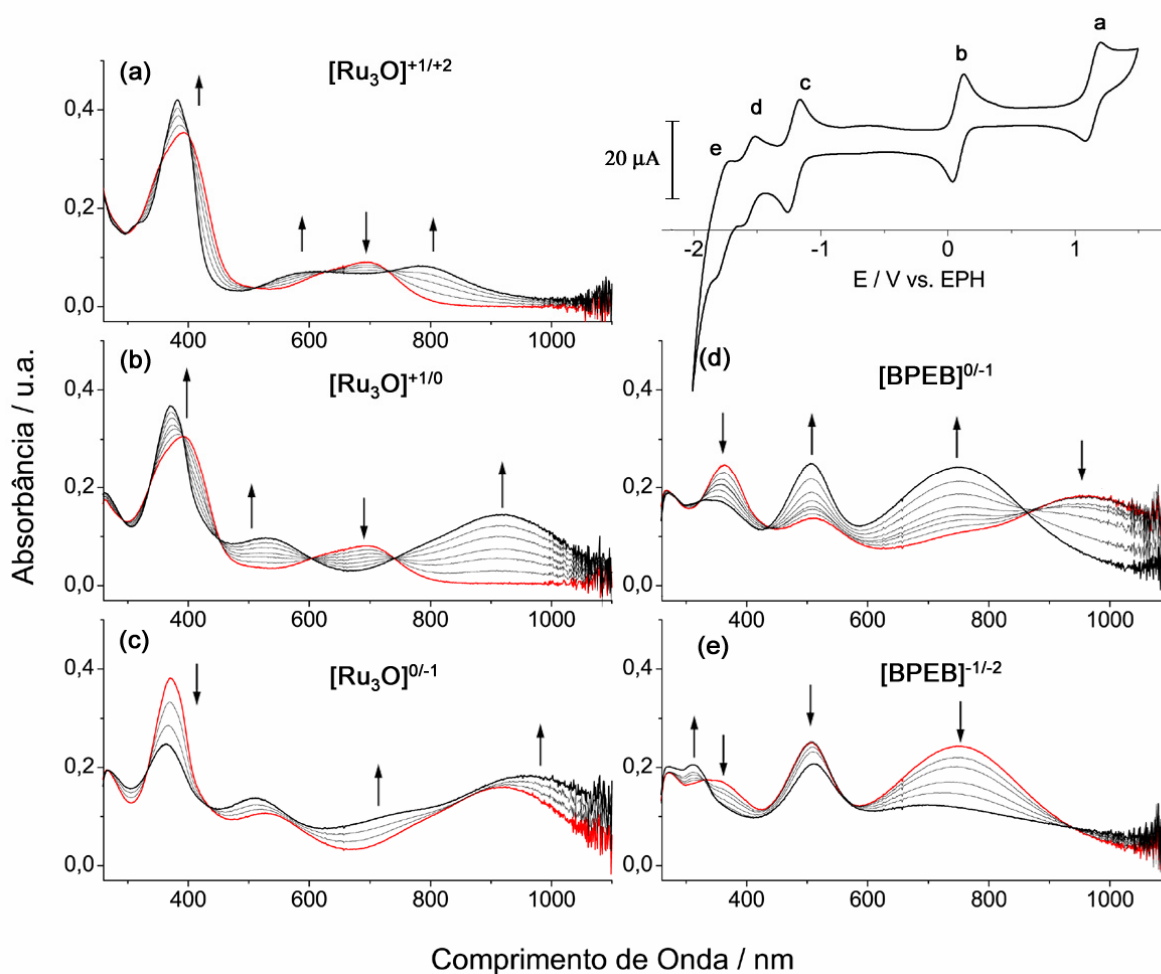


Figura 22: Espectroeletróquímica do complexo $\{[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ em DMF, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAPF₆, cujos processos estão representados em (a) - (e).

Finalmente, o quinto processo (Figura 21-e) em $-1,69$ V (*versus* EPH) corresponde a segunda redução do ligante $\text{BPEB}^{\cdot-/2}$ com o decréscimo total das bandas em 352 e ~ 650 nm e o surgimento de uma nova transição IL em 312 nm atribuída a formação da espécie BPEB duplamente reduzida. Observam-se também mudanças na região de 400 a 700 nm, com surgimento de uma banda em 510 nm referente à formação da espécie totalmente reduzida $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$, com a perda do átomo de oxigênio central.^{43,45}

Nos clusters trigonais de acetato de rutênio o átomo central de oxigênio apresenta papel fundamental na estabilização da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ por meio de ligações múltiplas entre os orbitais $p(\pi)$ do oxigênio e $d(\pi)$ do metal. A saída do oxigênio central ao cluster de rutênio já foi observada em alguns sistemas e é facilitada pela presença de ligantes π -aceitadores, como o BPEB^{2-} reduzido, que deslocam o potencial de redução do cluster para dentro da janela eletroquímica de alguns solventes orgânicos. Desta forma elétrons podem ser adicionado aos orbitais $d\pi$ do Ru^{III} formando a espécie totalmente reduzida $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$. Neste estado de oxidação a interação dos metais com o átomo central de oxigênio não é mais possível, provocando sua liberação da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$.

Em solução, a saída do oxigênio central já foi observada para a espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$, porém a espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ gerada na reação química acoplada tem seu potencial de redução bastante deslocado para valores mais positivos e é então imediatamente reduzida para a espécie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$. No sistema em questão, o processo de formação da espécie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ocorre desta forma, através do lento mecanismo de liberação do oxigênio da espécie $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{O}$ para $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ e sua imediata redução á $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$. Nos voltamogramas cíclicos esta etapa não pôde ser observada devido à escala de tempo das medidas.

3. Dispositivos eletrocromicos

3.1. Introdução

Eletrocromismo, ou efeito cromógeno, é genericamente definido como o fenômeno regido pela mudança de coloração, reversível, que ocorre em certos materiais quando submetidos a variações de potencial eletroquímico. Este termo foi primeiramente empregado por J. R. Platt¹³² em 1961, sob o qual descrevia as modificações nos espectros de absorção e emissão de pigmentos orgânicos submetidos à presença de um campo elétrico. Assim, em analogia aos termos termocromismo e fotocromismo que se referem às mudanças de coloração em função da temperatura e exposição à luz, respectivamente, eletrocromismo descreve, genericamente, mudanças de coloração induzida pela aplicação de um potencial elétrico ou eletroquímico.

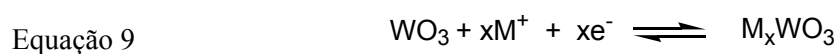
Embora a descrição do fenômeno por Platt tenha ocorrido no início da década de 60, o desenvolvimento tecnológico dos dispositivos eletrocromicos deu-se somente uma década depois, em 1973, quando Deb e colaboradores^{133,134} propuseram o primeiro dispositivo eletrocromico baseado na inserção/exclusão de íons em filmes de óxidos de tungstênio (WO_3). No entanto, devido a suas características eletrocromicas serem regidas pelos processos de transporte de íons nos filmes, seu tempo de resposta foi considerado longo, da ordem de 1 - 100s, o que dificultou sua aceitação no mercado de mostradores (*displays*).

Por outro lado, os mostradores baseados na tecnologia de cristais líquidos, que se desenvolviam paralelamente aos dispositivos eletrocromicos, apresentavam tempos de resposta mais rápidos, entre 0,1 - 100 ms. Nessa disputa, os dispositivos de cristais líquidos projetaram-se à frente e se desenvolveram de forma massiva durante as 3 décadas seguintes, tornando-se atualmente a principal tecnologia na área de mostradores.

Porém, com a retomada das pesquisas em dispositivos eletrocromicos em meados da década de 80 impulsionada pela proposta de Granqvist¹³⁵ e Lambert¹³⁶ de sua utilização em janelas ópticas para o controle de luminosidade, também conhecidas como “janelas inteligentes” ou “*smart windows*”,¹³⁷ essa tecnologia foi novamente recolocada em pauta. Desde então, novos materiais eletrocromicos têm surgido nos últimos anos, impulsionados por avanços na área nanotecnológica e na preparação de filmes nano-estruturados.

Nos dispositivos eletrocromicos mais comuns, a mudança na coloração pode ser resultante da inserção/exclusão de íons em filmes de óxidos inorgânicos, ou de processos redox de suas espécies constituintes cujas características espectrais variam em função de seu estado de oxidação. Nessa última classe, incluem-se os polímeros condutores, espécies moleculares orgânicas e os compostos de coordenação.

Um exemplo de material eletrocromico muito estudado é o óxido de tungstênio (WO_3)^{138,139,140}. Normalmente, este óxido é depositado como filmes finos amorfos ou policristalinos sobre um substrato transparente e condutor, por métodos sol-gel, deposição química a vapor, eletroquímica, entre outros. O processo eletrocromico pode ser descrito como:



onde M^+ representa os cátions H^+ , Li^+ , Na^+ ou K^+ . A coloração nesse sistema é obtida quando esses íons e elétrons são, eletroquimicamente, transferidos para dentro da matriz de WO_3 pela aplicação de um potencial externo. O resultado é a formação do composto M_xWO_3 , também conhecido como bronze de tungstênio, que pode retornar reversivelmente ao estado incolor pela aplicação de um potencial contrário. Neste sistema, o mecanismo de coloração envolve a difusão de cátions (M^+) para os interstícios do WO_3 sólido. As constantes de difusão típicas descritas para este fenômeno residem em torno de

10^{-9} a 10^{-12} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Esses valores são muito menores que aos valores associados à difusão iônica no líquido ou gel (10^{-3} a 10^{-5} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e podem explicar a cinética relativamente lenta de coloração/descoloração desses sistemas, que pode chegar a dezenas de segundos.

Por outro lado, filmes finos nanocristalinos de óxidos semicondutores como o TiO_2 são uma classe de substratos interessantes, pois apresentam estrutura mesoporosa nanocristalina com elevada área superficial. Além disso, devido a sua alta barreira de energia entre as bandas de valência e condução, -3,2 eV para o TiO_2 anatase por exemplo, esses filmes apresentam transparência à luz visível tornando-os atrativos para elaboração de dispositivos opto-eletrônicos. Na área dos dispositivos eletrocromáticos, esses filmes vêm sendo empregado com sucesso nos últimos anos.^{141,142,143} A estrutura mesoporosa destes filmes possibilita uma alta concentração de sítios eletroativos essencial à coloração do dispositivo.¹⁴¹

Nos dispositivos eletrocromáticos de TiO_2 modificados com eletrocromóforos, os viologênicos apresentam-se como uma classe de compostos amplamente utilizada (Figura 23). Esses compostos são sais dissustituídos de bipyridinas, podendo ser encontrados em três diferentes estados redox, cujas estruturas são apresentadas na Figura 24.

Dos estados de oxi-redução mostrados na Figura 24, o dication é o mais estável sendo transparente nesta condição. O processo de redução monoelétrica leva o dication à formação do cátion radicalar, cuja estabilidade é atribuída a deslocalização do elétron desemparelhado sobre todo o sistema aromático. Os cátions radicalares dos viologênicos possuem uma coloração intensa com altos valores de coeficiente de extinção molar, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da espécie radicalar.

As escolhas adequadas dos substituintes covalentemente ligados aos átomos de nitrogênio nos compostos viologênicos podem proporcionar diferentes níveis de energia aos orbitais moleculares específicos, ocasionando diferentes colorações aos compostos. Grupos

alquilas, por exemplo, promovem uma coloração azul/violeta, enquanto grupos arilas como o 4-cianofenil no composto N,N' -bis(4-cianofenil)-4,4'-bipiridina, geralmente proporcionam uma coloração verde ao cátion radical.

A segunda redução da molécula conduz a descoloração do dispositivo, uma vez que a transição responsável pela coloração é extinta pela redução do segundo anel piridínico.

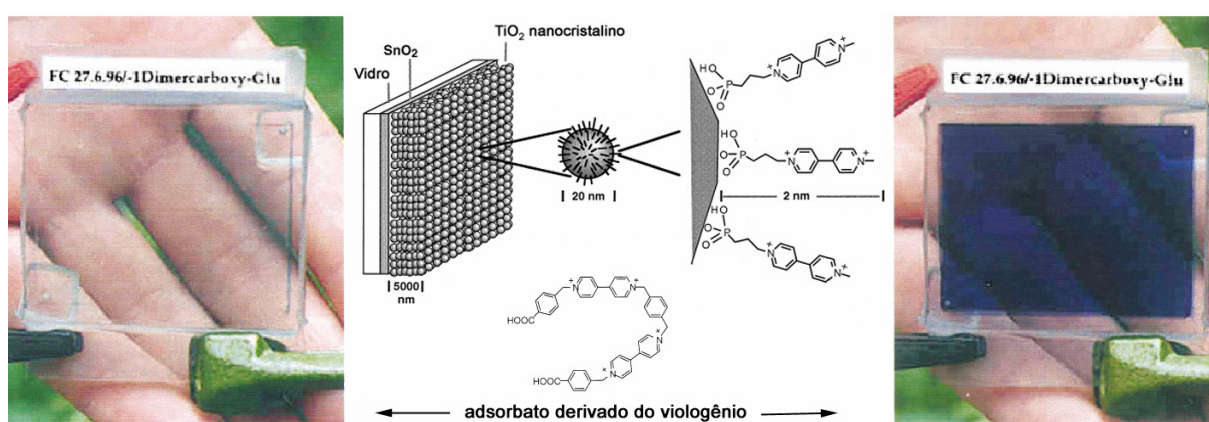


Figura 23: Exemplo de um dispositivo eletrocromico baseado no derivado de viologênio (esquerda e direita). Eletrodo de TiO_2 nanocristalino modificado do dispositivo eletrocromico (centro). Adaptado da referência 141.

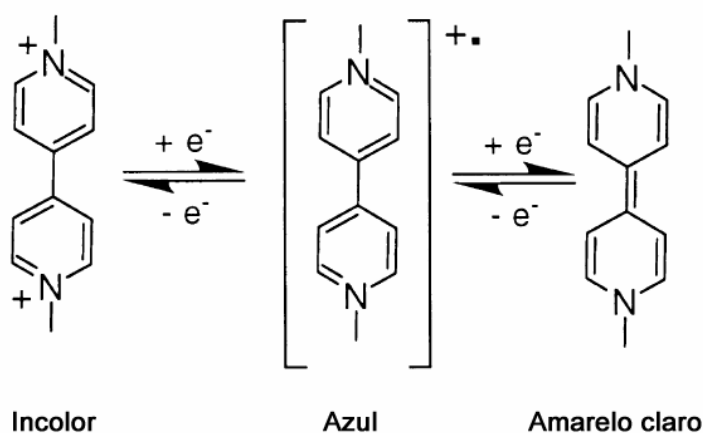


Figura 24: Representação estrutural do sal N,N' -dimetil-bipiridina em três diferentes estados de oxidação: dicátion (incolor), cátion radicalar (azul) e reduzido (amarelo claro).

O princípio de funcionamento de um dispositivo eletrocromático constituído de uma monocamada molecular eletroativa adsorvida sobre o filme nanocristalino de TiO_2 é mostrado na Figura 25. Os dispositivos são estruturalmente muito semelhantes às células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes, no entanto, o princípio de funcionamento é bem distinto. O eletrodo principal é composto de um material semiconductor nanocristalino como, por exemplo, dióxido de titânio. Nele encontra-se adsorvida uma monocamada de espécies eletrocromáticas, moléculas que exibem diferentes colorações em diferentes estados de oxidação, como os viologênicos. A alta porosidade do filme combinada à eficiente adsorção do eletrocromóforo forma o elemento eletrocromático do dispositivo. A vantagem na utilização de filmes nano-estruturados está associada ao aumento da área superficial para a adsorção de espécies ativas. Desta forma, uma amplificação típica entre 100 a 1000 vezes na eficiência de coloração, em relação a uma superfície lisa, pode ser obtida. No caso onde o modificador é aplicado a uma superfície com baixa rugosidade, a coloração é quase imperceptível.

O contra-eletrodo também pode ser constituído por um filme nanocristalino, neste caso, com características de condutores metálicos, e pode ou não ser modificado com espécies doadoras de elétrons. No caso de não haver modificação molecular, é a própria característica doadora do material, acoplada com a habilidade do material armazenar a carga requerida, que proporciona o efeito de memória óptica ao dispositivo. Um refletor, composto de um pigmento branco como o rutilo (TiO_2) ou óxido de zinco, pode ser integrado ao dispositivo entre os eletrodos proporcionando um fundo refletor ao eletrodo colorido. Utilizando esse sistema, Cummins *et al.*¹⁴⁴ construíram recentemente um modelo de janela eletrocromática ultra-rápida, exibindo tempos de coloração/descoloração em torno de 250 ms e um tempo de memória maior que 600 segundos (tempo em que a transmitância aumenta ou diminui ~5%).

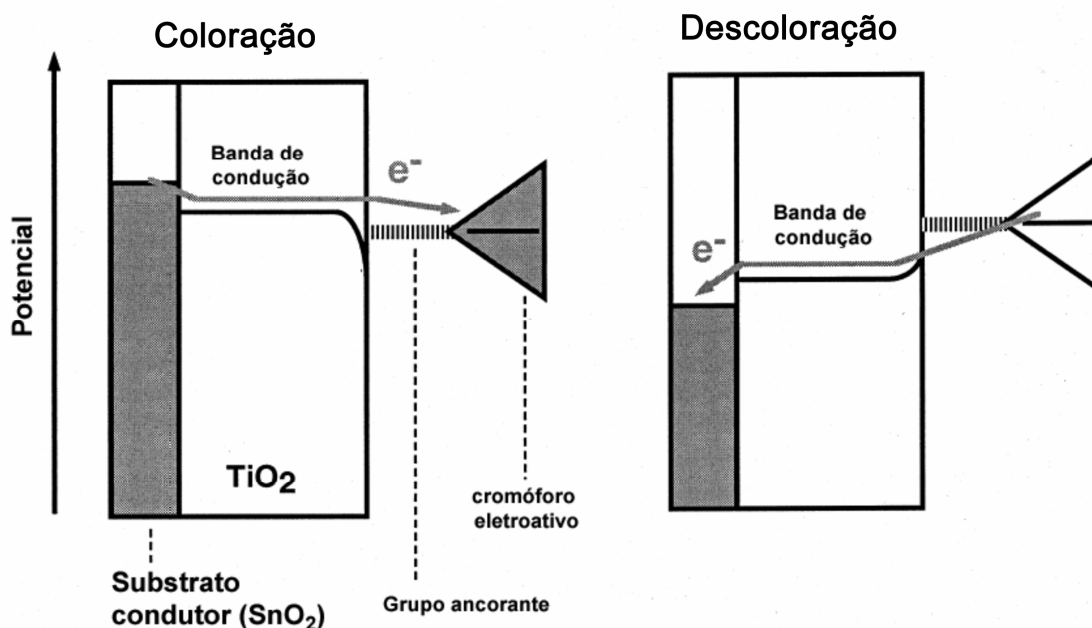


Figura 25: Princípio de funcionamento de um dispositivo electrocromico constituído de um semicondutor nanocristalino com uma monocamada cromofórica adsorvida. O potencial redox do electrocromóforo situa-se acima do potencial da borda da banda de condução (V_{cb}) do semicondutor na interface sólido-líquido. Deste modo, os elétrons podem fluir reversivelmente da banda de condução do semicondutor para as moléculas adsorvidas (esquerda). Nessa situação, o semicondutor comporta-se como um condutor de elétrons para as espécies electroativas. A reversibilidade da operação requer que a V_{cb} do óxido seja ajustada para abaixo do potencial de redução da espécie electrocromica. Dessa forma podem-se aplicar potenciais positivos ao eletrodo electrocromico revertendo o processo (direita). Adaptado da referência 141.

Uma classe de compostos electrocromicos interessante são os complexos trinuclear de acetato de rutênio, genericamente chamados de clusters de rutênio. São complexos versáteis que apresentam fórmula geral $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$ (onde L = solventes ou ligantes N-heterocíclicos) e estrutura triangular no qual os íons metálicos são mantidos na estrutura por ligações μ -oxo e pontes carboxilatos.^{127,145} Do ponto de vista electroquímico, esses compostos apresentam-se como espécies interessantes, pois a unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]$ central pode apresentar até cinco processos monoelectrônicos reversíveis entre -1,5 a 2,5 V (versus EPH). A interação electrónica entre os íons rutênios é tão elevada que o núcleo central $[\text{Ru}_3\text{O}]$

se apresenta totalmente deslocalizado, comportando-se como um único metal.^{127,128} Outra característica importante a respeito destes complexos é a possibilidade de modulação de suas características eletrônicas e eletroquímicas pela escolha dos ligantes terminais e/ou o ligante de ponte.^{44,146} Além disso, cada um dos processos monoelétrônicos também é acompanhado por uma mudança de coloração drástica,^{44,45,147} proporcionando uma combinação de estímulo eletroquímico e resposta eletrônica apropriada aos dispositivos electrocrômicos. Neste sentido o cluster de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ foi caracterizado, do ponto de vista eletrônico e eletroquímico, sob a forma de filmes moleculares adsorvidos sobre eletrodos de dióxido de titânio nanocristalino. Este capítulo apresenta os resultados obtidos com o cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ como electrocromóforo em dispositivos electrocrômicos de TiO_2 nanocristalinos (Figura 26).

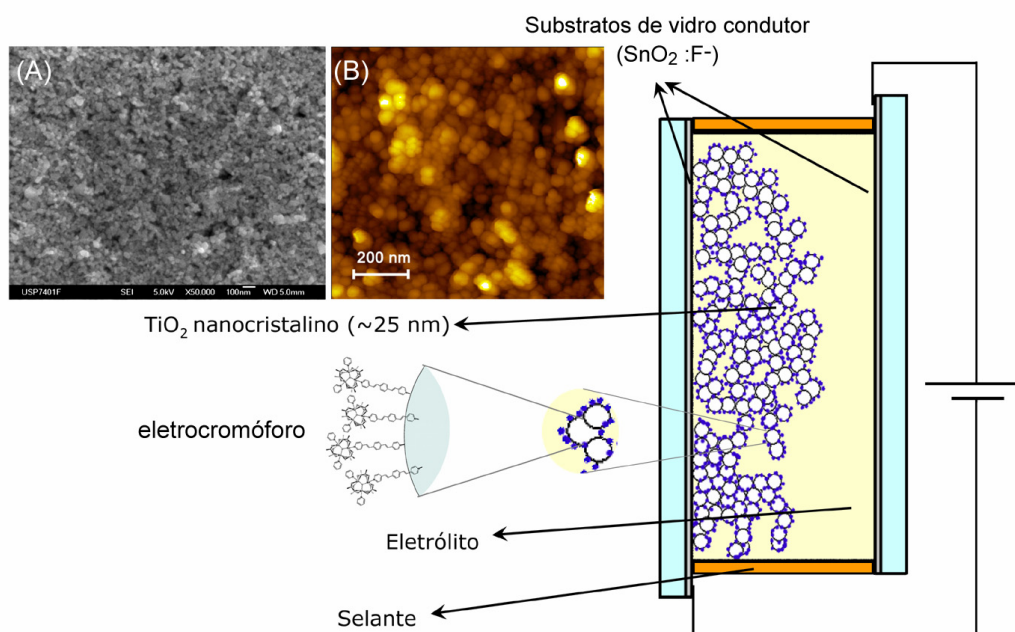


Figura 26: Esquema das partes do dispositivo electrocrômico de TiO_2 nanocristalino modificado com o cluster trinuclear de rutênio $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$. (A) e (B) micrografias do filme nanocristalino de TiO_2 por MEV e AFM.

3.2. Parte experimental

3.2.1. Preparação dos filmes de TiO₂

Os filmes de TiO₂ com 1 cm² de área ativa foram preparados a partir de uma solução coloidal de TiO₂ pelo método do espalhamento, utilizando um bastão de vidro. A solução coloidal foi preparada pela mistura de 6g de TiO₂ (P25 da Degussa, partículas com cerca de 30 nm, e relação aproximada anatase/rutilo de 70 : 30 %) em 2 cm³ de água destilada e desionizada (padrão MilliQ 18 MΩ.cm – Millipore) e 0,2 cm³ de acetilacetona (Sigma-Aldrich), em um almofariz com a ajuda de um pistilo por aproximadamente 40 min, sem fazer muita pressão. Finalmente, uma solução formada por 0,1 cm³ de Triton-X 100 (um detergente não iônico de fórmula C₁₄H₂₂O(OCH₂CH₂)_n, com *n* correspondendo em média a 9,5 unidades) e 8,0 cm³ de água foram lentamente adicionados à mistura, resultando na solução coloidal de TiO₂.

Anteriormente ao recobrimento do substrato de vidro condutor (SnO₂ dopado com flúor da TEC15, resistência de 15 Ω cm⁻²) com a solução de TiO₂ coloidal, estes foram limpos com solução de Extran[®], acetona e isopropanol separadamente, cada etapa em banho de ultrassom durante 15 minutos. Entre cada etapa, os substratos foram lavados exaustivamente com água destilada para remoção da solução de limpeza.

O método empregado para o espalhamento da solução coloidal de TiO₂ sobre o substrato de vidro condutor foi o método do bastão de vidro, também conhecido como “*doctor blading*”. O vidro condutor seco e limpo foi colocado com a parte condutora voltada para cima sobre uma superfície limpa e plana, e então preso por fitas adesivas (*Scotch Magic Tape* – 3M) com espessura aproximada de 50 μm, dispostas lateralmente deixando espaços de 1 cm entre elas. Além do papel delimitador das fitas adesivas, estas também ajudam a controlar a espessura do filme de TiO₂ sobre o vidro. Uma pequena quantidade da solução

coloidal foi colocada em umas das extremidades do vidro condutor e espalhada com a ajuda de um bastão de vidro, removendo-se o excesso de solução e permitindo um controle uniforme dos filmes. Os filmes foram cobertos com um vidro de relógio para que secassem ao ar e evitassem o depósito de poeira. Uma vez quase secas, removeram-se as fitas e os filmes foram aquecidos a 450 °C em uma mufla (Quimis) por 30 minutos. Finalmente o substrato foi cortado deixando uma área ativa de 1 cm² e uma pequena borda de vidro condutor para as conexões dos equipamentos de medidas. A espessura dos filmes de TiO₂ nanocristalinos obtidos por essa técnica foi verificada através de um perfilômetro DEKTAK III (Veeco) correspondendo a uma espessura média de 4 µm.

3.2.2. Sensibilização dos filmes de TiO₂ com os complexos de rutênio

Os filmes funcionalizados com os complexos trinucleares de acetato de rutênio foram obtidos pelo tratamento da superfície do TiO₂ recém calcinada com soluções contendo o cluster monomérico em etanol (1×10^{-4} mol dm⁻³) por 24 horas. Ao final desse processo os filmes modificados foram exaustivamente lavados com etanol, seguido por acetona e secos em dessecador sob vácuo onde foram armazenados até seu uso.

3.2.4. Montagem dos dispositivos

A montagem dos dispositivos se deu pela sobreposição do eletrodo de trabalho, constituído pelo filme modificado de TiO₂, e um contra-eletrodo transparente de vidro condutor SnO₂:F⁻, dispostos face a face. Para se evitar o curto-circuito entre os eletrodos condutores, uma camada com c.a. 100 µm de um polímero termo-selante foi introduzido,

deixando-se dois pequenos orifícios contrapostos para inserção do eletrólito. A camada selante foi ativada, colocando-se o dispositivo com a face do contra-eletrodo voltada para baixo, sobre uma chapa de aquecimento a aproximadamente 100°C por alguns segundos. Após fusão do selante, o dispositivo foi retirado do aquecimento e prensado com o auxílio de prendedores de papel de modo a se obter uma boa selagem. Finalmente, preencheu-se o interstício entre os eletrodos com o eletrólito, constituído por uma solução 0,1 mol dm⁻³ de Li(CF₃SO₃) e 0,05 mol dm⁻³ de ferroceno em acetonitrila, aplicando-se vácuo sob o orifício de uma das extremidades e mergulhando o outro orifício na solução eletrolítica.

3.2.5. Caracterização dos dispositivos

Os dispositivos foram dispostos em um suporte e presos firmemente com garras. As medidas eletroquímicas e cronoamperométricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da *Autolab EcoChimie* – modelo PGSTAT 30, utilizando-se o esquema de medida direta por dois fios. O eletrodo de trabalho foi conectado ao substrato de vidro condutor contendo o filme de TiO₂ modificado, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência foram conectados ao segundo substrato de vidro (contra-eletrodo). As medidas de transmitância e absorbância foram conduzidas em um espectrofotômetro de sonda óptica GUIDED WAVE – modelo 283 ou em um equipamento da Hewlett Packard – modelo HP-8453.

3.3. Caracterização dos dispositivos eletrocromicos

Conforme discutido anteriormente, dois mecanismos eletrocromicos em filmes finos nanocristalinos de TiO_2 podem ser observados: (a) o eletrocromismo de filmes nanocristalinos de TiO_2 em eletrólitos contendo Li^+ onde o processo de inserção/exclusão reversível destes cátions no retículo cristalino é o responsável pelo processo de coloração/descoloração¹⁴⁸ e (b) eletrodos nanocristalinos de TiO_2 modificados com espécies eletrocromofóricas, que apresentam mudança de cor através da variação de seus estados redox. Nesse último caso, se o potencial redox do eletrocromóforo situar-se acima do potencial de borda da banda de condução (V_{cb}) do semicondutor na interface sólido-líquido, os elétrons podem fluir reversivelmente da banda de condução (CB) do semicondutor para as moléculas adsorvidas (Figura 25). Nessa situação, o semicondutor comporta-se como um condutor metálico permitindo um fluxo de elétrons para as espécies eletroativas. A reversibilidade da operação requer que o V_{cb} do óxido seja ajustado para abaixo do potencial de redução da espécie eletrocromica. Dessa forma pode-se aplicar potenciais positivos ao eletrodo eletrocromico revertendo o processo (Figura 25 - direita). O caso em que o potencial redox do cromóforo está situado abaixo da V_{cb} (mais positivo) é uma típica situação de aprisionamento de carga que impede a re-oxidação eletroquímica do cromóforo reduzido e assim impede a transferência reversível de elétrons.

O potencial eletroquímico de um eletrocromóforo possui grande dependência com sua estrutura eletrônica. Muitos viologênios têm valores de $E_{1/2}$ mais negativos que a CBE, porém dependendo de seus substituintes, ou extensão da conjugação, este valor pode ser deslocado para potenciais mais positivos.

Outra forma de se conseguir a reversibilidade dos dispositivos é ajustando o V_{cb} do eletrodo nanocristalino através do eletrólito. Nos filmes finos de TiO_2 o V_{cb} é muito

sensível ao tipo de eletrólito e solvente, uma vez que cátions pequenos, como H^+ , Li^+ e Na^+ , podem intercalar ou se adsorver na estrutura do semicondutor. Quando isso acontece, o V_{cb} se desloca para potenciais mais positivos. Por exemplo, o V_{cb} para o TiO_2 em água é dependente do pH da solução e pode ser determinado pela equação $V_{cb} = (-0,15 - 0,06 \times \text{pH})$ em V (vs. EPH). Em solventes apróticos, como a acetonitrila, o V_{cb} pode situar-se abaixo de -1 V, mas na presença de íons Li^+ seu potencial pode ser deslocado para valores entre $-0,2$ e 0 V.

3.3.1. Voltamogramas dos filmes de TiO_2 modificados com o cluster trinuclear de rutênio $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$

O comportamento eletroquímico do cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ adsorvido em filmes nanocristalinos de TiO_2 foi caracterizado a partir de voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados.

A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos do cluster $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ em solução e adsorvido sobre um filme mesoporoso de TiO_2 , obtidos em DMF contendo $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ de $Li(CF_3SO_3)$. Em sistemas controles, onde filmes de TiO_2 não modificados foram submetidos a ciclos voltamétricos, não se observaram mudanças na coloração dos filmes até o potencial de $-1,6$ V (vs. EPH), excluindo efeitos electrocrômicos devido à inserção de íons Li^+ no óxido, dentro da faixa de potenciais estudada.

Em solução, a análise dos voltamogramas cíclicos do complexo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(py)_2BPEB]PF_6$ revelou a presença de uma onda voltamétrica centrada em $+0,1$ V (EPH) referente ao processo redox $[Ru_3O]^{+1/0}$ do cluster. Nos voltamogramas do

filme de TiO_2 modificado foi observado um aumento do fluxo de corrente catódica a partir de +0,2 V, intensificado exponencialmente até atingir um pico de corrente ao redor de -0,01 V. A reversão no sentido de varredura dos potenciais resultou na inversão do fluxo de corrente com o aparecimento de um pico de corrente anódico ao redor do mesmo potencial de pico catódico, em -0,01 V. Este comportamento foi atribuído ao processo redox $[\text{Ru}_3\text{O}]^{+1/0}$ do cluster adsorvido, em analogia aos estudos eletroquímicos do complexo em solução. Nos filmes de TiO_2 não modificados o comportamento descrito acima não foi observado, contudo, estes filmes apresentaram apenas um perfil de condutividade crescente a partir de potenciais próximos a 0 V.

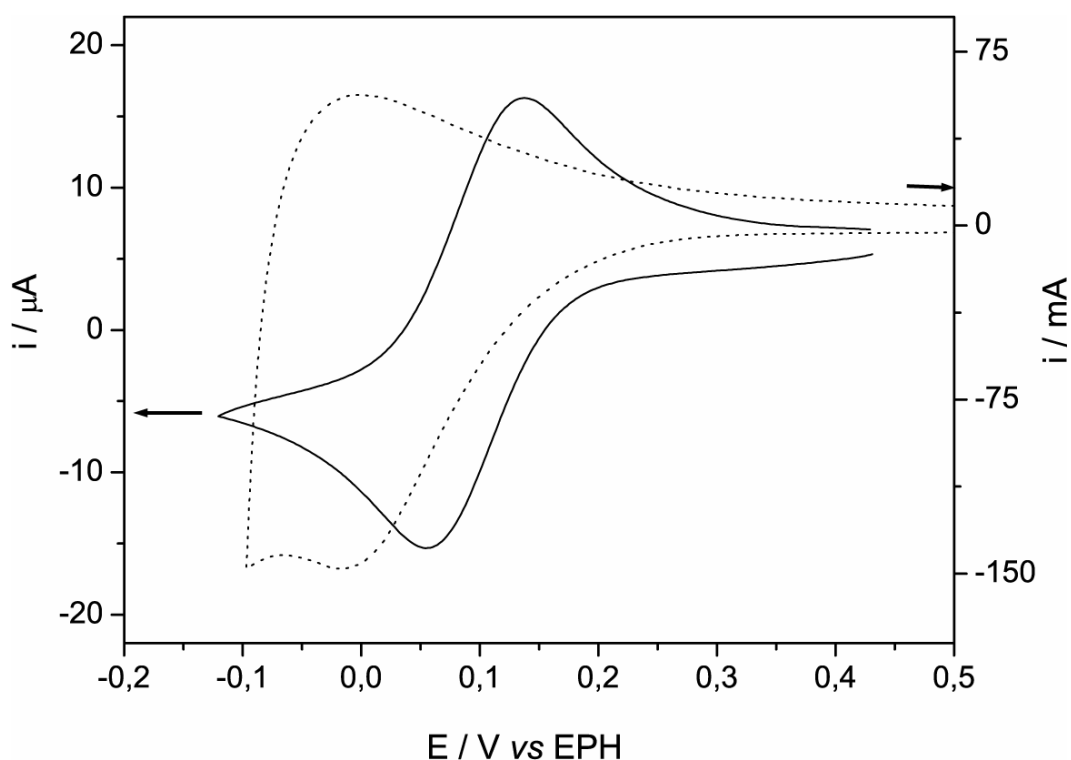


Figura 27: Voltamogramas cíclicos do filme de TiO_2 modificado com o complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ (.....) e do complexo livre em solução (—), obtidos em DMF 0,100 mol dm^{-3} $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

3.3.2. Comportamento espectroeletroquímico e cronoamperométrico de dispositivos eletrocromicos de TiO₂ nanocristalino modificados com o cluster trinuclear de rutênio [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂BPEB]PF₆

Dispositivos eletrocromicos de TiO₂ nanocristalinos modificados com o cluster trinuclear de rutênio [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂BPEB]PF₆ foram preparados e estudados quanto a suas características espectroeletroquímicas e cronoamperométricas, entre os potenciais 0,5 e -1,0 V.

A Figura 28 mostra a variação do espectro eletrônico do dispositivo obtido entre os potenciais 0,5 e -1,0 V. Em potenciais acima de 0 V, o perfil do espectro eletrônico do dispositivo se assemelha ao do cluster no estado [Ru₃^{III,III,II}O(CH₃COO)₆(py)₂BPEB]⁺. À medida que potenciais mais negativos foram aplicados, observou-se um decréscimo da banda de absorção ao redor de 690 nm e o concomitante surgimento de duas novas bandas, uma em maior e outra em menor energia, centradas em 510 e 920 nm, respectivamente. Este comportamento se assemelha aos resultados obtidos pelos estudos espectroeletroquímicos do cluster em solução (Figura 21-b), e desta forma pode ser atribuído ao primeiro processo de redução do centro metálico [Ru₃O]^{+1/0} no complexo [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂BPEB]PF₆. As maiores variações ópticas observadas neste dispositivo correspondem ao deslocamento das transições IC, alterando em aproximadamente -10% e 50% a transmitância medida a 692 e 920 nm, respectivamente (Figura 29).

O comportamento cronoamperométrico do dispositivo com 100 ciclos de 5 segundos cada entre os potenciais 0,5 e -1,0 V foi estudado e pode ser observado na Figura 30. O processo eletrocromico se inicia pela redução da espécie cromofórica adsorvida na superfície do dióxido de titânio com a aplicação do potencial de -1,0 V (Equação 10). Imediatamente após a aplicação do potencial negativo no dispositivo surge um pico de corrente catódica (~3 mA), seguido por sua relaxação até um valor residual e constante de 1,5

mA que se completa após 2,5 s. A redução do cluster leva a uma significativa mudança na coloração do dispositivo, de esverdeado para vermelho-acinzentado, com um aumento nos comprimentos de onda de absorções em 510 e 920 nm. O tempo de resposta, definido como o tempo necessário para que se complete 95 % da variação de coloração do dispositivo foi rápido mantendo-se constante ao redor de 0,5 segundos, durante os 100 ciclos estudados. A reação acoplada que ocorre no contra-eletródo é a oxidação do ferroceno (Fc) a ferrocênio (Fc^+) (Equação 11).



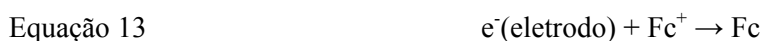
A mudança do potencial para 0,5 V resultou na inversão da corrente com o surgimento de um pico anódico de aproximadamente -3 mA, seguido por um relaxamento até um valor residual constante de -0,5 mA.

Nos 100 ciclos estudados pôde-se observar uma boa reprodutibilidade do dispositivo com valores de correntes residuais e de picos constantes. As correntes de fuga (residuais) no dispositivo têm duas origens distintas, e podem ser atribuídas à presença do par redox Fc/Fc^+ no eletrólito.

Na redução do cromóforo, o potencial de -1,0V aplicado ao eletródo semiconductor nanocristalino é suficientemente negativo para vencer o V_{cb} do TiO_2 e reduzir o cluster monomérico adsorvido em sua superfície (Equação 10). A reação acoplada que ocorre no contra-eletródo é a oxidação do Fc, gerando os íons Fc^+ (Equação 11) que por estarem livres em solução podem-se difundir até o semiconductor e reoxidar os clusters reduzidos em sua superfície (Equação 12). O pico de corrente catódica de aproximadamente 3mA foi atribuído

a redução do cluster adsorvido, e a corrente de fuga (1,5 mA) pode ser atribuída a reversibilidade do ciclo eletroquímico do cluster mediada pelo par Fc/Fc^+ .

No processo inverso, ou seja, a oxidação do cromóforo, a aplicação do potencial de 0,5 V é suficiente para modular o V_{cb} do TiO_2 para baixo do potencial de redução do cluster adsorvido e desta forma reoxidá-lo. Este processo pode ser observado pela presença de um pico de corrente anódica de igual intensidade ($\sim 3\text{mA}$) observado imediatamente após a inversão do potencial. Contudo, a existência de uma corrente de fuga no dispositivo de -0,5 mA não era esperada. Devido às características semicondutoras do TiO_2 nanocristalino (tipo n) e o potencial aplicado ao dispositivo, a oxidação do Fc^+ na superfície do TiO_2 não deveria ocorrer. A explicação encontrada para tal fato se baseou na estrutura nanoporosa do semicondutor de TiO_2 que pode permitir a difusão do par redox Fc/Fc^+ até o substrato de vidro conduto, localizado abaixo do filme de TiO_2 (Equação 13). Em células solares nanocristalinas de TiO_2 sensibilizadas com corantes, a permeação do eletrólito até o substrato de vidro condutor constitui uma das vias de perda de eficiência do dispositivo, levando a diminuição de sua potência máxima. Porém, não se excluiu a possibilidade de oxidação do eletrólito pelos estados de superfície do semicondutor nanoparticulado (Equação 14).



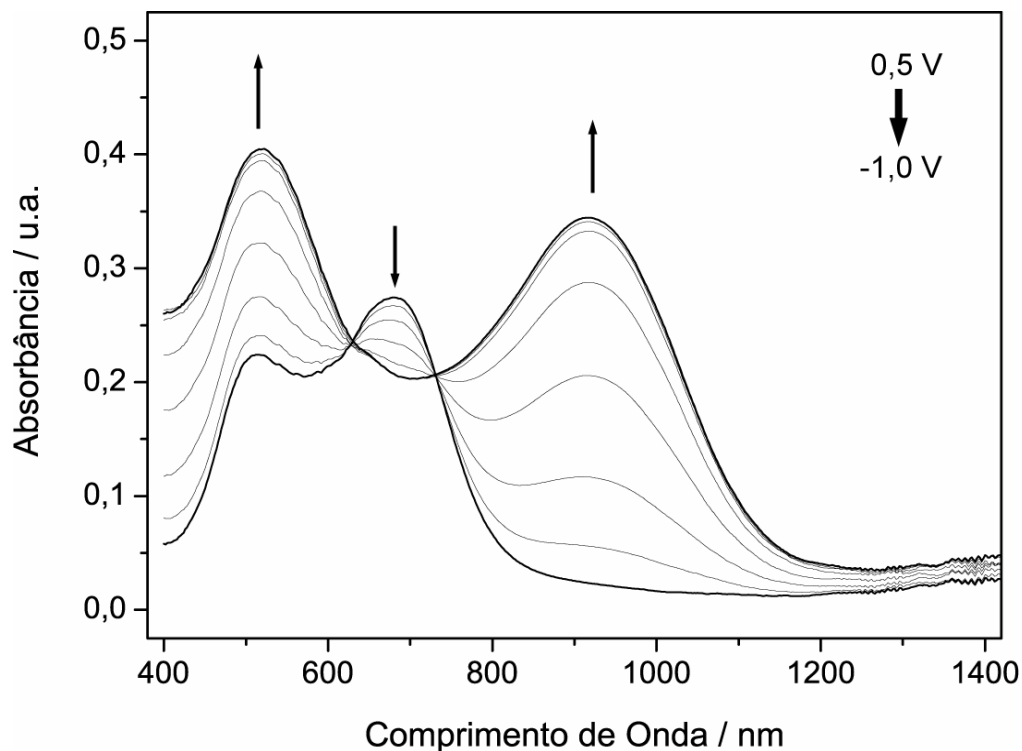


Figura 28: Espectroeletróquímica do dispositivo electrocromático de TiO_2 nanocristalino modificado com o cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{BPEB}]\text{PF}_6$ entre os potenciais 0,5 e -1,0 V.

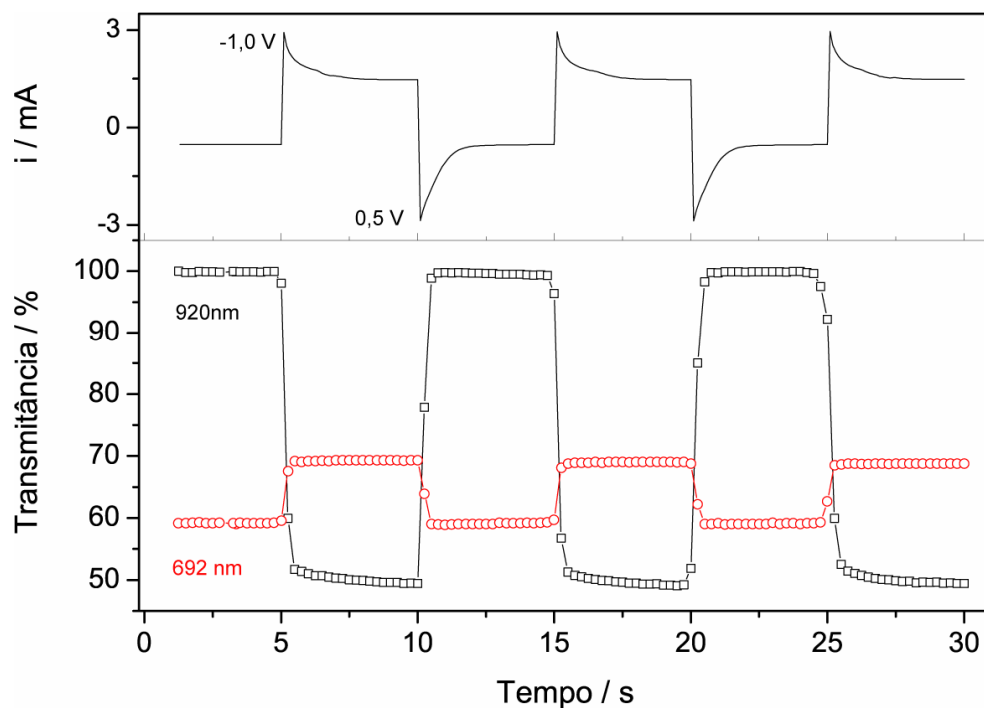


Figura 29: Ciclo cronoamperométrico (gráfico superior) e a respectiva variação da transmitância (gráfico inferior) do dispositivo em 692 nm (-o-) e 920 nm (-□-), entre 0,5 e -1,0 V.

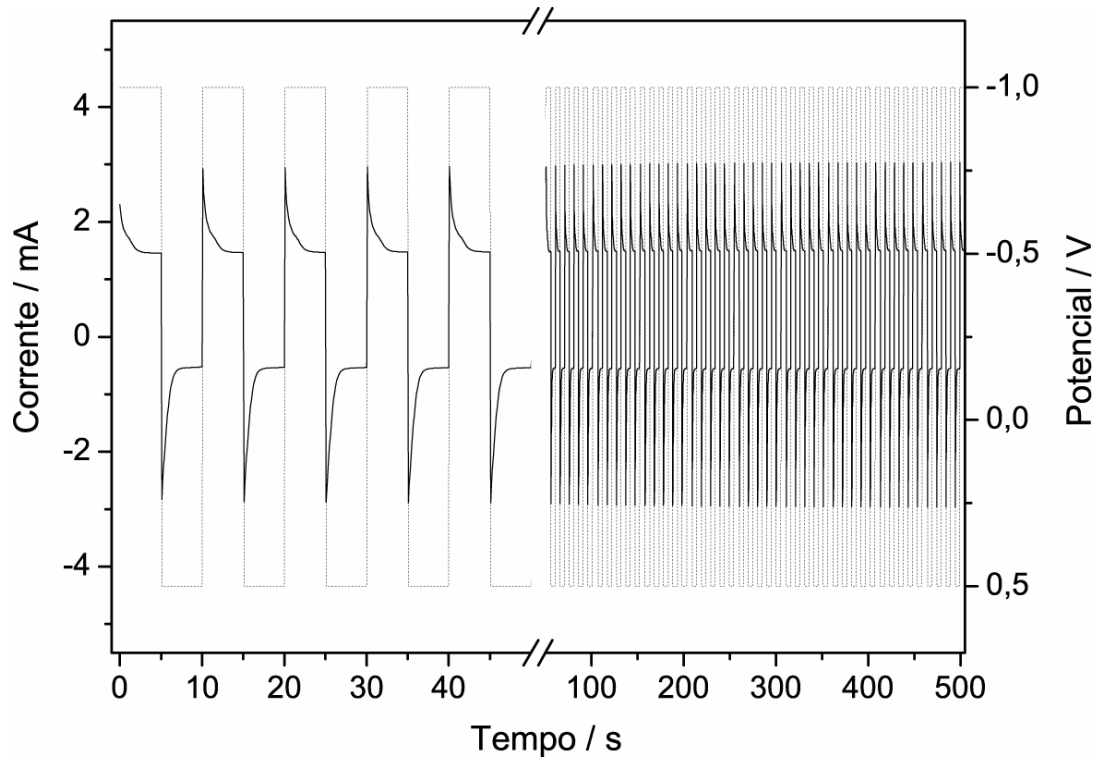


Figura 30: Cronoamperometria do dispositivo electrocrômico mostrando a reprodutibilidade das respostas durante os 100 ciclos de potenciais entre 0,5 e -1,0 V, com duração de 5 segundos cada.

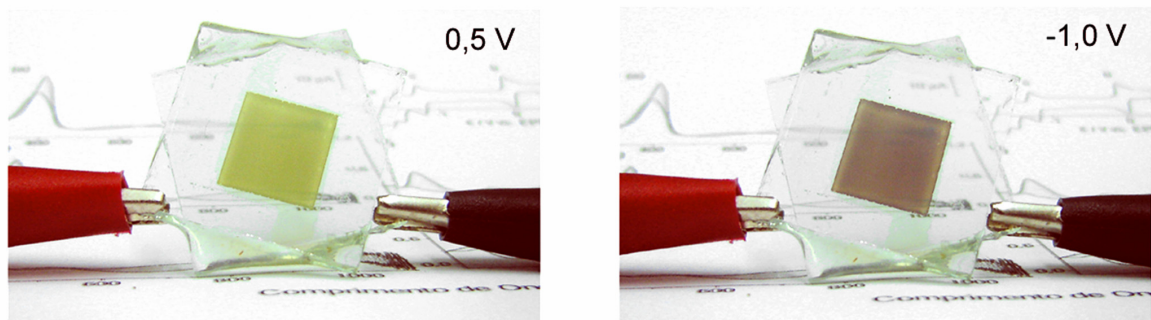


Figura 31: Fotografias do dispositivo entre os potenciais 0,5 e -1,0 V.

A eficiência de coloração de um dispositivo electrocrômico (CE) pode ser definida em termos da variação da densidade óptica (ΔA) e da carga envolvida (ΔQ), isto é:

Equação 15

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda)}{\Delta Q}$$

Pela Equação 15, pôde-se calcular as *CEs* do dispositivo nos comprimentos de onda de máxima absorção em 692 e 920 nm, correspondendo aos valores 40 e 150 cm² C⁻¹ respectivamente. A *CE*_{920nm} é comparável à eficiência de coloração do dispositivo de TiO₂ nanocristalino modificado com a espécie electrocromofórica dicloreto de bis-(2-fosfoniletil)-4,4'-bipiridínio¹⁴⁹ (170 cm² C⁻¹) e superior ao próprio TiO₂ (8 cm² C⁻¹ a 633 nm) e outros óxidos semicondutores electrocrômicos como o NiO_x (40 cm² C⁻¹), CoO_x (50 cm² C⁻¹) e WO₃ (70-100 cm² C⁻¹).^{150,151,152,153,154}

V. Complexos Polipiridínicos de Rutênio

1. Introdução

Nos últimos 30-40 anos os complexos polipiridínicos de rutênio têm sido estudados intensamente e talvez mais detalhadamente do que qualquer outra classe de complexos luminescentes. Até hoje, alguns milhares de compostos foram preparados, e uma extensa literatura foi acumulada com respeito à síntese, caracterização, propriedades fotofísicas e fotoquímicas, eletroquímicas, células solares, sensores e eletrodos modificados, eletroluminescência, entre outros.¹⁵⁵ Porém, a maioria das aplicações envolvendo os compostos polipiridínicos de rutênio está relacionada ao comportamento bem definido das propriedades eletroquímicas e fotofísicas.

A investigação dos complexos polipiridínicos de rutênio teve início no final dos anos 50, com o trabalho de Paris e Brandt que atribuiu a origem da luminescência do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ a transição de transferência de carga metal-ligante ($d\pi \rightarrow p\pi^*$). Contudo, somente após a descoberta da capacidade de geração fotoeletroquímica de H_2 e O_2 a partir da água as pesquisas com compostos polipiridínicos de rutênio alavancaram.^{156,157} Durante os anos 80, milhares de novos compostos de rutênio foram descritos com o objetivo de aumentar as propriedades de foto-estabilidade e transferência foto-induzida de elétrons ou energia. Neste sentido, Kalyanasundaram e Grätzel propuseram a investigação do ciclo catalítico mostrado na Figura 32.¹⁵⁸

Os resultados do ciclo catalítico proposto não foram muito promissores inicialmente, em especial devido à ocorrência de reações de transferência eletrônica indesejadas e rápidas entre o complexo de rutênio oxidado e os viologênios reduzidos (MV^+). As eficiências das reações eram particularmente baixas neste tipo de arranjo e muitos esforços foram gastos com o estudo de ciclos catalíticos utilizando agentes de sacrifício ou na investigação de sistemas heterogêneos baseados em micelas, resinas de troca iônica, colóides, polímeros e filmes de Nafion[®], porém todas sem muito êxito.^{155,159} A impactante descoberta surgiu no início dos anos 90 com os trabalhos de Grätzel e colaboradores que mobilizaram as espécies de rutênio em eletrodos nanocristalinos de TiO_2 e desenvolveram as células fotoeletroquímicas regenerativas, também conhecidas como células de Grätzel.¹⁶⁰

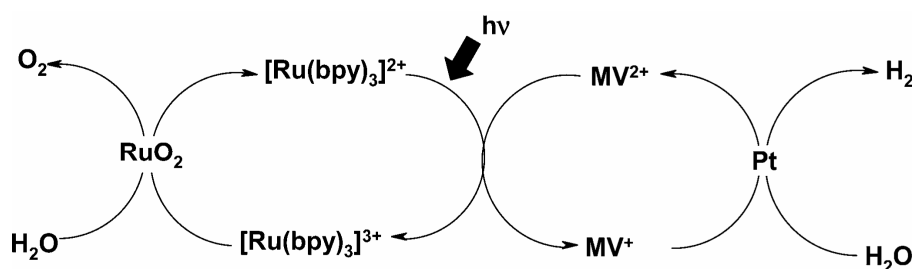


Figura 32: Ciclo catalítico proposto para obtenção de H_2 e O_2 a partir da água.

Neste arranjo, a eficiência de conversão de luz em eletricidade foi demonstrada sem a utilização de agentes de sacrifício. Ao contrário, a utilização de um eletrólito contendo um mediador redox possibilitou a realização de milhares de ciclos sem perda de eficiência.

A eficácia do arranjo é baseada em dois princípios, o primeiro é a utilização de um filme semicondutor constituído por partículas nanométricas que aumenta a área superficial de 100 a 1000 vezes, e permite uma maior concentração de espécies cromofóricas. O segundo é rápida injeção de elétrons do corante para o semicondutor, com uma reação reversa

muitas ordens de grandeza inferior o que possibilita, dependendo do corante utilizado, eficiências de conversão quase totais.

Esforços têm sido direcionados à síntese de novos corantes com melhores propriedades ópticas, novas rotas de preparação de filmes nanocristalinos, estudos teóricos na busca do entendimento dos processos cinéticos e de injeção e principalmente na busca por novos eletrólitos de natureza sólida ou poliméricas^{161,162} ou líquidos iônicos.^{163,164,165.}

No âmbito do desenvolvimento de sensibilizadores para dispositivos fotoeletroquímicos, as espécies fotoativas devem apresentar alguns requisitos básicos. O primeiro é uma boa abrangência espectral de absorção de luz visível e infravermelho próximo com base nas características espectrais da radiação solar incidente. As propriedades fotofísicas e fotoquímica dos corantes tais como o número de estados excitados possíveis, seus tempos de vida, rendimentos quânticos dos processos radiativos e não radiativos, também devem ser consideradas, além de sua reversibilidade e estabilidade fotoquímica. Um outro fator importante são as propriedades eletroquímicas dos estados excitado e fundamental que devem ser apropriadas para o comportamento fotoanódico do corante. Em todos os casos supracitados os complexos polipiridínicos de rutênio apresentam-se como bons candidatos.

Os compostos piridínicos de rutênio, como o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e alguns derivados contendo outros grupos cromofóricos foram os primeiros a serem usados em eletrodos de SnO_2 ¹⁶⁶ seguido pela sensibilização de outros óxidos semicondutores TiO_2 , SrTiO_3 e ZnO .^{167.} Desde então, muitos grupos de pesquisa têm se dedicado à síntese de novos complexos polipiridínicos de Ru(II) com propriedades fotofísicas e fotoquímicas mais atrativas para a sensibilização de semicondutores. Em particular, esses complexos geralmente apresentam uma variedade de estados excitados de baixa energia, como as transferências de carga metal-ligante (MLCT), transições internas do metal ($d-d$) e do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$), a maioria na região

do visível, o que os tornam excelentes para a conversão fotoeletroquímica em células solares sensibilizadas por corante.

Durante as últimas décadas foram realizados inúmeros estudos fotofísicos e fotoquímicos de diversos complexos polipiridínicos de rutênio proporcionando o entendimento de alguns fatores relevantes na escolha do fotosensibilizador correto.^{169,170,171,172,173,174,175} Em geral, os complexos de rutênio com longos tempos de vida de emissão permitem a ocorrência de reações de transferência de elétrons fotoinduzidas para o eletrodo semicondutor, com rendimentos próximos ao valor unitário.

A proposta apresentada neste capítulo é a síntese e caracterização de três novos complexos polipiridínicos de rutênio contendo o ligante BPEB terminal ou em ponte entre os íons metálicos. Os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ foram empregados como grupos cromofóricos sensibilizadores em células de Grätzel. As eficiências de conversão de luz em eletricidade dos dispositivos foram correlacionadas com as características de adsorção dos complexos no óxido. Os filmes de TiO_2 sensibilizados com o complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ apresentaram características electrocrômicas que também serão discutidas neste capítulo.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização estrutural dos complexos por espectrometria de massa

O espectro de massa ESI no modo íon positivo obtido a partir de soluções metanólicas dos complexos mono e dinuclear detectaram os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$ como picos múltiplos, mono e duplamente carregado, centrado em m/z 733,29 ($\Delta m/z = 1,0$) e 591,2 ($\Delta m/z = 0,5$), respectivamente. A abundância iônica e a distribuição m/z combinam perfeitamente com o padrão isotópico teórico calculado (Figura 33).

O padrão isotopomérico observado para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ se deve à presença de sete isótopos do átomo de rutênio, ^{104}Ru (18,7 %), ^{102}Ru (31,6 %), ^{101}Ru (17,0 %), ^{100}Ru (12,6 %), ^{99}Ru (12,7 %), ^{98}Ru (1,88 %), ^{96}Ru (5,52 %), cujas abundâncias naturais estão mostradas entre parênteses.

Os íons gasosos de ambos complexos foram selecionados e submetidos à dissociação induzida por colisão (CID). Os produtos iônicos da dissociação dos complexos mono e dinucleares podem ser observados na Figura 35

O espectro de massa seqüencial do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$ apresentado na Figura 35-(b) foi obtido a partir da dissociação do íon gasoso centrado em m/z 591,2 ($\Delta m/z = 0,5$) com átomos de argônio a 10 eV. Este espectro mostra conjuntos de picos mono e duplamente carregados referentes ao íon molecular (M^{2+}) e seus produtos de dissociação (F_1^{1+} e F_2^{1+}), representados pelo processo $M^{+2} \rightarrow F_1^{+1} + F_2^{+1}$, com os picos relativos aos fragmentos iônicos dispostos equidistantemente ao pico molecular central.

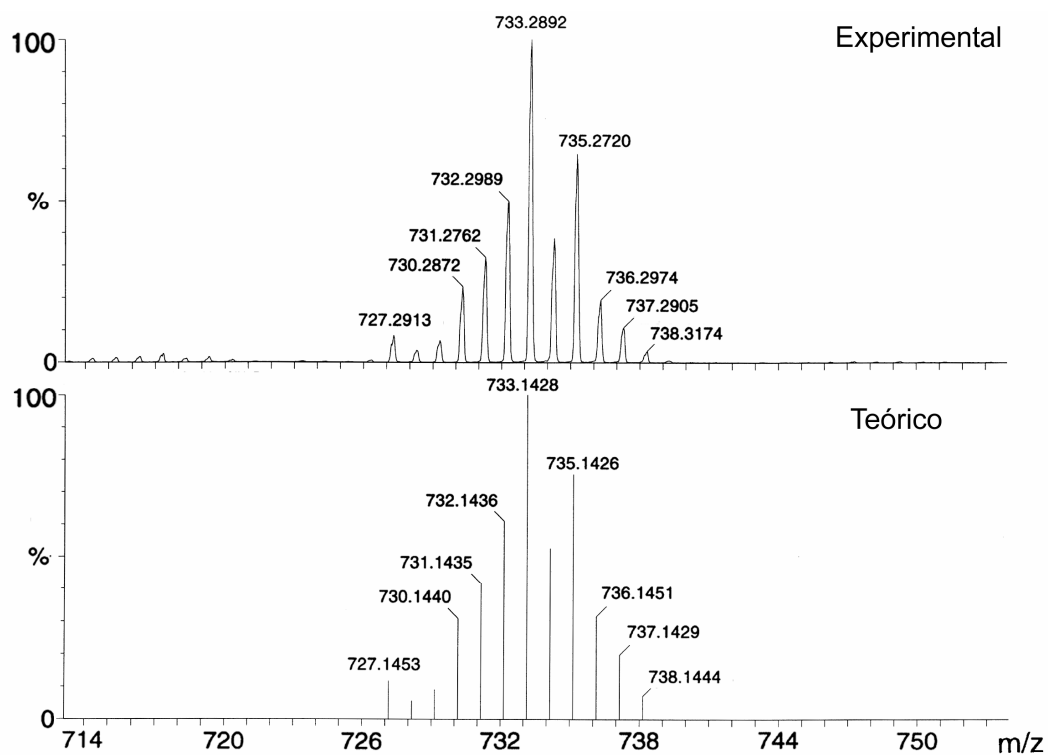


Figura 33: Espectro experimental e teórico do íon complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$. O padrão isotopomérico calculado pode ser verificado experimentalmente no espectro.

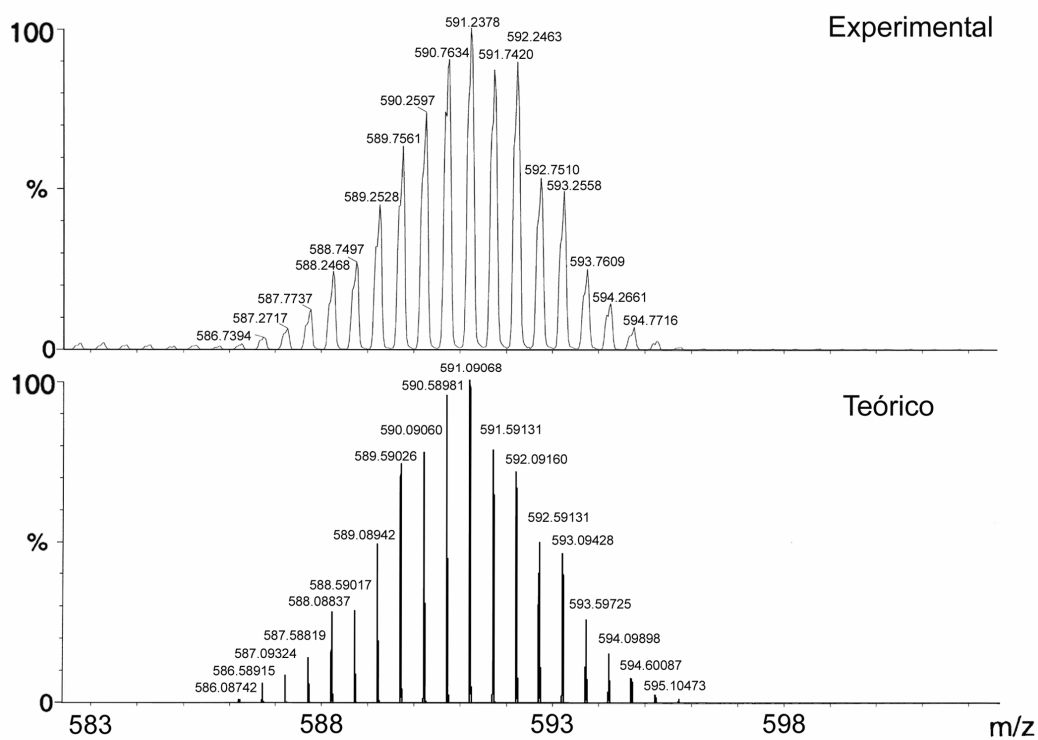


Figura 34: Espectro experimental e teórico do íon complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$.

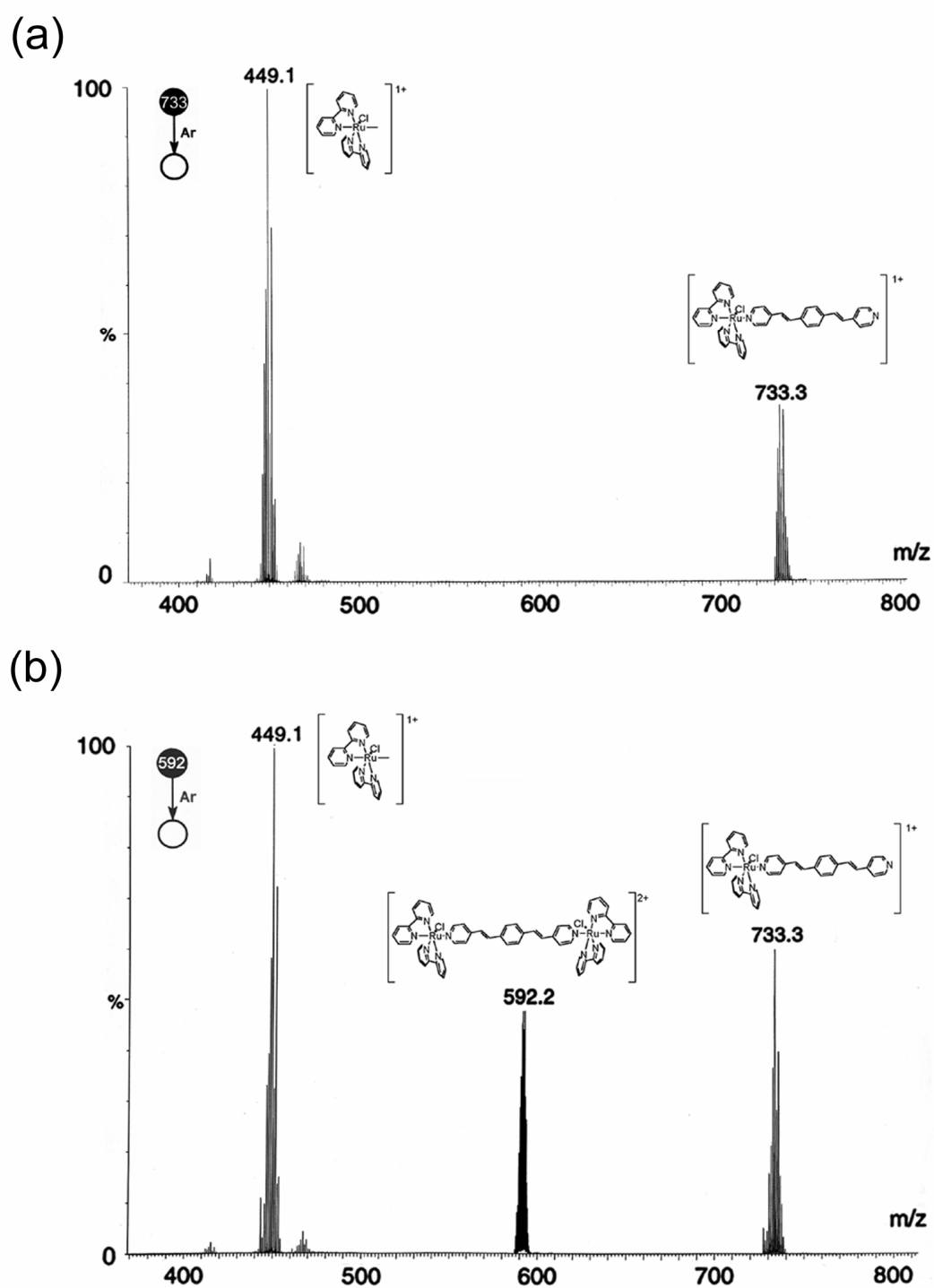


Figura 35: Espectros MS/MS para os produtos iônicos resultantes da fragmentação CID dos íons $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ (a) e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$ (b) centrado em m/z 733,3 ($\Delta m/z = 1,0$) e 591,2 ($\Delta m/z = 0,5$) respectivamente.

A formação do íon fragmento em m/z 449,1 ($\Delta m/z = 1,0$) é característica da fragmentação de complexos polipiridínicos e porfirínicos de rutênio pelo experimento CID, e refere-se ao complexo de rutênio livre, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$. A perda deste íon pelo complexo dinuclear inicial gera um segundo íon fragmento, centrado em m/z 733,3 ($\Delta m/z = 1,0$) atribuído ao complexo mononuclear, em analogia ao espectro ESI do complexo puro.

Por fim, a disposição equidistante dos fragmentos monocarregados em relação ao íon molecular central é característico da dissociação de complexos metálicos simétricos contendo ligantes neutros em ponte, como é o caso do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$.

A diferença de 142 unidades de m/z entre os picos no espectro pode ser associada ao valor correspondente à metade da massa molecular do ligante neutro BPEB (284 u.m.a.). A perda do fragmento $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ pelo complexo dinuclear (pico central) conduz à uma diminuição da carga efetiva do complexo de 2+ para 1+ e conseqüentemente ao aumento da relação m/z em 142, uma vez que a massa do ligante neutro que era compartilhada por dois grupos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ passa a ser integrada por apenas um íon.

Da mesma forma, o fragmento em m/z 449 relaciona-se ao pico central por 142 unidades de m/z (ou 284 unidades de m/z em relação ao íon centrado em m/z 733) uma vez que a fragmentação total das ligações Ru-BPEB no composto dinuclear (ou mononuclear) conduz a perda de 284 unidades de m/z que eram distribuídos igualmente por dois (ou por um) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$.

2.2. Ressonância magnética nuclear

As espécies mono e dinucleares, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ foram caracterizadas por espectroscopia RMN apresentando até 24 sinais não equivalentes, em concordância à baixa simetria local do íon rutênio no complexo mononuclear. Os espectros ^1H -RMN de ambos complexos em acetona(d_6) apresentaram deslocamentos dos núcleos de hidrogênio do ligante BPEB e grupos bipyridínicos situados entre 6 e 11 ppm (Figura 36).

No espectro de RMN do dímero, os hidrogênios do ligante BPEB apresentam apenas 5 conjuntos de sinais em função do ambiente simétrico, em contraste aos 10 conjuntos de sinais gerados pela quebra de equivalência no composto mononuclear (assimétrico).

Devido ao grande número de sinais e relativa complexidade dos espectros de ^1H -RMN, as atribuições dos deslocamentos químicos destes núcleos só puderam ser realizadas com base nos experimentos de correlações homo e heteronucleares (^1H - ^1H COSY e ^1H - ^{13}C HMQC) ou a partir comparações com complexos análogos.^{176,177,178} Os espectros de correlação homo e heteronucleares encontram-se disponíveis no apêndice 2.

Para o início da caracterização dos complexos, o duplete em 10,08 ppm foi escolhido como sinal guia por apresentar-se mais isolado e deslocado para região de campo baixo no espectro. Nos compostos derivados do complexo cloro-bisbipyridínicos de rutênio este sinal é bem característico, sendo atribuído ao núcleo de hidrogênio do ligante bipyridínico na posição **10'**. O deslocamento deste sinal para a região de campo baixo no espectro é atribuído ao efeito indutivo exercido pelo ligante cloreto (Cl⁻) sobre o hidrogênio **10'** que se localiza imediatamente acima deste ânion.^{179,180}

Nos complexos mono e dinucleares, os núcleos **10'** também se encontram localizados acima do ligante Cl⁻, e seu deslocamento químico sofre migração em

aproximadamente 2 ppm de sua posição de ressonância no composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, deslocando-se para região de campo baixo (Tabela 5).

Em ambos complexos, efeitos de corrente diamagnética de anel também foram observados nos núcleos de hidrogênio dos ligantes piridínicos. Por exemplo, o fragmento bipyridínico contendo os hidrogênios **3, 4, 5 e 6** exerce influência direta, por meio desse efeito, sobre o hidrogênio **10**, deslocando o seu sinal para campo alto (blindagem). De forma análoga, o hidrogênio **6** localizado acima da porção piridínica do ligante BPEB também sofre blindagem e a corrente diamagnética gerada pelo anel **7', 8', 9' e 10'** age sobre o núcleo **6'**.

A distinção entre os hidrogênios nos anéis bipyridínicos, como o caso dos núcleos **9 e 9'**, foi realizada com base em medidas de correlação homonuclear ^1H - ^1H COSY. O hidrogênio **10'** foi selecionado como sinal de referência para a atribuição dos deslocamentos químicos do ligante bipyridínico contendo os núcleos **7', 8', 9' e 10'**. Da mesma forma, o sinal referente ao núcleo de hidrogênio **10** foi utilizado como ponto de partida para a atribuição dos núcleos **7, 8, 9 e 10**.

Até este ponto o espectro de ^1H - ^1H COSY mostrou-se eficaz à determinação de um dos ligantes bipyridínicos, porém os sinais referentes a segunda 2,2'-bpy e ao ligante BPEB permaneciam indeterminados. De forma a obter a caracterização completa dos sinais de hidrogênio, experimentos de ^{13}C -RMN e correlações heteronucleares ^1H - ^{13}C HMQC foram realizados.

Uma das formas de se contornar a dificuldade de atribuição de espectros de ^1H -RMN complexos e pouco resolvidos é a utilização de experimentos de correlação heteronucleares como o ^1H - ^{13}C HMQC. Estes experimentos permitem correlacionar hidrogênios e carbonos pela transferência da magnetização do núcleo de ^{13}C para o núcleo de ^1H vicinal.

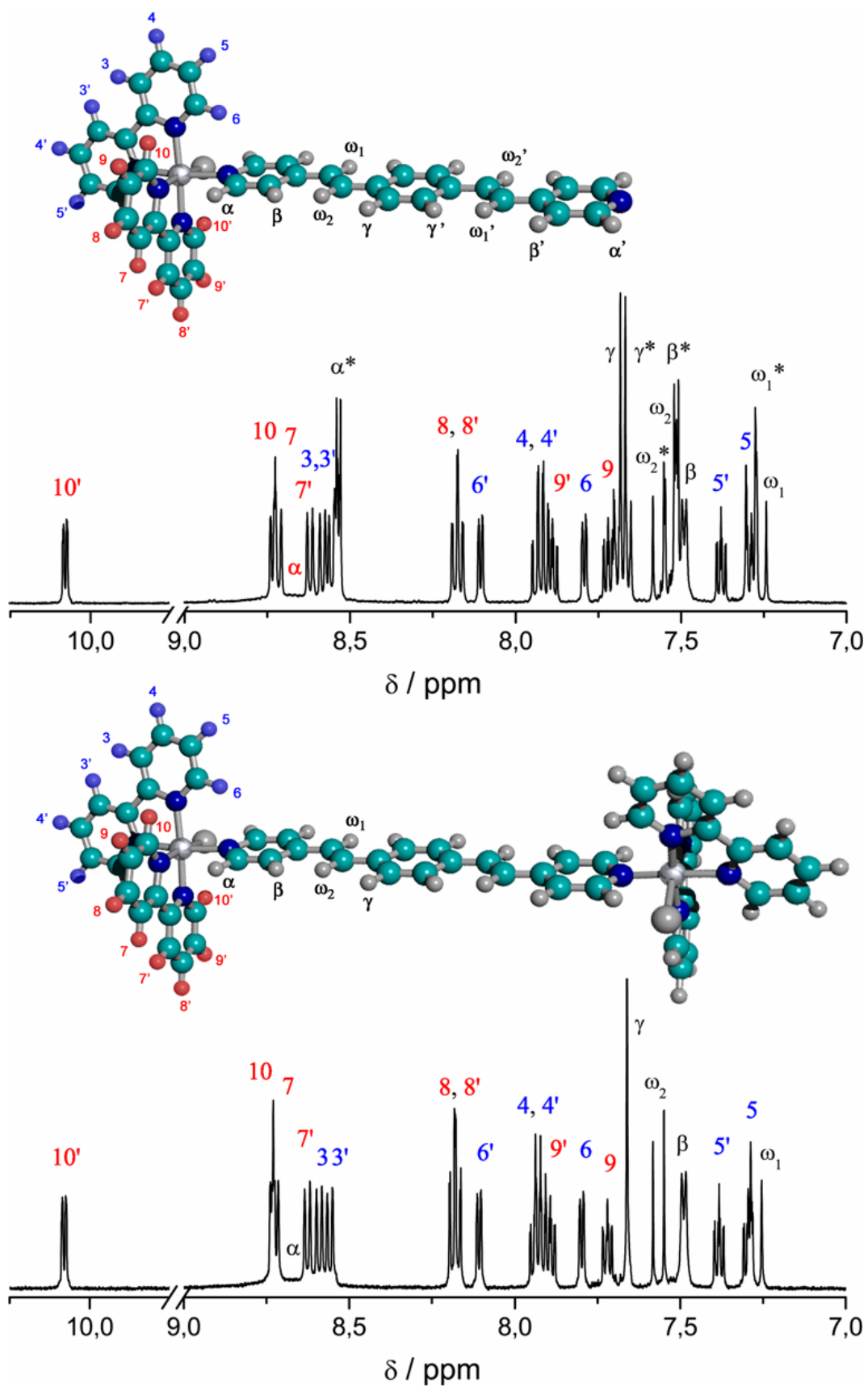


Figura 36: Espectros de ^1H -RMN das espécies mono (acima) e dimérica (abaixo) em $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{CO}$ (10^{-2} mol. dm^{-3}).

Uma característica importante dos espectros de ^{13}C -RMN é a ampla faixa de distribuição de seus deslocamentos químicos, cerca de 200 ppm de faixa de frequências contra os poucos ppm da faixa de ^1H . Outra vantagem obtida pela correlação dos $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ é o fato de que os deslocamentos químicos dos núcleos de carbono são pouco influenciados pelos efeitos de corrente diamagnéticas de anel ou pela densidade eletrônica da vizinhança, devido à blindagem natural de seus núcleos por camadas internas de elétrons, $1s$ e $2s$. Assim, os sinais de ^{13}C podem ser prontamente correlacionados entre si em compostos análogos, sem expressivas variações de seus deslocamentos químicos nos ligantes remanescentes pela troca de um ou mais ligantes ancilares, além de apresentarem características distinguíveis em função do ambientes químicos em que se encontram, podendo assim ser agrupados (Tabela 6).

Nos espectros de RMN dos complexos mono e dinucleares, os núcleos de ^{13}C foram atribuídos com base em compostos análogos^{176,177,178} ou por comparação com os deslocamentos apresentados por seus ligantes livres. A atribuição completa dos núcleos de ^1H foi alcançada por meio dos espectros de correlação $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HMQC.

Tabela 5: ^1H -RMN Deslocamentos químicos dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ em (ppm) em $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{CO}$.

^1H	δ (ppm)			
	Monômero	Dímero	BPEB livre ^(a)	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ _(b)
1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]benzeno				
H $_{\alpha}$	-	-	7,39 (4H, d, $J=5,8$ Hz)	-
H $_{\beta}$	7,49 (2H, d, $J=6,5$ Hz)	7,49 (4H, d, $J=6,4$ Hz)	7,39 (4H, d, $J=6,0$ Hz)	-
H $_{\gamma}$	7,69 (2H, d, $J=8,6$ Hz)	7,66 (4H, s)	7,80 (4H, s)	-
H $_{\omega 1}$	7,26 (2H, d, $J=16,4$ Hz) ^c	7,27 (2H, d, $J=16,3$ Hz) ^c	7,32 (2H, d, $J=16,2$ Hz) ^c	-
H $_{\omega 2}$	7,57 (2H, d, $J=16,4$ Hz) ^c	7,57 (2H, d, $J=16,4$ Hz) ^c	7,07 (2H, d, $J=16,5$ Hz) ^c	-
H $_{\alpha^*}$	8,53 (2H, d, $J=6,1$ Hz)	-	-	-
H $_{\beta^*}$	7,51 (2H, d, $J=6,2$ Hz)	-	-	-
H $_{\gamma^*}$	7,66 (2H, d, $J=8,7$ Hz)	-	-	-
H $_{\omega 1^*}$	7,29 (2H, d, $J=15,7$ Hz) ^c	-	-	-
H $_{\omega 2^*}$	7,53 (2H, d, $J=16,4$ Hz) ^c	-	-	-
2,2'-Bipiridina				
H $_3$	8,58 (1H, d, $J=8,1$ Hz)	8,59 (2H, d, $J=8,2$ Hz)	-	8,83
H $_{3'}$	8,55 (1H, d, $J=8,0$ Hz)	8,56 (2H, d, $J=8,0$ Hz)	-	8,83
H $_7$	8,71 (1H, d, $J=8,2$ Hz)	8,72 (2H, d)	-	8,83
H $_{7'}$	8,62 (1H, d, $J=8,2$ Hz)	8,62 (2H, d, $J=8,1$ Hz)	-	8,83
H $_4$	7,91 (1H, d, $J=8,1$ Hz)	7,92 (2H, d, $J=7,8$ Hz)	-	8,23
H $_{4'}$	7,92 (1H, d, $J=8,2$ Hz)	7,94 (2H, d, $J=7,5$ Hz)	-	8,23
H $_8$	8,17 (1H, t, $J=7,6$ Hz)	8,18 (2H, t, $J=7,8$ Hz)	-	8,23
H $_{8'}$	8,17 (1H, t, $J=7,6$ Hz)	8,18 (2H, t, $J=7,8$ Hz)	-	8,23
H $_5$	7,28 (1H, t, $J=6,9$ Hz)	7,29 (2H, t, $J=6,7$ Hz)	-	7,59
H $_{5'}$	7,38 (1H, t, $J=6,7$ Hz)	7,38 (2H, t, $J=6,7$ Hz)	-	7,59
H $_9$	7,72 (1H, t, $J=6,7$ Hz)	7,72 (2H, t, $J=6,6$ Hz)	-	7,59
H $_{9'}$	7,89 (1H, t, $J=6,5$ Hz)	7,89 (2H, t, $J=6,6$ Hz)	-	7,59
H $_6$	7,79 (1H, d, $J=5,7$ Hz)	7,80 (2H, d, $J=5,8$ Hz)	-	8,07
H $_{6'}$	8,10 (1H, d, $J=5,7$ Hz)	8,11 (2H, d, $J=5,8$ Hz)	-	8,07
H $_{10}$	8,73 (1H, d, $J=5,0$ Hz)	8,73 (2H, d)	-	8,07
H $_{10'}$	10,08 (1H, d, $J=5,6$ Hz)	10,08 (2H, d, $J=5,6$ Hz)	-	8,07

^a Valores obtidos em nosso laboratório (10^{-2} mol dm^{-3} em $\text{C}^2\text{H}_3\text{Cl}$) ^b Dados da referência 178. ^c Constantes de acoplamento para ligações etilênicas em *trans* são aproximadamente 16 Hz.

Tabela 6: Deslocamentos químicos de ^{13}C (ppm) para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ em $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{CO}$.

Carbono	δ (ppm)			
	Monômero	Dímero	BPEB Livre ^(a)	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ ^(b)
1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]benzeno				
C_α	154,16	154,25	150,4	-
C_β	122,75	122,80	121,1	-
C_δ	146,32	146,24	144,7	-
$\text{C}_{\omega 1}$	127,39	126,19	126,7	-
$\text{C}_{\omega 2}$	135,46	135,32	132,7	-
C_θ	138,30	137,81	136,8	-
C_γ	128,68	128,76	127,7	-
C_{α^*}	151,10	-	-	-
C_{β^*}	121,64	-	-	-
C_{δ^*}	145,22	-	-	-
$\text{C}_{\omega 1^*}$	125,81	-	-	-
$\text{C}_{\omega 2^*}$	133,09	-	-	-
C_{θ^*}	136,46	-	-	-
C_{γ^*}	128,45	-	-	-
2,2'-Bipiridina				
C_2	158,90	158,93	-	156,2
$\text{C}_{2'}$	160,53	160,53	-	156,2
C_{11}	159,46	159,47	-	156,2
$\text{C}_{11'}$	159,20	159,23	-	156,2
C_3	123,77	123,80	-	123,5
$\text{C}_{3'}$	124,66	124,69	-	123,5
C_7	124,28	124,32	-	123,5
$\text{C}_{7'}$	124,10	124,14	-	123,5
C_4	136,84	136,88	-	136,7
$\text{C}_{4'}$	137,00	136,33	-	136,7
C_8	137,23	137,04	-	136,7
$\text{C}_{8'}$	137,30	137,35	-	136,7
C_5	126,78	126,82	-	121,0
$\text{C}_{5'}$	127,96	128,01	-	121,0
C_9	127,75	127,78	-	121,0
$\text{C}_{9'}$	127,73	127,42	-	121,0
C_6	152,85	152,88	-	149,1
$\text{C}_{6'}$	153,79	153,93	-	149,1
C_{10}	153,05	153,06	-	149,1
$\text{C}_{10'}$	153,92	153,82	-	149,1

^a Valores obtidos em nosso laboratório (em $\text{C}^2\text{H}_3\text{Cl}$) ^b Dados da referência 178.

2.3. Medidas eletroquímicas

Os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos complexos mono e dinucleares são apresentando na Figura 37.

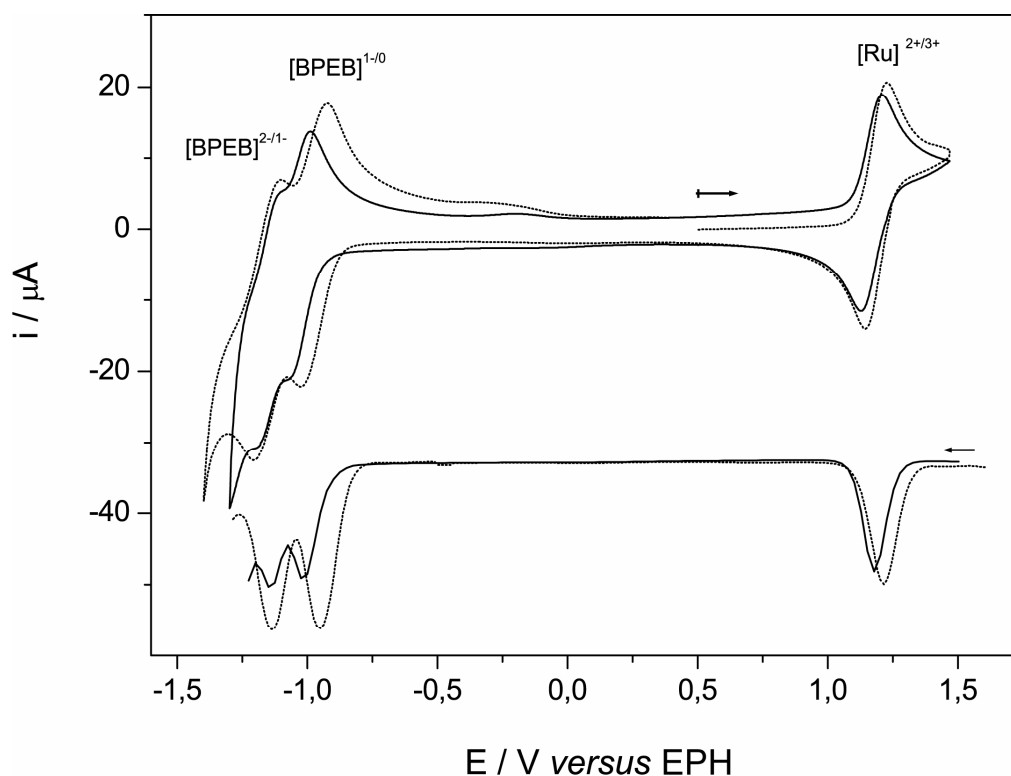


Figura 37: Voltamogramas cíclico e de pulso diferencial dos complexos mono (—) e dinuclear (.....) em DMF ($0,100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAPF}_6$).

Em ambos complexos três pares de ondas quase-reversíveis foram observados, dos quais os dois em potenciais negativos podem ser associados aos processos de redução dos ligantes e o terceiro, por volta de 1,2 V, foi associado ao processo de oxi-redução do metal, $\text{Ru}^{2+/3+}$. Os valores dos $E_{1/2}$ estão apresentados na Tabela 7.

O processo atribuído ao par $\text{Ru}^{2+/3+}$ apresentou comportamento quase-reversível, em ambos complexos, com diferenças entre o potencial de pico catódico e anódico ao redor de 60 mV para velocidades de varredura de entre 10 e 50 mV s^{-1} , chegando até 85 mV em velocidades 150 - 200 mV s^{-1} .

Os processos de redução dos ligantes BPEB e 2,2'-bpy encontraram-se na faixa de -0,97 a -1,15 V (EPH) e apresentaram comportamento quase-reversível, com separações entre os potenciais de pico anódico e catódico ao redor de 90 mV, independentemente da velocidade de varredura utilizada.

Todos os processos apresentaram as razões entre as correntes de pico anódica e catódica ao redor de um, e as intensidades de corrente tanto de pico anódico quanto catódico aumentaram linearmente com raiz quadrada da velocidade de varredura, entre 25 e 150 mV s^{-1} , indicando um controle difusional dos processos no eletrodo.

Tabela 7: Valores dos potenciais $E_{1/2}$ para os compostos em DMF 0,1 mol dm^{-3} TBAPF₆.

Compostos	$E_{1/2}$ [V] vs EPH		
	BPEB $^{2+/+}$ e/ou bpy $^{+/-/0}$	BPEB $^{+/-/0}$ e/ou bpy $^{+/-/0}$	Ru $^{2+/3+}$
[Ru(bpy) ₂ Cl(BPEB)](PF ₆)	-1,15	-1,02	1,18
{[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ (BPEB)}(PF ₆) ₂	-1,15	-0,97	1,20
BPEB ^a	-1,61	-1,48	-
2,2'-bpy ^b	-1,93	-2,44	-

^a Valores de $E_{1/2}$ obtidos em DMF 0,1 mol dm^{-3} TBAPF₆. ^b Valores obtidos da referência ¹⁸¹.

2.4. Espectroscopia eletrônica e eletroquímica dos complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$ e $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$

Os espectros eletrônicos apresentados na Figura 38 (a) e (b) foram respectivamente obtidos a partir de soluções dos complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$ e $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$ em acetonitrila. Em ambos complexos, bandas características de absorção em 297 e ao redor de 360 nm foram observadas. Essas bandas também presentes nos ligantes isolados podem ser atribuídas às transições internas dos ligantes (IL) correspondentes aos processos $\pi \rightarrow \pi^*$ da 2,2'-bpy e do ligante BPEB, respectivamente.

Na região do visível, duas outras bandas podem ser observadas. As transições com máximos centrados em 409 e 474 ou em 423 e 491 nm foram atribuídas às bandas de transferências de carga metal-ligante (MLCT) $d\pi(Ru) \rightarrow p\pi^*(BPEB)$, $d\pi(Ru) \rightarrow p\pi^*(2'2\text{-bpy})$ para a espécie mono ou dinuclear, respectivamente.

O aspecto diferencial entre os espectros eletrônicos desses dois complexos é a relação entre os valores de absortividade molar das bandas. No composto dinuclear, as intensidades das bandas em 297 e 423 correspondem a aproximadamente duas vezes as intensidades das bandas correspondentes no complexo $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$. A banda de transferência de carga em 491 nm encontra-se aumentada cerca de duas vezes e meia em relação ao complexo mononuclear. Mais adiante, ao discutir-se os processos espectroeletroquímicos, as atribuições dessas bandas serão retomadas.

A Figura 39 e Figura 40 mostram os comportamentos espectroeletroquímicos para os complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$ e $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$, respectivamente. No complexo mononuclear o processo redox associado ao par $Ru^{2+/3+}$ ocorre entre 1,00 e 1,22 V (EPH) levando à diminuição das bandas MLCT centradas em 409 e 474 nm e ao deslocamento da banda IL (BPEB) para a região do vermelho, de 358 para 386 nm.

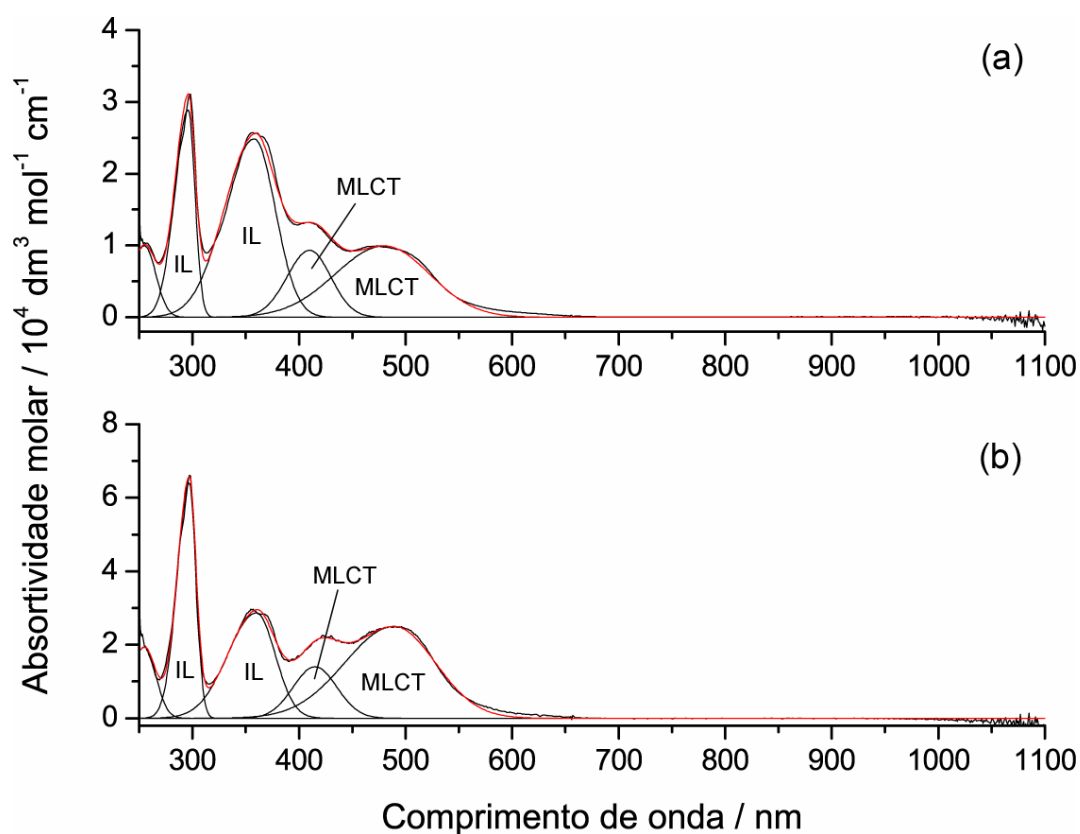


Figura 38: Espectros UV-visível dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (a) e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (b) em acetonitrila. Em vermelho são mostradas as curvas obtidas pela desconvolução dos espectros em gaussianas.

Tabela 8: Dados de espectroscopia eletrônica para os ligantes livres 2,2'-bpy e BPEB, e para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$.

Compostos	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\epsilon 10^4 / \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1})$			
	IL	IL	MLCT _{BPEB}	MLCT _{bpy}
2,2'-bpy	293	-	-	-
BPEB	-	356 (4,61)	-	-
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$	297 (3,11)	358 (2,57)	409 (1,32)	474 (0,99)
<i>Desconvolução</i>	296 (2,89)	358 (2,48)	410 (0,93)	480 (0,99)
$\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$	297 (6,61)	360 (2,88)	423 (2,25)	491 (2,49)
<i>Desconvolução</i>	297 (6,40)	360 (2,87)	415 (1,40)	489 (2,50)

A etapa oxidativa $\text{Ru}^{2+/3+}$ no complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ apresenta comportamento similar, como pode ser observado na Figura 40. A extinção das bandas MLCT é característica do processo anódico no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{L})]$ e análogos, uma vez que o elétron envolvido nessa transição é removido pela oxidação do íon rutênio ao estado III ($3d^5$).

As maiores discrepâncias encontradas nos perfis espectroeletróquímicos desses dois complexos referem-se aos processos catódicos. O primeiro processo de redução do complexo mononuclear, que ocorre entre -0,96 e -1,08 V é acompanhado pelo decréscimo da banda IL do ligante BPEB em 365 nm e pelo aparecimento de três bandas principais uma em maior e duas em menores energias, em 327, 666 e >1000 nm, respectivamente. Em analogia aos processos espectroeletróquímicos apresentados pelo ligante BPEB livre (Figura 18), essa etapa redox pode ser associada a redução do ligante BPEB a sua forma radicalar $\text{BPEB}^{\cdot-}$.

O passo seguinte (Figura 39-c) mostra os decréscimos das bandas em 327, 666 e >1000 nm e o surgimento de uma nova banda de mais alta energia, sobreposta pela banda em 297 nm. Este processo foi atribuído à segunda redução do ligante BPEB.

A Figura 40-b mostra o processo associado à primeira redução no complexo dinuclear $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ na faixa de -1,00 a -1,06 V (EPH), com o decréscimo da banda em 360 nm e o aparecimento de uma banda intensa ao redor de 718 nm. Analogamente ao processo no complexo mononuclear e no ligante BPEB livre, esta etapa corresponde à redução do ligante BPEB.

Contudo, este não parece ser o único processo a ocorrer nessa faixa de potenciais. Na Figura 40-b, a banda em 297 nm atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da 2,2'-bpy decresce cerca de 50 % concomitantemente ao surgimento de uma nova banda ao redor de 781 nm. Este processo foi atribuído à primeira redução do ligante 2,2'-bpy, onde a nova banda em 781 nm foi associada à formação do ligante radical 2,2'-bpy $^{\cdot-}$, em analogia a redução do ligante livre.

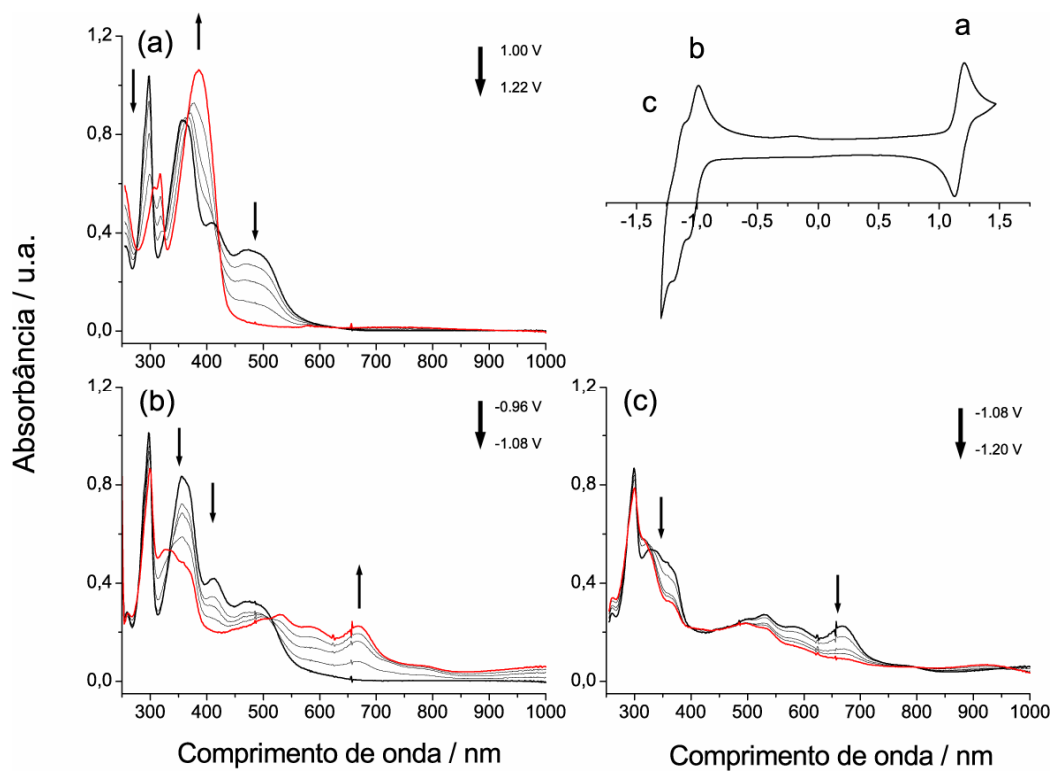


Figura 39: Espectroeletróquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ em DMF.

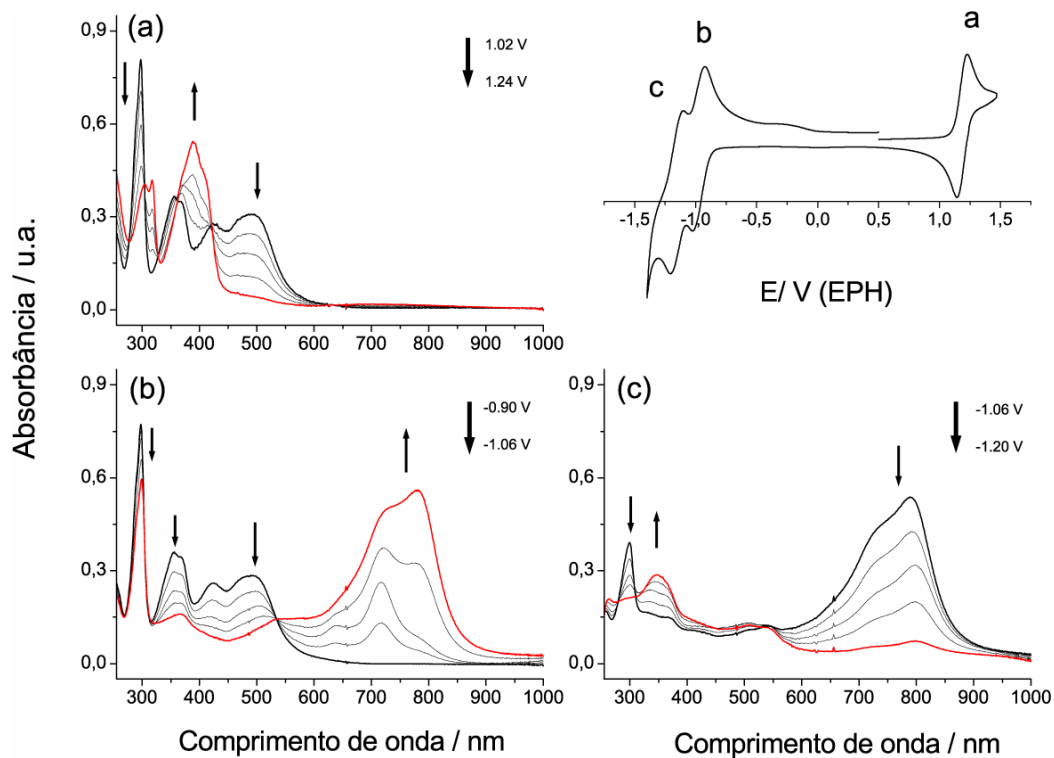


Figura 40: Espectroeletróquímica do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ em DMF.

Finalmente, entre -1,08 e -1,20 V, as bandas em 297, 718 e 781 nm decrescem completando a segunda redução dos ligantes.

A atribuição da redução conjunta dos ligantes BPEB e 2,2'-bpy no complexo dinuclear é confirmada pela análise dos voltamogramas de pulso diferencial. Para o complexo mononuclear, o voltamograma de pulso diferencial revela três processos de oxirredução com intensidades de correntes similares, indicando processos isoelétricos. Em contrapartida, para o complexo dinuclear, foram obtidas intensidades de corrente na proporção de 3:3:2, indicando que, de fato, um segundo processo de redução está envolvido.

3. Células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes

3.1. Introdução

A busca por sistemas eficientes e acessíveis para a conversão de luz solar em energia tem-se estendido desde a descoberta do efeito fotoelétrico, em 1839, por Edmund Becquerel.[‡](*apud* Hilson e Eric Ridel)¹⁸² Contudo, a idéia de captar a luz solar e convertê-la em energia remonta a estratégia energética e evolutiva adotada pelos seres vivos, onde a base do ecossistema é constituída por organismos fotossintetizantes capazes de converter luz solar em reservas química de energia.

No âmbito tecnológico, o desenvolvimento de células solares eficientes apresenta um importante papel estratégico, uma vez que a demanda energética é um fator preponderante ao desenvolvimento e sustentabilidade de uma nação.

[‡] Becquerel, E.; *C.R. Acad. Sci.* **1839**, *9*, 145–149.

Diversas estratégias têm sido empregadas na fabricação de dispositivos solares para a conversão de luz em energia. Atualmente as células solares comerciais amplamente encontradas no mercado são baseadas em semicondutores inorgânicos ou em silício mono e policristalino. Estes dispositivos têm encontrado aplicação em sistemas de baixo consumo localizados em ambientes remotos, tais como painéis solares para pequenas unidades de telecomunicações, repetidoras de microondas e sistemas de bombeamento de água ou em pequenos aparelhos eletrônicos como, por exemplo calculadoras de bolso, relógios e carregadores de baterias. Embora dentre os diversos tipos dispositivos de conversão de luz em eletricidade, as células solares de silício possuam as melhores eficiências, variando de 5 a 25%, os dispositivos mais eficientes apresentam elevados custos de fabricação e a necessidade de grande infra-estrutura para sua produção.

Os dispositivos baseados na tecnologia do silício foram muito desenvolvidos pela indústria no último século, porém nem sempre a escolha de uma tecnologia é em função da melhor eficiência, muitas vezes se torna mais eficiente em função de sua escolha. Valores de eficiência teórica máxima, por volta dos 30%, já estão próximos de serem alcançados.

Essas limitações econômicas e tecnológicas abrem espaços ao surgimento de novas tecnologias que utilizem materiais e técnicas de fabricação de baixo custo, aliadas a alta eficiência e desempenho desses novos dispositivos.

Assim, as células fotoeletroquímicas de TiO_2 nanocristalino sensibilizadas por corante (*Dye sensitized photoelectrochemical cell*, DSSC, ou "células de Grätzel") surgiram há aproximadamente uma década como uma alternativa promissora, barata e de grande potencial face aos sistemas utilizados para a conversão da energia solar baseados em semicondutores inorgânicos e silício mono e policristalinos. Partindo de um investimento inicial superior a US\$ 12 milhões em sete anos de pesquisa a empresa *Sustainable Technologies Australia* (STA) iniciou a produção de módulos solares de 30 x 30 cm baseados

em filmes nanocristalinos de TiO_2 sensibilizados com corantes com eficiência estável de 4,5%. Parte deste investimento foi fornecido pelo capital privado, contando ainda com uma parceria com a empresa multinacional Dupont.¹⁸³

A principal característica do funcionamento dessas células consiste na utilização de corantes como sensibilizadores para a absorção de luz e o aproveitamento da estrutura nanométrica e porosa que permite um aumento da ordem de 10^3 vezes a área superficial. É uma versão híbrida das células solares baseadas em semicondutores e as células fotoeletroquímicas. Essas células consistem de um eletrodo semicondutor sensibilizado com corante e um contra eletrodo arranjado em sanduíche, preenchidos com um eletrólito contendo um mediador redox. O funcionamento detalhado deste processo pode ser exemplificado na Figura 41.

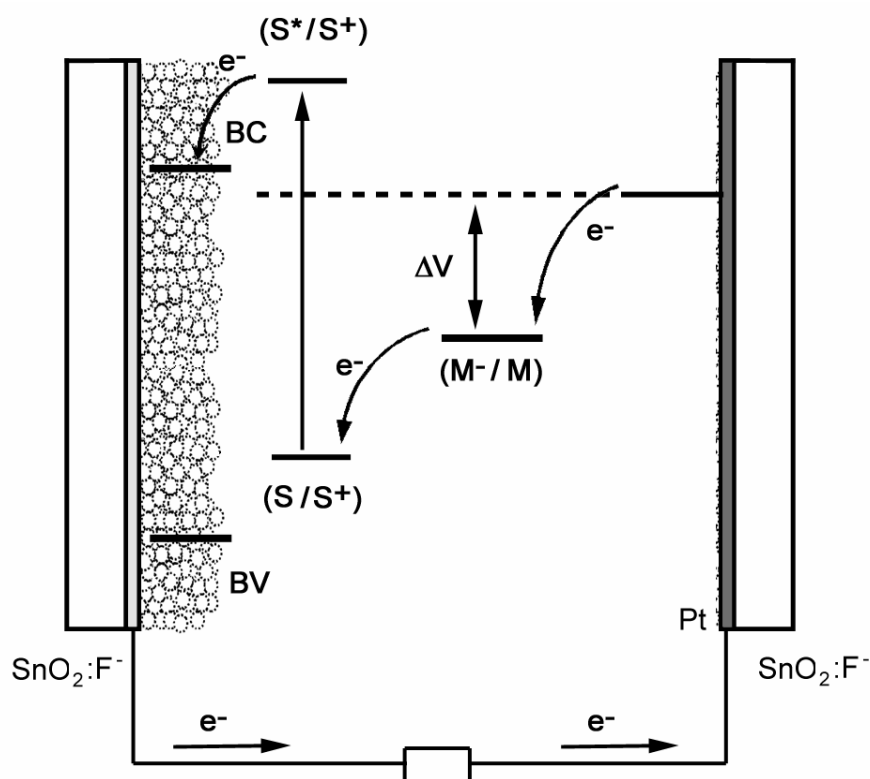


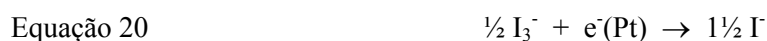
Figura 41: Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica sensibilizada por corante.

O princípio de funcionamento dessas células consiste na absorção de luz pelo corante (S) adsorvido no TiO₂ elevando-o ao estado excitado, Equação 16. O corante no estado excitado é então capaz de injetar elétrons na banda de condução (BC) do óxido semiconductor, Equação 17. Esse processo é muito rápido e eficiente, apresentando rendimento próximo a 100 % e constantes cinéticas de injeção da ordem de fentosegundos. Os elétrons são transportados pelo circuito elétrico e atingem o contra-eletrodo de platina depositada sobre vidro condutor (SnO₂:F⁻), onde reduzem o mediador iodo (M) presentes no eletrólito líquido, Equação 20. Completando o circuito, o corante é reduzido pelo mediador triiodeto (M⁻) que juntamente com a acetonitrila compõem o eletrólito, Equação 18. Esse processo também é eficiente e rápido, chegando a valores próximos a 100 ns dependendo do potencial da célula, fazendo com que as perdas por recombinação dos elétrons com o corante oxidado sejam mínimas e proporcionando uma boa eficiência à célula. O resultado global do processo envolvendo a absorção da radiação luminosa é a própria regeneração do corante, através do mediador redox e o transporte de elétrons do cátodo para o ânodo do circuito externo (Equação 21).

As reações que ocorrem no ânodo são:



A reação no cátodo é:



E a reação global no dispositivo é:



A fotovoltagem máxima obtida para esse tipo de dispositivo é dada pela diferença entre o nível de Fermi do semicondutor sob iluminação e o potencial redox do par mediador. A fotocorrente obtida depende de uma série de fatores complexos entre a faixa espectral de absorção, as propriedades eletroquímicas e a eficiência de injeção de cargas do corante, além das propriedades estruturais do eletrodo semicondutor em coletar e conduzir os elétrons para o circuito externo.

Atualmente as células solares sensibilizadas por corantes podem apresentar eficiências de conversão total acima dos 10% e baixos custos de produção, porém suas aplicações são ainda muito restritas devido, em parte, à utilização de eletrólito líquido que compromete sua durabilidade. Do ponto de vista prático a utilização do eletrólito líquido apresenta como principais problemas a evaporação, vazamentos e contaminação por umidade, porém ainda é o melhor meio de difundir o mediador na estrutura nanoporosa do semicondutor sensibilizado.

3.2. Medidas da performance dos dispositivos solares

As células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes podem ser caracterizadas quanto a sua performance ou eficiência em coletar luz e convertê-la em eletricidade por basicamente dois parâmetros: a eficiência de fotoconversão de luz monocromática em corrente, IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*, também conhecido como espectro de ação) e a eficiência de conversão total da luz branca em eletricidade (η_{global}).

O IPCE pode ser definido como a razão entre a fotocorrente observada e o fluxo de fótons incidentes. Em outras palavras, o IPCE corresponde ao número de elétrons gerado

no circuito externo pela ação da luz dividido pelo número de fótons incidentes e suas respectivas energias. O IPCE pode ser equacionado como:

$$\text{Equação 22} \quad \text{IPCE} = \frac{\text{elétrons obtidos}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente (A)}}{e} \times \frac{\text{energia do fóton } (hc / \lambda)}{\text{irradiância (W)}}$$

Na Equação 22, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar do elétron e λ é o comprimento de onda da irradiação incidente. As constantes h , c e e podem ser combinadas e a Equação 22 pode ser reescrita como:

$$\text{Equação 23} \quad \text{IPCE (\%)} = \frac{(1,25 \times 10^3) \times \text{densidade de fotocorrente } (\mu\text{A} / \text{cm}^2)}{\text{Comprimento de onda excitação (nm)} \times \text{fluxo de fótons } (\text{W} / \text{cm}^2)} \times 100 \%$$

De modo geral, o valor de IPCE é considerado como o rendimento quântico efetivo do dispositivo, isto é, ele pode ser definido pelo produto de três fatores fundamentais: a eficiência de coleta de luz, LHE (*Light Harvesting Efficiency*), o rendimento de injeção de carga (ϕ_{inj}) e a eficiência de coleta de carga (η_{el}). Assim:

$$\text{Equação 24} \quad \text{IPCE (\%)} = (\text{LHE})(\phi_{inj})(\eta_{el})$$

O primeiro fator da equação, ou seja, a eficiência de coleta de luz (*LHE*) depende exclusivamente das propriedades espectrais e fotofísicas do corante. Nesse aspecto, os corantes com alta absorvidade molar em ampla faixa de absorção do espectro visível apresentam alta eficiência de coleta de luz.

O termo relacionado com a eficiência de coleta do elétron no circuito externo (η_{el}) depende da estrutura e morfologia da camada de TiO₂ nanocristalino e é essencialmente

controlado por dois processos cinéticos: reação de regeneração do corante pelos íons iodeto (constante de velocidade k_{RR}) e reação de recombinação da espécie cromofórica oxidada com os elétrons presentes na banda de condução e/ou estados de superfície do óxido semiconductor.

O último fator, o rendimento de injeção de carga (ϕ_{inj}) é dependente do potencial redox do estado excitado do corante e dos tempos de vida dos processos, podendo ser expresso como:

Equação 25

$$\phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_r + k_{nr}}$$

onde:

$$k_{inj} = \frac{4\pi}{h} |V|^2 \rho(E)$$

O parâmetro k_{inj} corresponde à velocidade de transferência do elétron para o TiO_2 , enquanto os parâmetros k_r e k_{nr} são as velocidades de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente, sendo que k_r é determinado pelo tempo de vida da fluorescência ou fosforescência.

A velocidade de injeção do elétron k_{inj} a partir do estado excitado das moléculas adsorvidas na superfície semicondutora é um dos processos primários mais importantes entre os que ocorrem nas células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corantes. Como mostrado na equação acima, k_{inj} pode ser expresso em termos do acoplamento eletrônico entre o estado excitado da molécula, os estados aceitadores de elétrons do semiconductor (V) e da densidade de estados de energia da banda de condução.

O forte acoplamento eletrônico entre os estados excitados dos corantes e os orbitais $3d$ do Ti no óxido deve-se em grande parte à presença de ligações químicas efetiva entre o doador e o aceitador, ou seja, à presença de grupos coordenantes que se ligam

covalentemente ao óxido condutor. Este último fator será discutido no decorrer deste capítulo ao se comparar os complexos polipiridínicos de rutênio da série estudada.

De forma análoga às células fotovoltaicas, as características elétricas de uma célula fotoeletroquímica de TiO₂ nanocristalino sensibilizada podem ser obtidas através de estudos das curvas de corrente-potencial ($I-V$), onde os parâmetros como corrente de curto-circuito (i_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}), potência máxima ($P_{máx}$), potência teórica (P_{th}), fator de preenchimento (ff) e eficiência global (η_{global}) podem ser obtidos.

A eficiência total de fotoconversão (η_{global}) de um dispositivo fotovoltaico ou fotoeletroquímico pode ser obtida pelo produto entre a densidade integral de fotocorrente (i_{ph}), o potencial de circuito aberto (V_{oc}) e o fator de preenchimento (ff), além da intensidade de luz incidente (I_s):

$$\eta_{global} = \frac{i_{ph} V_{oc} ff}{I_s}$$

Equação 26

A densidade integral de fotocorrente i_{ph} é dada pelo recobrimento do rendimento de fotocorrente monocromática e o espectro da radiação solar incidente. Na prática a eficiência total de fotoconversão pode ser obtida pela razão entre a potência máxima extraída do dispositivo e o produto da irradiância pela área ativa da célula, assim:

$$\eta_{global} (\%) = \frac{P_{máx}}{\text{Irradiância (mW cm}^{-2}) \times \text{área (cm}^2)} \times 100$$

Equação 27

A potência máxima corresponde ao ponto da curva $I-V$ no qual o produto da corrente e o potencial aplicado é máximo. A potência teórica é definida como o produto

entre a corrente de curto-circuito pelo potencial de circuito aberto. A razão entre as potências máxima e teórica é definida como o fator de preenchimento da célula.

Há uma série de espectros da radiação solar dependendo do ângulo incidente da radiação solar em relação ao dispositivo ou a presença da atmosfera. Por exemplo, AM 0 ou índice ar – massa zero corresponde ao espectro solar na ausência da atmosfera, isto é, o espectro irradiado pelo sol medido no espaço, na ausência da atmosfera, e corresponde a aproximadamente 1353 W m^{-2} .

A radiação que atinge a superfície da Terra perpendicularmente a superfície é denominada de índice ar – massa 1 (AM1) cuja intensidade é cerca de 930 W m^{-2} . AM 1,5 corresponde a um ângulo de $48,19^\circ$ entre o sol e a normal do dispositivo.

Ao entrar na atmosfera, os fótons estão propensos ao espalhamento e absorções, deixando bandas no espectro solar devido à presença de H_2O , CO_2 , O_2 , O_3 e outras espécies presentes na composição atmosférica. Assim o espectro solar em AM 1,5 possui diversas discontinuidades na região do infravermelho devido, principalmente, à absorção pelo vapor de água.

Na prática podem-se obter simuladores solares com filtros que imitam esse processo. O sistema empregado em nossas medidas foi uma fonte de luz xenônio cujo espectro de emissão assemelha-se ao espectro da radiação solar em AM 1,5. A Figura 42 mostra comparativamente o espectro da radiação solar em AM 1,5 e de uma lâmpada de Xe. Pode-se obter na prática a densidade integral de fotocorrente pela medida da corrente de curto-circuito (i_{sc}) em condições simuladas de radiação solar.

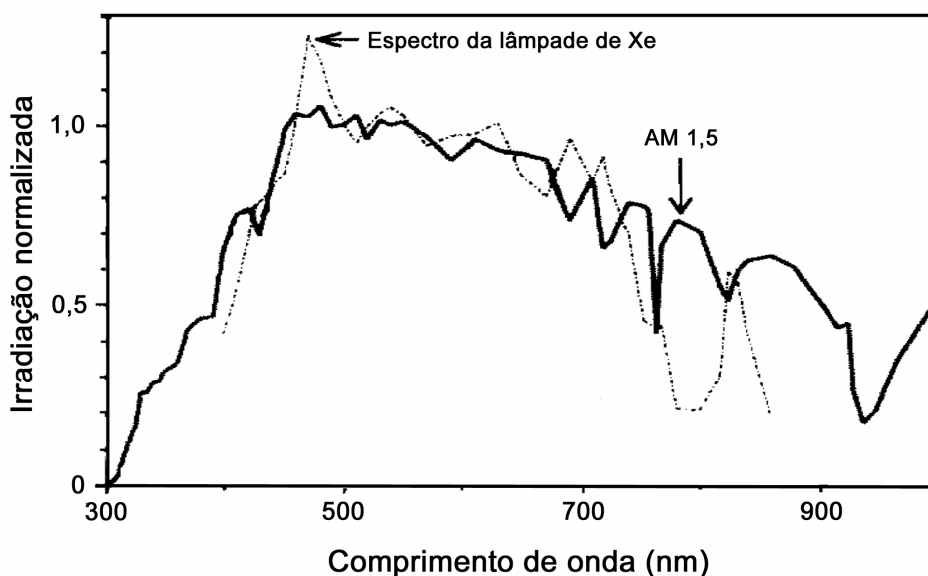


Figura 42: Comparação entre o espectro da luz solar em AM 1,5 e a lâmpada de xenônio.

3.3. Outros compostos sensibilizadores

De forma análoga aos complexos polipiridínicos de Ru(II), os compostos orgânicos como as porfirinas,^{184,...} ftalocianinas,^{188,189} perilenos,¹⁹⁰ xantenos¹⁹¹ e outros corantes naturais^{192,193} formam uma segunda classe de corantes com função sensibilizadora devido principalmente a sua forte absorção de luz na região de 400-700 nm. Na natureza, algumas dessas classes de compostos apresentam papel fundamental na conversão fotossintética da luz em energia química.¹⁹⁴ Nesses compostos, as transições eletrônicas dominantes ocorrem através dos estados excitados singlete e tripleto $\pi \rightarrow \pi^*$ que apresentam forte absorção na região do visível. Além disso, esses compostos também apresentam excelente estabilidade fotoquímica tornando-os excelentes candidatos para aplicação em células fotoeletroquímicas.

Kay *et al.* investigaram a sensibilização de filmes de TiO₂ nanocristalinos com derivados de clorofila e obtiveram índices de conversão de fótons incidentes em corrente entre

60 – 83% na região de absorção máxima da *Soret* e nas bandas *Q*.^{185,195} Entre esses derivados, as *meso*-porfirinas de Cu(II) apresentaram índices de conversão fóton-corrente de 83 % para a banda *Soret* próximo a 400 nm. Entretanto, para esses compostos, a eficiência global ou policromática ainda é baixa o que ainda compromete a eficiência total de fotoconversão. Resultados similares foram também demonstrados em trabalhos envolvendo a sensibilização de TiO₂ com a *meso*-tetracarboxifenilporfirina de Zn(II) e a porfirina base livre.^{184,186}

Uma abordagem interessante para aumentar a eficiência de coleta global de luz incidente tem sido mostrada, e envolve a utilização de corantes supramoleculares.^{196,197,198,}

O uso de sistemas supramoleculares do tipo sensibilizador-antena e uma estratégia que tem mostrado excelentes resultados. O mecanismo de absorção de luz e transferência de elétrons nesse tipo de dispositivo assemelha-se muito ao processo encontrado na fotossíntese, denominado de “efeito antena”. Este efeito tem a capacidade de direcionar a energia eletrônica, pela separação de cargas a longas distâncias, para a interface semicondutor/sensibilizador. Deste modo várias unidades cromofóricas “antena”, covalentemente ligadas entre si absorvem luz e transferem sua energia para um receptor final de forma eficiente. O acoplamento entre as unidades que compõem o sistema supramolecular pode ser efetuado por meio de complexos ou ligantes em ponte.²⁰⁰ A transferência da energia de excitação ocorre das unidades cromofóricas de maior energia para as unidades de menor energia, e essas unidades receptoras quando adsorvidas na superfície do semicondutor injetam elétrons na banda de condução do mesmo. A eficiência dos processos intramoleculares de transferência de energia e elétrons nas montagens supramoleculares depende da extensão do acoplamento eletrônico entre as diferentes unidades cromofóricas podendo ser moduladas pela escolha dos ligantes de ponte.

Porfirinas e compostos macrocíclicos análogos como a *meso*-tetrafenilporfirina e *meso*-tetrapiridilporfirina têm sido extensivamente empregados como verdadeiros “blocos de construção” na montagem de complexos e sistemas supramoleculares, devido às suas excelentes propriedades fotoquímicas, eletroquímicas e catalíticas.^{201,,203}

Destaque pode ser dado aos complexos de rutênio associado à piridil-porfirina de Zn(II) utilizados como sensibilizadores em células solares.²⁰⁴ Nestes sistemas a modificação da superfície do semicondutor de TiO₂ com o sensibilizador porfirínico tetrarutenado aproveita-se dos efeitos cooperativos entre os grupos metálicos periféricos, [Ru(bpy)₂Cl]⁺ ou [Ru(phen)₂Cl]⁺, e o centro porfirínico além do núcleo central de Zn que parece promover um bom ancoramento com a superfície, conforme relatado em sistemas correlatos.²⁰⁵

As curvas IPCE desses sistemas se assemelham ao espectro de absorção das espécies Zn-TPyPRu₄(phen) e Zn-TPyPRu₄(bpy) em solução, porém estão deslocadas para região de maior comprimento de onda, o que indicam certo grau de acoplamento com a superfície do TiO₂. A eficiência monocromática de fotoação da Zn-TPyPRu₄(bpy) apresentou valor igual a 13 % no máximo de absorção da banda *Soret*.

Modificações estruturais dos sensibilizadores pela incorporação de um ou mais grupos ancorantes tem sido uma estratégia crucial para o bom rendimento do dispositivo. A Figura 43 mostra alguns tipos mais comuns de ligação entre o sensibilizador e a superfície do óxido semicondutor.

A ligação covalente entre o óxido semicondutor e o sensibilizador permite um maior acoplamento entre os orbitais moleculares π -antiligantes (π^*) do grupo piridínico e os orbitais *3d* do óxido semicondutor (TiO₂ por exemplo) promovendo um eficiente processo de injeção de elétrons. Outras estratégias não-covalentes também podem ser empregadas, como as interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e forças de van der Waals.

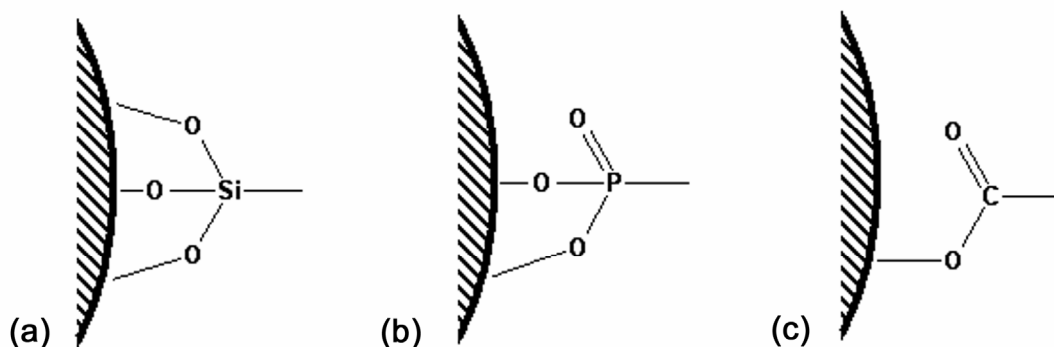


Figura 43: Alguns tipos de ligação de moléculas sensibilizadoras na superfície do TiO_2 . (a) silanização, (b) fosfonação e (c) esterificação.

Uma abordagem interessante, do ponto de vista supramolecular, é a incorporação de sistemas hóspede – hospedeiro como modificadores de superfícies em filmes de TiO_2 nanocristalinos. Dentre as inúmeras espécies supramoleculares destacam-se os compostos de inclusão com ciclodextrinas (CDs).

As CDs constituem uma classe importante de moléculas hospedeiras compostas de oligossacarídeos cíclicos contendo seis (α -CD), sete (β -CD) ou oito (γ -CD) unidades de D(+)-glicopiranosose unidos por ligações α -1,4 glicosídicas, em uma estrutura cíclica.²⁰⁶ A cavidade hidrofóbica das ciclodextrinas é capaz de acomodar uma grande diversidade de moléculas hóspedes, o que as tornam especialmente interessantes em muitas aplicações no campo da nanotecnologia e química supramolecular.^{207,208,209,210,211}

Ciclodextrinas modificadas com grupos carboxilatos ancorantes, carboximetil- β -ciclodextrina ($\text{CM}\beta\text{CD}$), são excelentes candidatas à modificação de superfícies de nanopartículas constituídas por óxidos metálicos como o TiO_2 . Nesses sistemas os grupos carboxílicos da $\text{CM}\beta\text{CD}$ ligam-se aos átomos de Ti das nanopartículas possibilitando a

incorporação de corantes não ancorantes através da cavidade, por interações do tipo hóspede - hospedeiro.^{212,213,214,215,216}

Um exemplo do sucesso da incorporação de espécies não ancorantes em nanopartículas de TiO_2 por interações supramoleculares do tipo hóspede-hospedeiro foi apresentado recentemente.^{212,213} Nesse sistema a superfície de filmes mesoporosos de TiO_2 obtido a partir soluções coloidais de TiO_2 foi tratada com soluções da espécie hospedeira, e comparada a filmes não tratados quando expostas a soluções da espécie não coordenante $[\text{Fe}(\text{Brphtpy})_2]^{2+}$. O filme tratado apresentou uma forte coloração evidenciando a incorporação do cromóforo, enquanto que o filme não tratado permaneceu incolor (Figura 44). Embora o sistema não tenha sido avaliado quanto às propriedades sensibilizadoras, a incorporação de espécies cromofóricas não ancorantes ao óxido possibilita o futuro estudo destes processos.

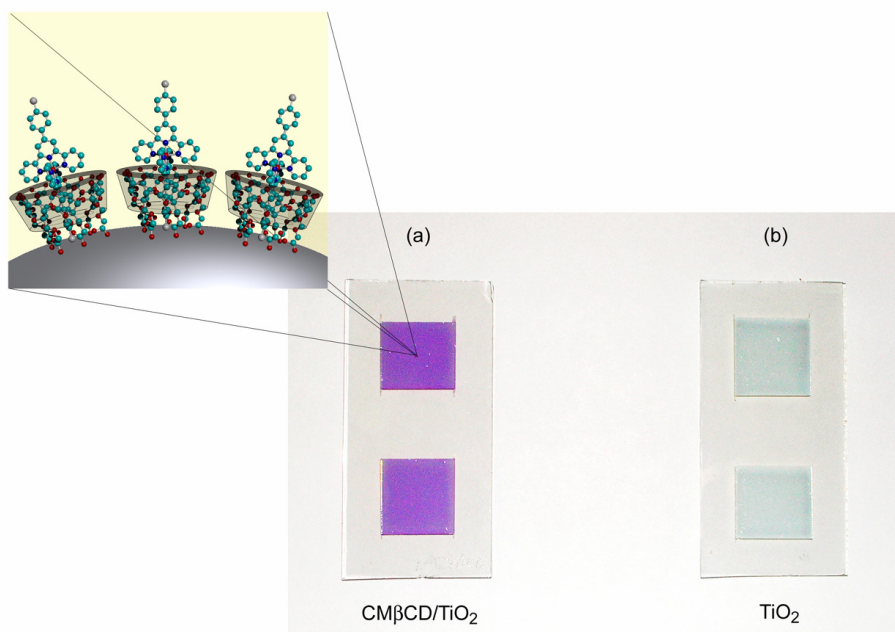


Figura 44: Fotografia dos filmes de dióxido de titânio (a) funcionalizados com CMβCD e (b) não funcionalizados, após imersão em uma solução $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ do complexo $[\text{Fe}(\text{Brphtpy})_2](\text{PF}_6)_2$ em etanol, por 12 horas à temperatura ambiente.

3.4. Parte experimental

3.4.1. Preparação dos filmes de TiO₂

Os filmes de TiO₂ com 1 cm² de área ativa foram preparados de acordo com os procedimentos descritos no capítulo anterior, no item 3.2.1. da parte experimental.

3.4.2. Sensibilização dos filmes de TiO₂ com os complexos de rutênio

A sensibilização dos filmes de TiO₂ foi realizada pela imersão dos filmes mesoporosos do óxido semicondutor em soluções 1,0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ das espécies cromofóricas por aproximadamente 12 horas. Posteriormente os filmes foram lavados com os respectivos solventes para remoção das moléculas não adsorvidas, e secos sob vácuo dinâmico (~2,0 x 10⁻³ torr) pelo período aproximado de 24 horas. A escolha dos solventes para solubilização dos complexos levou em consideração as características e solubilidades dos mesmos. Procurou-se utilizar solventes pouco coordenates aos sítios de titânio no óxido, desta forma, para os complexos [Ru(bpy)₂Cl(BPEB)]PF₆ e {[Ru(bpy)₂Cl]₂(BPEB)}(PF₆)₂ foi empregado o etanol como solvente. Contudo, devido à baixa solubilidade do complexo carboxilado (Na₆{[Ru(dcpy)₂Cl]₂(BPEB)}) na maioria dos solventes orgânicos de uso comum no laboratório, o único solvente apropriado encontrado para sua solubilização foi a água.

3.4.3. Preparação do contra-eletrodo

O contra-eletrodo transparente foi obtido pelo espalhamento de algumas gotas de uma solução 0,05 mol dm⁻³ do ácido hexacloroplátinico, H₂PtCl₆, em isopropanol sobre o

substrato de vidro condutor (SnO_2 dopado com flúor - TEC15, resistência de $15 \Omega \text{ cm}^{-2}$). Após a secagem do solvente, o substrato condutor foi aquecido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ na presença de ar durante 20 min, ocorrendo a formação de um filme metálico e heterogêneo de platina.

3.4.4. Preparação do eletrólito líquido

A composição do eletrólito utilizado nas células fotoeletroquímicas foi de $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de *terc*-butilpiridina (Aldrich), $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$ de iodeto de tetrabutilamônio (Aldrich), $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de iodeto de lítio (Aldrich) e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de iodo ressublimado (Synth) solubilizados em 10 cm^3 de metoxipropionitrila.

3.4.5. Montagem dos dispositivos

A célula fotoeletroquímica de 1 cm^2 de área ativa foi montada transferindo aproximadamente $300 \mu\text{L}$ de solução do eletrólito sobre o filme de TiO_2 com o corante previamente adsorvido. O contra eletrodo de platina foi então pressionado cuidadosamente sobre o filme de TiO_2 /corante.

Para evitar curto-circuito entre os eletrodos utilizaram-se filmes de PVC (tipo Magipack) ou polietileno (espessura de $\sim 125 \mu\text{m}$) como espaçadores. Estes filmes foram recortados e colocados entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, e o arranjo foi mantido unido com o auxílio de grampos de papel. Não foi necessária a utilização de vedação adicional, pois a integridade da célula foi preservada durante o tempo de realização das medidas de caracterização.

3.4.6. Caracterização das células

Os dispositivos foram montados em uma bancada óptica constituída de um monocromador (*Oriel Spectra Luminator* – modelo 69050), utilizado para a aquisição dos espectros de ação, e uma fonte de luz policromática, empregada na obtenção das curvas de corrente – potencial (*I-V*). A fonte de luz policromática é constituída de uma lâmpada de Xe de 150W da *Applied Photophysics*, acoplada a um obturador manual, uma lente colimadora e um filtro de água para absorver luz na região do infravermelho e evitar o aquecimento do dispositivo.

A intensidade da luz monocromática variou entre 1 a 2 mW cm⁻² na região de 400 a 800 nm. As curvas de corrente-potencial obtidas utilizando a fonte de luz Xe foram irradiadas a 50 mW cm⁻². As intensidades da luz mono e policromática foram medidas e calibradas com um detector óptico de silício da *Newport Optical Power Meter* – modelo 1830C.

As medidas de corrente de curto-circuito, potencial de circuito aberto e as curvas *I-V* foram obtidas com o auxílio de um multímetro digital interfaceado a um computador, *Count Digital Multimeter* – modelo HC 608, ou por um potenciostato da *Autolab EcoChimie* – PGSTAT 30. Em todas as medidas, os dispositivos foram irradiados através do substrato de vidro condutor recoberto com o filme de TiO₂ sensibilizado, também conhecida como irradiação SE (substrato-eletrodo). Não foram realizadas correções para perda por reflexão e transmissão do substrato de vidro, que pode corresponder a aproximadamente 20 %.

3.4.7. Medidas eletrocrômicas

As medidas eletrocrômicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos contendo uma solução 0,2 mol dm⁻³ de LiClO₄ em DMF previamente destilado. Como

eletrodo de trabalho foi utilizado um filme de TiO_2 depositado sobre substrato vidro condutor (SnO_2 dopado com flúor da TEC15, resistência de $15 \Omega \text{ cm}^{-2}$) modificado com o complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$. A modificação do filme foi realizada de acordo com o mesmo procedimento descrito para células fotoeletroquímicas. Após a adsorção do complexo, o filme de $\text{TiO}_2/\text{complexo}$ foi mantido sob vácuo dinâmico por aproximadamente 24 horas ($\sim 2,0 \times 10^{-3}$ torr). O eletrodo de referência utilizado foi um fio de prata (pseudo-eletrodo), posteriormente calibrado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (+0,1 V vs. EPH) e uma placa de platina foi empregada como contra eletrodo. Simultaneamente aos experimentos de voltametria cíclica, foram realizadas medidas de variação de transmitância a partir de uma fonte de luz de estado sólido (WPI, Inc). Um cabo de fibra óptica de 1mm de diâmetro foi utilizado para conduzir luz da célula eletroquímica até um amplificador fotodiodo PDA 1 (WPI, Inc). Este aparato foi montado para a detecção de baixa intensidade de luz com resolução de corrente de aproximadamente 1 pA. O sinal de saída do PDA 1 foi transmitido até um ponto de entrada de dados no potenciostato, desta forma, corrente e transmitância foram coletadas simultaneamente.

3.4.8. Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos realizados para o complexo $\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{6-}$, foram obtidos pela implementação do método PM3(tm) do programa HyperChem[®] para otimização da geometria molecular. Foi utilizado um gradiente de $1 \times 10^{-5} \text{ kcal } \text{Å}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ como critério de convergência em um método de gradiente conjugado. Para o cálculo do espectro eletrônico foi utilizado o método ZINDO/S em nível RHF, utilizando um critério SCF (*Self Consistent Field*) de convergência de $10^{-7} \text{ kcal mol}^{-1}$, com os parâmetros para rutênio obtidos da literatura^{217,218,219} e os fatores de sobreposição orbital $k_{\sigma-\sigma} = 1,267$ e $k_{\pi-\pi} =$

0,585. O espectro eletrônico foi calculado com base nas excitações CI (*Configuration Interaction*) em um espaço ativo envolvendo 60 orbitais moleculares (OM) de fronteira, dos quais 40 OM ocupados de maior energia e 20 OM desocupados de menor energia.

3.5. Caracterização das células solares

3.5.1. Espectros de ação

Os complexos polipiridínicos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpv})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ (Figura 45) foram empregados na sensibilização de células fotoeletroquímicas de TiO_2 nanocristalino e as eficiências dos dispositivos comparadas e discutidas em função do tipo de ligação entre o corante e o óxido semiconductor.

A Figura 46 mostra os espectros de ação (IPCE) das células fotoeletroquímicas de TiO_2 sensibilizadas com os complexos polipiridínicos de rutênio. Nestes gráficos foram medidas as correntes de curto-circuito das células em função do comprimento de onda de irradiação, sob iluminação direta (iluminação substrato-eletrólito (SE)).

Para efeitos de comparação os espectros de ação de dispositivos contendo filmes de TiO_2 não sensibilizado e sensibilizado pelo corante N3 ($[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{NCS})_2]$) também são mostrados.

Em geral, nos dispositivos modificados com os complexos de rutênio puderam ser observadas sensibilizações à luz na região do visível, uma vez que o TiO_2 por si só não apresenta absorção de luz com energia inferior a 420 nm devido a sua alta separação de bandas. No caso do dispositivo sensibilizado com complexo carboxilado,

$\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$, valores de IPCE acima de 80 % na região de 480 – 540 nm, e um pico de conversão de 83% em 510 nm puderam ser observados. Considerando as perdas devido à condutividade do substrato de vidro condutor ($\text{SnO}_2:\text{F}^-$) e dos contatos externos, além da absorção de luz nesta região pelos ânions triiodetos ou reflexão do eletrodo de vidro condutor, estes valores podem implicar em uma taxa de conversão de fótons em corrente próximo a 100% na região de máxima ação.²²⁰ Esse valor de IPCE é excepcionalmente elevado e muito próximo do corante N3 que é o estado da arte em termos de corantes sensibilizadores em células DSSC.²²⁰

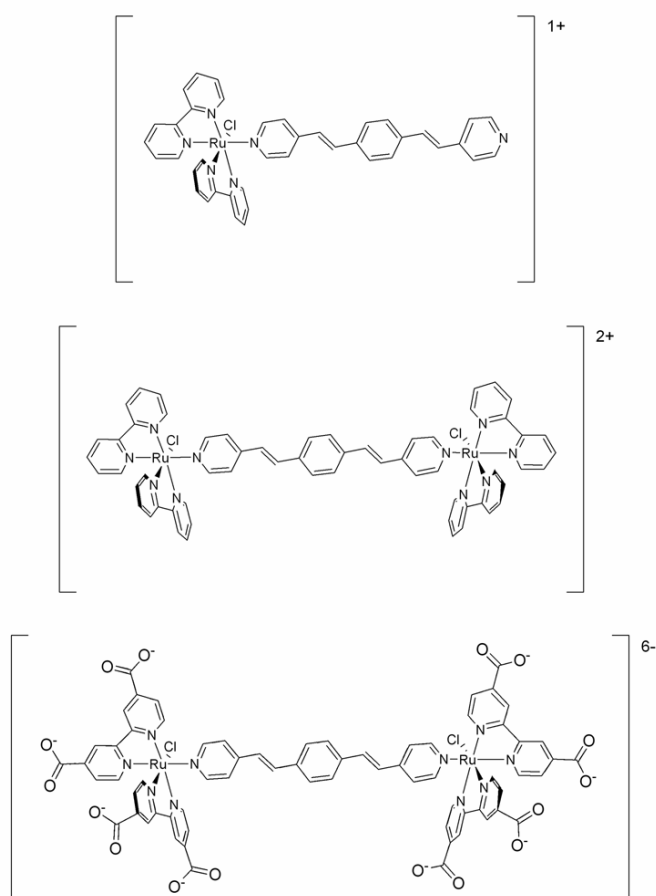


Figura 45: Representação estrutural dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$.

A Figura 47 mostra os espectros eletrônicos normalizados dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ obtidos em acetonitrila, acetonitrila e água, respectivamente.

As bandas na região do ultravioleta são atribuídas às transições internas $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (IL) da bpy, em 297 nm para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$, ou do ligante dcbpy em 308 nm para o complexo dinuclear $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$. As bandas em 355, 356 ou 368 nm presentes nos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$, respectivamente, são atribuídas às transições internas do ligante BPEB ($\pi \rightarrow \pi^*$) e as outras duas bandas na região do visível são atribuídas às transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) $d\pi \rightarrow p\pi^*$ do íon $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{BPEB}$ (MLCT_1) em 414, 425 ou 400 nm e $\text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{bpy}$ (MLCT_2) em 490, 478 ou 458 nm, respectivamente para os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$.

No geral, os perfis das curvas IPCE se assemelharam aos espectros de absorção dos complexos, exibindo curvas alargadas no espectro de ação que se estenderam por grande parte do espectro de luz visível. Esse comportamento é um indício da participação das múltiplas transições de transferência de carga MLCT nos processos de injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Pôde-se observar, porém, que o perfil da curva de IPCE do complexo carboxilado encontra-se bastante deslocada para a região do vermelho em comparação às bandas observadas no espectro eletrônico. Esse efeito pode ser explicado em função da forte interação do complexo à superfície do óxido semiconductor através dos grupos carboxílicos, levado pela formação de ligações do tipo $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Ti}$ (Figura 48).

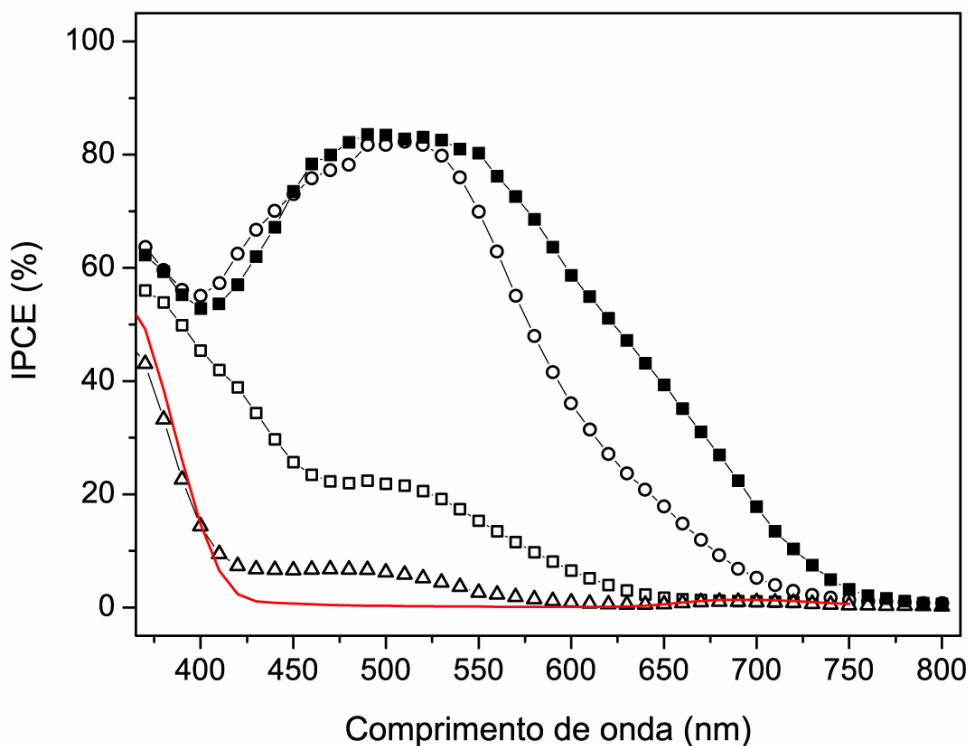


Figura 46: Espectros de ação das células sensibilizadas pelos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (-□-), $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (-Δ-), $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}$ (-○-), TiO_2 (—) e do corante N3 (-■-).

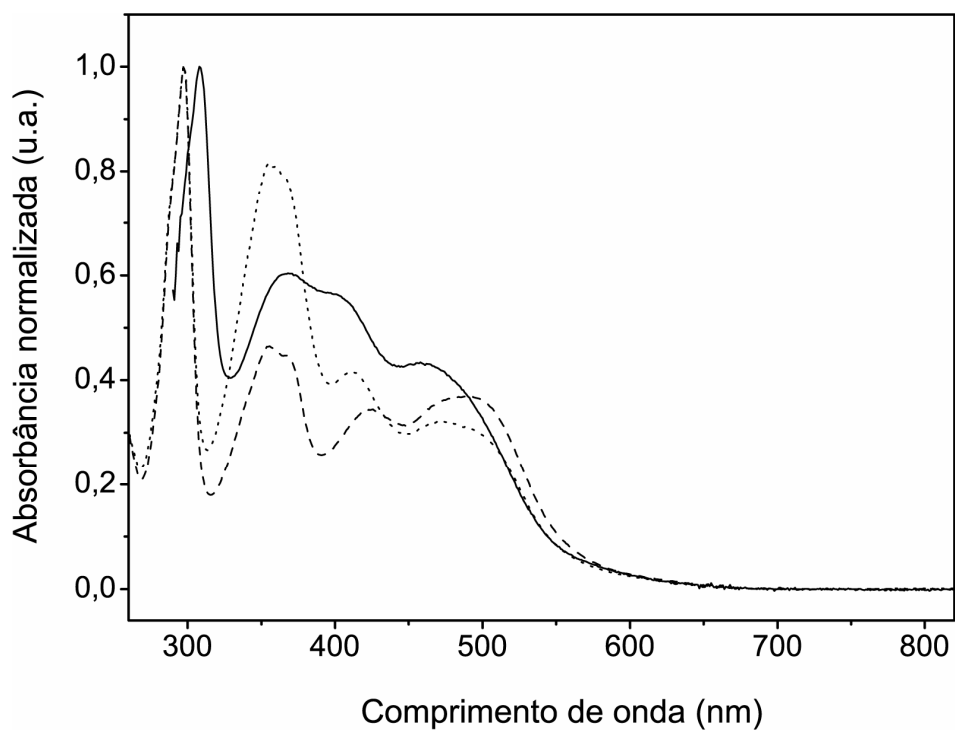


Figura 47: Espectros eletrônicos dos complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (.....), $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (- - -), $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ (—)

A coordenação do grupo carboxílico do ligante biperidínico com os íons Ti do semicondutor possibilita a deslocalização orbital π do ligante biperidínico, acarretando em um aumento do acoplamento eletrônico entre os orbitais π^* do ligante biperidínico e os orbitais $3d$ do Ti. A diminuição da densidade eletrônica em função da deslocalização resulta na diminuição da energia de transição MLCT, o que explica o deslocamento das bandas no espectro de fotoação para a região de menor energia.

Em comparação ao corante N3, o dímero carboxilado apresenta uma pequena vantagem no espectro de ação na região ao redor de 400 – 450 nm. O aumento na fotocorrente observado nesta região pode ser atribuído à sensibilização pela transição MLCT₁, ou seja, ao processo $d\pi \rightarrow p\pi^*$ Ru(II) \rightarrow BPEB. Este comportamento torna-se muito mais evidente no espectro de ação do complexo mononuclear.

O espectro de ação do complexo mononuclear apresenta perfil semelhante ao espectro de absorção, porém neste caso, os máximos de fotocorrente gerados são obtidos na região de 400 – 450 nm atribuídos à transição MLCT₁ ($d\pi \rightarrow p\pi^*$ Ru(II) \rightarrow BPEB) em analogia aos espectros eletrônicos. No complexo [Ru(bpy)₂Cl(BPEB)]PF₆ a presença de apenas um complexo de rutênio [Ru(bpy)₂Cl]⁺ coordenado ao ligante BPEB permite a formação de uma ligação de ponte através da coordenação da outra extremidade do ligante BPEB aos íons de titânio da superfície do óxido semicondutor (Figura 48-A). Desta forma, pode-se obter um maior acoplamento eletrônico entre o complexo de rutênio (via ligante BPEB) e a banda de condução do TiO₂. Acredita-se que por esta razão o processo de sensibilização do TiO₂ seja mais eficiente na região da MLCT₁ do complexo, onde neste caso o ligante BPEB deslocalizado estaria comportando-se como um eficiente conector, respondendo a cerca de 40% de conversão.

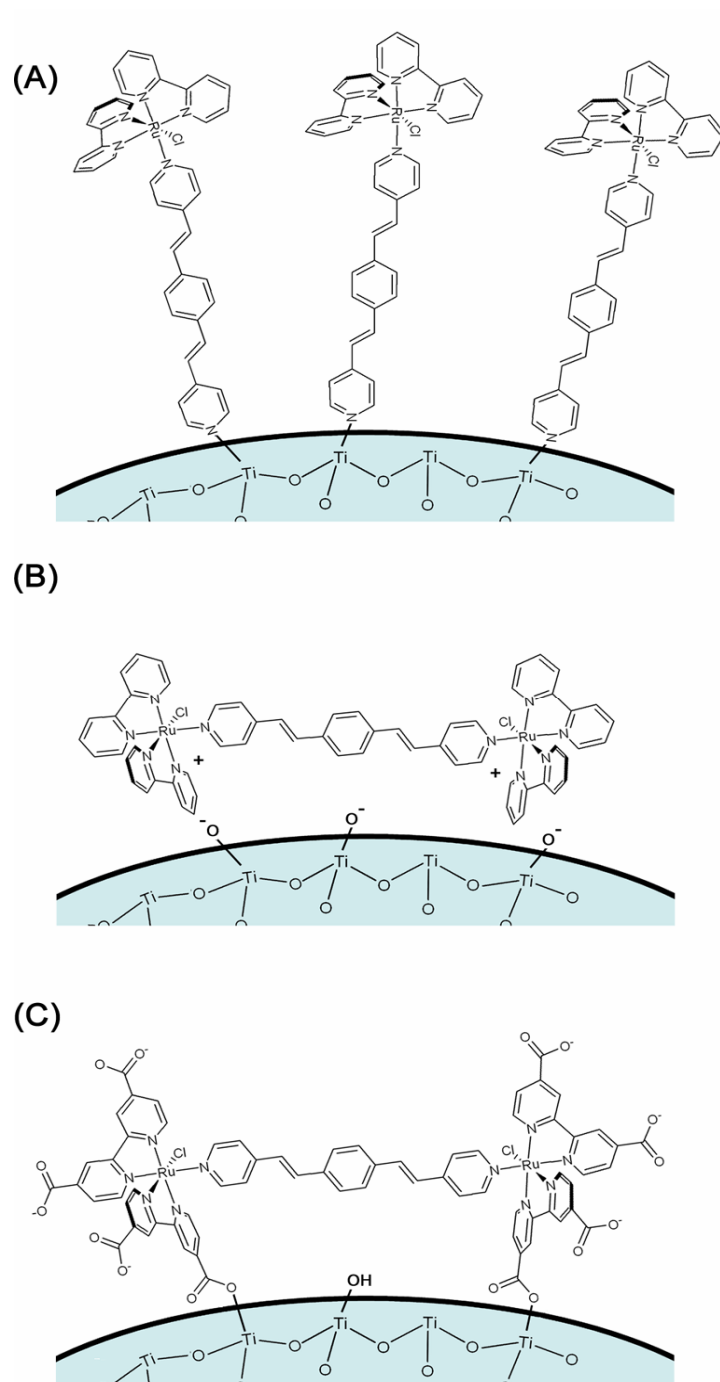


Figura 48: Representação dos modos de adsorção esperada para os complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (A), $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (B) e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ (C) sobre as partículas de TiO_2 .

Curiosamente, pôde-se observar ainda uma pequena sensibilização na região de 450 – 600nm, a partir do dispositivo modificado com complexo mononuclear. Este processo atribuído à transição $MLCT_2 (d\pi \rightarrow p\pi^* Ru(II) \rightarrow bpy)$ é uma evidência da forte deslocalização eletrônica dos níveis excitados no complexo, e o ligante BPEB poderia estar agindo também como ponte neste processo.

No dispositivo sensibilizado pelo complexo dinuclear não carboxilado, os valores de fotoconversão de luz monocromática em corrente elétrica ficaram abaixo de 10 % e os máximos do espectro de ação ocorreram na região de 450 a 500 nm. Devido à natureza de adsorção destes complexos no filme de TiO_2 e as características de absorção de luz similares aos demais complexos, pode-se inferir que o baixo rendimento de injeção deste dispositivo se deve ao baixo acoplamento eletrônico entre os níveis excitados do corante e a banda de condução do semicondutor (Figura 48-B).

Com a finalidade de compreender melhor o papel do ligante BPEB no processo de fotoinjeção de elétrons nesses dispositivos, foram realizadas modelagens moleculares do complexo $\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}^{6-}$ em nível PM3 e cálculos teóricos ZINDO/S considerando 60 orbitais moleculares (OM) de fronteira (40 OM ocupados de maior energia e 20 OM desocupados de maior energia).

Os níveis HOMO e LUMO e a fração correspondente aos orbitais mais importantes que compõem a molécula (Ru(II), Cl⁻, BPEB e dcbpy) estão resumidos na Tabela 9. A partir do cálculo pôde-se observar que o orbital HOMO (247) possui maior contribuição dos orbitais do íon metálico (61%), e também uma contribuição expressiva dos orbitais do ligante dcbpy (23%). Uma observação mais detalhada mostra que o orbital LUMO (248) e o orbital adjacente de maior energia (249) são constituídos principalmente de orbitais provenientes do ligante BPEB (>80%). Já os orbitais moleculares desocupados adjacentes de maior energia (250-253) têm maior contribuição dos orbitais do ligante dcbpy. Em outras

palavras, o orbital de fronteira HOMO tem caráter essencialmente do íon rutênio, enquanto que o orbital LUMO e os orbitais próximos em energia possuem maior característica dos ligantes BPEB e dcby. Ou seja, os estados excitados do complexo $\{[\text{Ru}(\text{dcby})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{6-}$ têm caráter de transferência de carga metal→ligante como esperado.

Tabela 9: Ordem de energia para os orbitais moleculares e a participação (em %) correspondente dos principais orbitais moleculares de fronteira que compõem o complexo $\{[\text{Ru}(\text{dcby})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{6-}$.

Orbital Molecular	Energia (eV)	Participação (%)			
		Ru ^{II}	Cl ⁻	BPEB	dcby
261	7,45	1,39	0,02	30,65	67,94
260	7,45	1,09	0,03	40,96	57,92
259	7,42	0,97	0,12	69,81	29,11
258	7,41	0,81	0,08	57,67	41,44
257	7,34	1,65	0,01	0,78	97,55
256	7,34	1,51	0,01	1,02	97,45
255	7,15	0,06	0,00	99,77	0,16
254	7,09	5,09	0,06	81,99	12,88
253	6,77	10,28	0,26	6,05	83,41
252	6,72	6,66	0,32	9,52	83,50
251	6,55	5,16	0,21	5,47	89,18
250	6,51	3,78	0,10	5,45	90,66
249	6,06	1,75	0,04	83,10	15,11
248 (LUMO)	5,53	2,72	0,04	92,91	4,33
247 (HOMO)	1,03	60,91	1,37	13,00	24,73
246	0,99	61,40	1,60	11,44	25,57
245	0,71	71,61	3,33	3,56	21,50
244	0,70	71,86	3,24	3,77	21,13
243	0,56	77,45	4,67	0,98	16,90
242	0,56	77,51	4,53	1,08	16,88
213	-1,15	2,77	0,08	87,85	9,30

Na Tabela 10 foram reunidos os valores experimentais e teóricos para o cálculo de algumas transições de transferência de carga do espectro de absorção. Esses valores mostram um pequeno deslocamento das transições eletrônicas experimentais para a região de maior energia (menor comprimento de onda). Considerando-se que os cálculos teóricos são realizados para molécula isolada no vácuo, esses resultados apresentam boa concordância com os resultados experimentais.

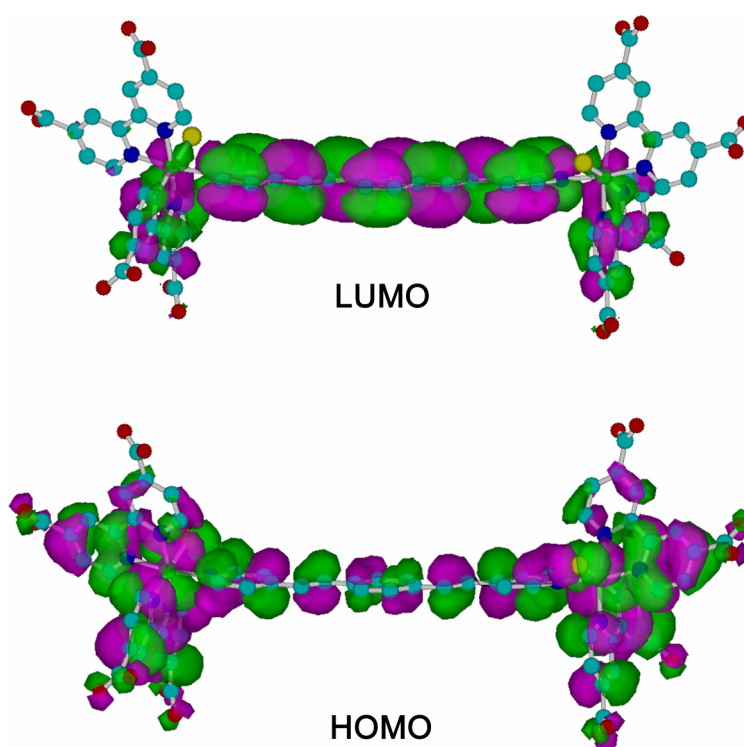


Figura 49: Representação das funções de densidade probabilísticas dos níveis HOMO (247) e LUMO (248) para o complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$.

Os cálculos teóricos indicaram a existência de um forte acoplamento eletrônico entre os orbitais do Ru(II), BPEB e dcbpy, de modo que o complexo como um todo pode ser compreendido em função de um único estado excitado formado pelo íon rutênio e ligantes auxiliares, deslocalizado por toda a estrutura. Do ponto de vista teórico, esses resultados

sugerem que as transições não podem ser tratadas isoladamente, como sendo transições “puras” metal-ligante, ao contrário, outros orbitais que constituem a molécula participam (com maior ou menor proporção) dos estados excitados responsáveis pelos processos de transferência eletrônica.

Tabela 10: Cálculo teórico das transições eletrônicas no visível para o complexo binuclear {[Ru(dcbpy)₂Cl]₂(BPEB)}⁶⁻ e suas correspondentes atribuições.

Observado	Teórico	OM _i → OM _f	Atribuição
λ (nm)			
	630	247 → 248 246 → 249	Ru→BPEB (MLCT)
590 sh ^a	598	245 → 248 244 → 249	Ru→BPEB (MLCT)
	584	243 → 248 242 → 249	Ru→BPEB (MLCT)
458	515	243 → 251 242 → 250	Ru→dcbpy (MLCT)
	386	247 → 257 246 → 256	Ru→dcbpy (MLCT)
400	368	247 → 261 246 → 260	Ru→BPEB : dcbpy (50% : 50%) (MLCT)
	360	247 → 249 246 → 248	Ru→BPEB (MLCT)

^ash = ombro

3.5.2. Curvas I-V

O comportamento das curvas *I-V* em células fotoeletroquímicas de TiO₂ nanocristalino difere-se significativamente dos processos encontrados em semicondutores monocristalinos ou policristalinos macroscópicos.

Nos materiais policristalinos macroscópicos, os processos de separação e transferência de carga que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito são governados pela presença de um campo elétrico na região de carga espacial (RCE).

Nos semicondutores nanocristalinos, o tamanho reduzido das partículas não é suficiente para permitir a formação de uma camada de depleção eficiente, e o fenômeno de entortamento de bandas é praticamente desprezível. Nestes sistemas a estrutura esponjosa e a penetração do eletrólito nos filmes de TiO_2 fazem com que cada partícula comporte-se como uma única célula solar nanométrica.

A excitação com luz de comprimento de onda adequado conduz à formação de pares elétrons-vacâncias no interior das nanopartículas do semiconductor, porém, sem a criação de uma orientação preferencial dos portadores de carga ao longo do caminho óptico de irradiação. Uma vez formados, estes portadores de carga podem ser recombinados ou difundidos para a superfície das nanopartículas promovendo reações de transferência de elétrons com o substrato, moléculas em solução ou espécies adsorvidas diretamente na sua superfície.

Nos filmes nanocristalinos de TiO_2 , a percolação dos portadores de carga do interior para a superfície das nanopartículas ocorre mais rapidamente que sua recombinação e desativação. Assim, a extensão deste processo depende da rapidez com que um dos portadores é removido.

Considerando que a cinética de transferência de carga para o eletrólito é muito mais rápida para as vacâncias, no caso do TiO_2 , os elétrons podem criar um gradiente de potencial eletroquímico entre as nanopartículas foto-excitadas e o substrato coletor. Neste gradiente de potencial, os elétrons podem ser percolados através das nanopartículas sinterizadas até o substrato coletor e conduzidos ao contra-eletrodo, onde participam das reações de regeneração do mediador. Portanto, diferentemente dos processos de formação e condução dos portadores de carga em semicondutores monocristalinos, a separação de cargas em um semiconductor nanocristalino não depende da criação de um potencial elétrico na RCE,

mas é determinada principalmente pela cinética dos processos de transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito.^{221,222}

Desta forma, processos de transferência de carga com rendimentos próximos da unidade podem ser alcançados em semicondutores nanocristalinos de TiO₂ sensibilizados com corantes apropriados, justificando seu potencial emprego em dispositivos de fotoconversão de luz em eletricidade.

Entre os mecanismos de condução eletrônica interpartículas em semicondutores nanocristalinos destacam-se o do tipo *hopping*^{223,224} e o tunelamento através da barreira de potencial.²²⁵ Porém, recentemente um novo mecanismo do tipo “*caterpillar*” baseado no deslocamento seqüencial de elétrons foi proposto, sugerindo que a adição de um elétron na partícula promove a injeção seqüencial de outro elétron desta partícula para a seguinte, e assim sucessivamente.²²⁶ De qualquer forma, a operação das células solares nanocristalinas de TiO₂ sensibilizadas por corantes é governada pela cinética e dinâmica dos processos fotoeletroquímicos na interface semicondutor/eletrólito e pela difusão dos portadores de carga nas nanopartículas interconectadas.

Uma forma de se obter informações importantes a respeito das características do transporte de carga no interior do semicondutor nanocristalino e seu comportamento em função de um potencial aplicado é o estudo das curvas *I-V*.

Conforme já discutido na introdução deste capítulo, na condição de curto-circuito a corrente gerada pela célula é máxima e proporcional à quantidade de luz incidente no filme. A corrente de curto-circuito, i_{sc} , é definida como a corrente máxima obtida a partir do dispositivo irradiado, sem aplicação de qualquer potencial externo ($V = 0$).

A aplicação de um potencial negativo ao eletrodo de TiO₂ nanocristalino sensibilizado corresponde a uma situação de polarização direta, e promove a modulação do nível de Fermi do semicondutor irradiado. Caso o nível de Fermi se aproxime ou exceda o

potencial da borda da banda de condução, V_{cb} , atingindo os estados de superfície do óxido localizados logo abaixo (sítios de Ti^{3+}) a ocupação destes estados irá aumentar drasticamente contribuindo para um aumento na velocidade de recombinação dos elétrons com os mediadores em solução, ou com o corante foto-oxidado. O aumento do potencial aplicado aumenta a ocupação destes estados e seu efeito pode ser observado através do decréscimo da corrente de curto-circuito, resultante do aumento na corrente de recombinação (corrente de escuro) que compete diretamente com a i_{sc} . Uma situação de equilíbrio é atingida quando as duas correntes se igualam, ou seja, todos os portadores de carga foto-gerados se recombinam ($i_{sc} = 0$). Nesta condição o potencial aplicado é definido como potencial de circuito aberto, V_{oc} .

Devido à elevada razão entre a área superficial e o volume dos filmes semicondutores nanocristalinos, o número de estados de superfície se torna muito importante nestes sistemas em comparação aos eletrodos monocristalinos.

Nos filmes nanocristalinos de TiO_2 , os estados de superfície correspondem a níveis de energia localizados imediatamente abaixo do potencial da banda de condução, podendo mediar a transferência de elétrons do semicondutor com as espécies em solução. Com a criação de portadores de carga no filme nanocristalino através da iluminação ou aplicação de um potencial externo, estes podem ser aprisionados pelos estados de superfície diminuindo a eficiência dos dispositivos. A reação entre os elétrons presentes nestes estados e os íons triiodeto do eletrólito constituem o mecanismo de maior perda de eficiência nestas células. Este processo é conhecido como corrente de escuro (corrente de recombinação) e contribui para a diminuição da fotocorrente e da fotovoltagem nos dispositivos.

Os estados de superfície podem ter origens intrínsecas ou extrínsecas. A vacância de íons e as terminações abruptas da estrutura cristalina nas partículas nanométricas são exemplos de estados intrínsecos. Nos filmes de TiO_2 , estes estados são devidos às

vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina e são representados pelos íons Ti^{3+} , cujos níveis de energia estão localizados entre 0,4 e 0,7 eV abaixo do potencial da borda da banda de condução do óxido.^{227,228}

Os estados extrínsecos são criados, por exemplo, pela adsorção de espécies eletroativas na superfície do eletrodo. O TiO_2 é conhecido como um material de características hidrofílicas e sua superfície pode estar recoberta por moléculas de água ou íons hidroxilas quimicamente adsorvidos. A presença de grupos Ti-OH na superfície dos filmes foram associados a estados de superfície com níveis de energia situados entre 1,4 e 1,5 eV abaixo do potencial da borda da banda de condução do TiO_2 .^{221,229}

O gráfico da Figura 50 mostra as curvas de $I-V$ medidas sob irradiação de uma fonte de luz policromática a 50 mWcm^{-2} para os dispositivos de TiO_2 nanocristalinos sensibilizados pelos complexos $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$, $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$, $Na_6\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}$ e do corante N3, após o tratamento dos filmes do óxido em solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dos respectivos complexos. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

As células solares fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos complexos de rutênio $[Ru(bpy)_2Cl(BPEB)]PF_6$, $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$ e $Na_6\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}$ apresentaram correntes máximas de curto-circuito de 1,16, 0,32 e 3,09 mA cm^{-2} e potenciais de circuito aberto de 0,567, 0,458 e 0,639 V, respectivamente.

O melhor rendimento de fotoconversão total foi obtido para o complexo dinuclear de rutênio carboxilado, $Na_6\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}$, com um fator de preenchimento (ff) de 55 %, i_{sc} de $3,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e V_{oc} de 0,67 V que resultou em uma eficiência de conversão total (η) em torno de 2,2 %.

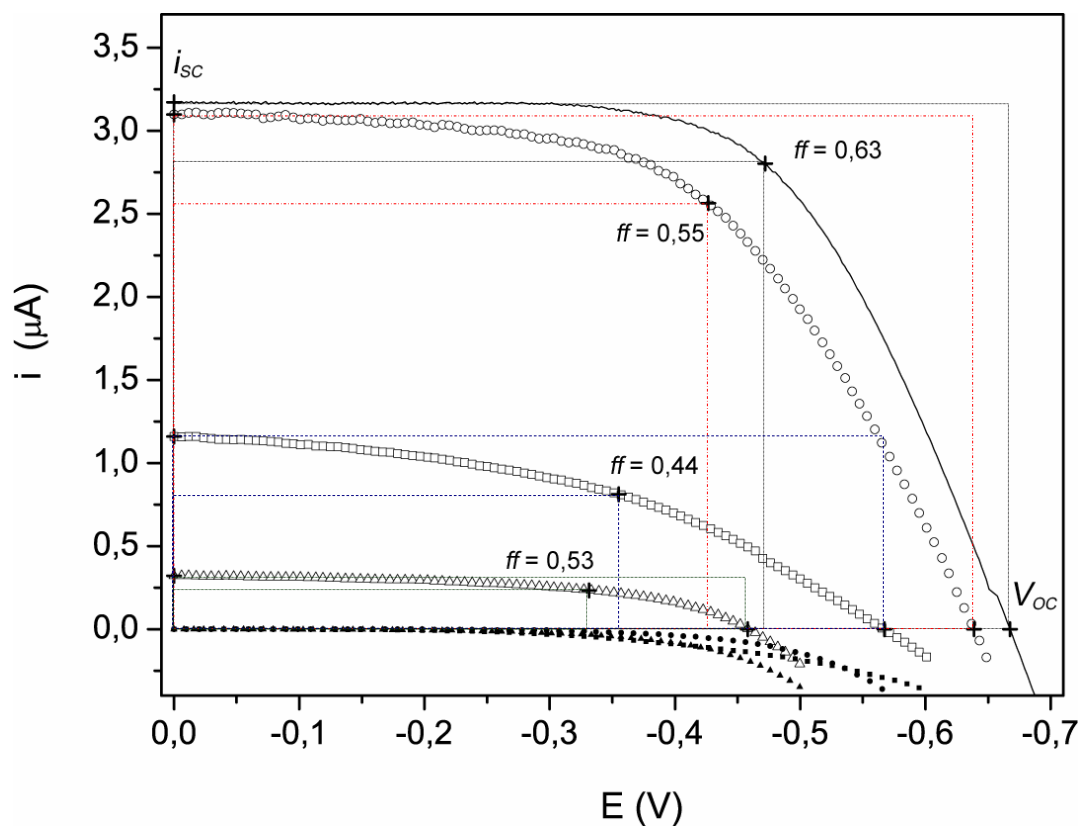


Figura 50: Curva I - V das células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ (\square), $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ (Δ), $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ (\circ) e pelo corante N3 (—). Os símbolos preenchidos correspondem às respectivas curvas I - V obtidas sem irradiação (curvas I - V no escuro).

Tabela 11: Parâmetros de eficiência obtidos a partir das curvas I - V de células fotoeletroquímicas sensibilizadas pelos complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$, $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ e o corante N3.

Complexo	Irradiância (mW cm^{-2})	i_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	ff	$P_{\text{máx}}$ (mW cm^{-2})	η (%)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$	50	1,16	0,567	0,44	0,29	0,6
$\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$	50	0,32	0,458	0,53	0,07	0,2
$\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$	50	3,09	0,639	0,55	1,08	2,2
N3	50	3,17	0,667	0,63	1,32	2,7

Com o intuito de obter um parâmetro comparativo entre as eficiências dos complexos de rutênio sintetizados e o corante de rutênio N3, um dispositivo sensibilizado pelo corante N3 foi preparado e avaliado sob as mesmas condições experimentais empregadas para os demais dispositivos. Para a célula solar sensibilizada com o corante N3 foi obtida uma corrente de curto-circuito, um potencial de circuito aberto e um fator de preenchimento correspondentes a $3,2 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,667 \text{ V}$ e $0,63$, respectivamente. A eficiência de conversão total deste dispositivo ficou ao redor de $2,7 \%$.

Comparado ao rendimento global superior a 10% descrito na literatura por Nazeeruddin *et al.*²²⁰ posteriormente confirmado por Knödler *et al.*²³⁰, o rendimento de $2,7\%$ obtido para o mesmo corante sob condições experimentais similares encontra-se muito abaixo do esperado. Em contraste, Ito *et al.*,²³¹ reportaram uma eficiência de $3,4 \%$ sob as mesmas condições experimentais utilizadas nos trabalhos de Nazeeruddin e Knödler. Conforme discutido por Nogueira A. F. em sua tese de doutorado, há uma grande questionamento a respeito da eficiência de fotoconversão total de 10% obtido por esses autores, principalmente quanto a sua estabilidade, sendo que posteriormente nenhum outro relato de eficiências comparáveis ou superiores foram descritas na literatura para este corante.¹⁶¹

As eficiências de conversão total de luz em eletricidade para os dispositivos sensibilizados com os complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ apresentaram valores muito diferentes, considerando a homologia estrutural e espectroscópica entre estes complexos. Os prováveis fatores que influenciaram as eficiências de fotoconversão totais foram discutidos no item anterior, e correspondem as diferentes formas de adsorção ou ancoramento entre os complexos sensibilizadores e o filme semicondutor nanocristalino. Contudo para o dispositivo sensibilizado com o complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ a eficiência de

conversão total foi cerca de apenas 20% inferior a célula solar sensibilizada com o corante N3 que corresponde ao estado de arte dos corantes sensibilizadores para este tipo de dispositivo.

3.6. Comportamento eletrocromico do filme de TiO₂ modificado com o complexo Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂(BPEB)}

O composto dinuclear contendo os complexos de rutênio bis-dicarboxibipiridinas e o ligante BPEB em ponte foi estudado quanto às suas propriedades eletrocromicas em filmes de TiO₂ com ele modificados. O BPEB é um típico ligante de ponte conjugado, que permite o transporte eletrônico bem como processos de transferência de energia e de elétrons. Este ligante também exibe propriedades eletrocromicas quando na sua forma radicalar reduzida BPEB^{•-}, de modo semelhante aos compostos viologênicos. Combinado ao complexo bis-dicarboxibipiridínico de Ru(II), o composto dinuclear apresentou propriedades eletrocromicas e sensibilizadoras quando adsorvido na superfície de um filme nanocristalino de TiO₂.

3.6.1. Caracterização das propriedades eletrocromicas do filme de TiO₂ modificado com o complexo Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂(BPEB)}

A Figura 51 mostra os voltamogramas cíclicos dos filmes nanocristalinos de TiO₂ modificados com o complexo Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂(BPEB)} acompanhado pela medida simultânea da variação da densidade óptica em 633 nm. No sistema controle onde filmes de

TiO₂ não modificados foram submetidos ao mesmo procedimento experimental não se observou mudanças na coloração dos filmes até -1,6 V (vs. EPH) indicando a ausência dos processos de inserção de íons Li⁺ na matriz do filme até o potencial estudado, como é mostrado no gráfico inserido na Figura 51.

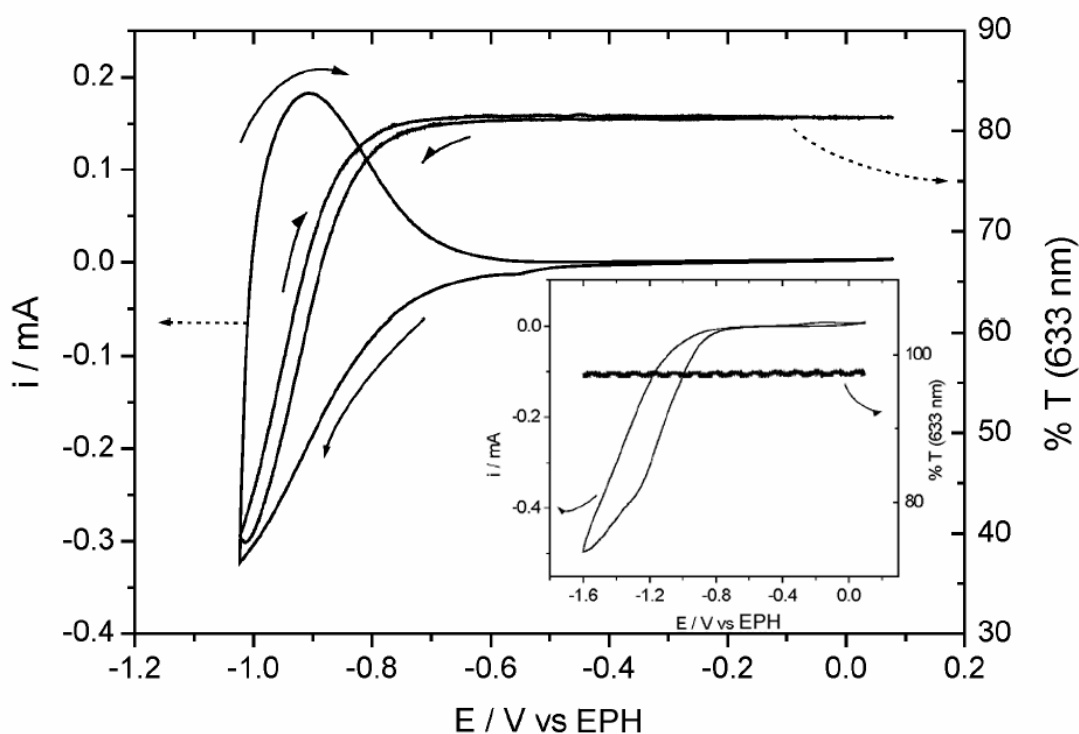


Figura 51: Voltamograma cíclico do filme de TiO₂ nanocristalino modificado com o complexo Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂(BPEB)} acompanhado pela medida simultânea da variação da densidade óptica em 633 nm. No gráfico interno é mostrado o resultado de um experimento similar utilizando o filme de TiO₂ nanocristalino não modificado. As velocidades de varredura foram de 5 mV s⁻¹.

No voltamograma dos filmes de TiO₂ nanocristalinos modificados com o complexo Na₆{[Ru(dcbpy)₂Cl]₂(BPEB)} foi observado um fluxo mínimo de corrente catódica a partir de -0,5 V que se intensificou exponencialmente, ao redor de -0,6 V, atingindo cerca de 0,33 mA no potencial de reversão em -1,03 V. O aumento na corrente catódica foi

acompanhado por uma drástica mudança na coloração do filme modificado que correspondeu a uma variação da transmitância total de 42% em 633nm.

A reversão no sentido de varredura dos potenciais resultou na inversão do fluxo de corrente com o surgimento de um pico de corrente de 0,18 mA ao redor de -0,9 V. A inversão do fluxo de corrente foi acompanhada pela mudança no comportamento crômico do sistema, com um perfil da curva de descoloração similar ao processo inverso, que apesar da pequena histerese indicou uma boa comunicação eletrônica entre o filme nanocristalino e as espécies adsorvidas.

Ambos os processos eletroquímicos e ópticos mostraram-se estáveis durante os 10 ciclos realizados. A eficiência de coloração CE em 633 nm pode ser definida pela Equação 28, em termos da variação da absorvância (ΔA) e da carga total envolvida (ΔQ).

Equação 28

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda)}{\Delta Q}$$

No sistema $TiO_2/\{[Ru^{II}(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}^{6-}$ a CE foi de $109\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$, correspondendo a uma eficiência relativamente alta quando comparada ao próprio TiO_2 não modificado ($8\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ a 633 nm) e outros óxidos semicondutores electrocrômicos como o NiO_x ($40\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$), CoO_x ($50\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$) e WO_3 ($70\text{-}100\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$).^{150,151,152,153,154}

É importante destacar que nos filmes de TiO_2 modificados com o complexo $Na_6\{[Ru(dcbpy)_2Cl]_2(BPEB)\}$, a espécie electrocromofórica responsável diretamente pela propriedade electrocrômica é o ligante de ponte BPEB. Como anteriormente discutido, o ligante BPEB se assemelha aos compostos viologênicos. No complexo análogo $\{[Ru(bpy)_2Cl]_2(BPEB)\}(PF_6)_2$, foram observados dois processos de redução atribuídos ao ligante BPEB na formação dos radicais $BPEB^{0/\bullet-}$ e $BPEB^{\bullet-/-2-}$ nos potenciais -0,97 e -1,15 V (EPH), respectivamente. O primeiro processo de redução e, portanto, a formação do radical

BPEB^{•+} uma banda de absorção alargada e intensa é originada na região entre o visível e infravermelho próximo, centrada em 781 nm. Essas bandas correspondem à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no cátion radicalar BPEB^{•+}. O segundo processo de redução dá origem à espécie BPEB²⁻ que é praticamente inativo na região do visível, e contribui para o desaparecimento da cor.

Como o complexo carboxilado $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ apresentou solubilidade muito baixa na maioria dos solventes de uso comum no laboratório, os estudos eletroquímicos e espectroscópicos desse complexo foram realizados apenas em água. Desta forma, não foi possível determinar os potenciais de redução associados ao ligante BPEB no complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcbpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}$ em solução, tão pouco seus processos espectroeletroquímicos, devido à restrição da janela eletroquímica da água. Na interpretação das propriedades electrocromicas deste composto, utilizou-se como base os resultados obtidos para o complexo análogo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$.

Considerando-se ainda que o potencial redox do par BPEB^{0/+} encontra-se situado abaixo do limite inferior dos potenciais acessíveis em água, cujo valor foi de aproximadamente -1,0 V vs. EPH (pH ~ 6,0 em eletrodo de carbono vítreo) e que o potencial de banda plana do TiO₂ situa-se positivamente deslocado para potenciais na região ao redor de -0,5 V (vs. EPH), devido à presença de íons Li⁺ no solvente aprótico DMF, o potencial de redução da espécie eletroativa ancorada à superfície do filme nanocristalino situa-se acima da V_{cb} , e desta forma elétrons podem ser transferidos reversivelmente da banda de condução para a molécula pela modulação dos potenciais no eletrodo, em acordo com o comportamento observado.

VI. Compostos de Inclusão com β -ciclodextrinas

1. Introdução

Os compostos de inclusão com ciclodextrinas (CDs) constituem um excelente exemplo de associação supramolecular. A origem da química supramolecular remonta alguns trabalhos brilhantes de pesquisadores no início do século XX, dentre os quais se pode citar “*Corpora non agunt nisi fixata*” de Paul Ehrlich que reconheceu a importância da interação entre moléculas para realização de alguma ação, introduzindo o conceito de receptor; o modelo “chave fechadura” de Emil Fischer apontando a importância entre a estrutura e a interatividade, implícito nas bases estereoquímicas da complementaridade e reconhecimento molecular; e por último a questão da afinidade, reatividade e labilidade entre os compostos de coordenação introduzidos por Alfred Werner que extrapolados para um contexto mais abrangente, formaram as bases para o surgimento da química supramolecular atual.

De volta a questão dos compostos de inclusão, os três fatores: interação, reconhecimento e reatividade podem ser alcançados por estas associações resultando em uma nova entidade química, que além de preservar as características dos constituintes isolados pode apresentar novas propriedades decorrentes do grau de afinidade ou associação.

Um exemplo clássico deste tipo de sistema foi publicado por Jullien *et al.*^{232,233} e demonstrou a potencialidade da utilização dos compostos de inclusão na elaboração de sistemas supramoleculares do tipo antena, com potencial aplicação em dispositivos

moleculares para conversão de luz em energia. Este sistema, ilustrado na Figura 52, mostra a modificação da β -CD com sete grupos cromofóricos derivados do naftaleno (NA) covalentemente ligados à extremidade inferior do toróide, gerando a espécie hospedeira denominada CD-NA. A adição de uma segunda espécie cromofórica apropriada em solução, no caso o corante merocianina (DMC-OH), conduz a formação do composto de inclusão 1:1 CD-NA.DMC-OH com elevada afinidade ($K_{1:1} \approx 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$), atribuída a interação adicional do corante com os resíduos carboxi-naftalênicos da ciclodextrina modificada.

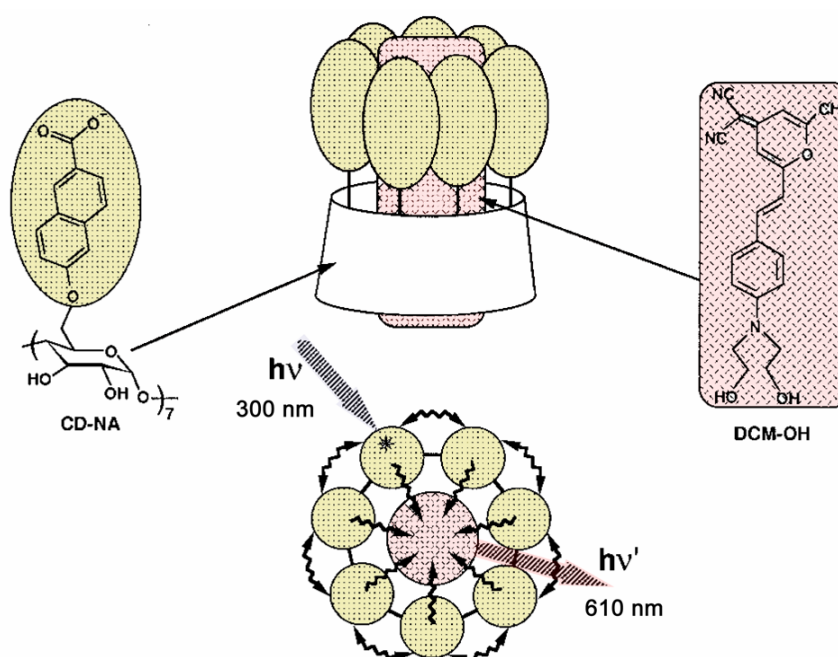


Figura 52: Representação esquemática da associação da ciclodextrina modificada CD-NA com o corante merocianina, DMC-OH e o efeito antena de transferência de energia.

A irradiação do sistema com luz monocromática de 300 nm leva a excitação dos resíduos naftalênicos, que na ausência do segundo cromóforo, isto é, o DMC-OH, decai para o estado excitado de menor energia e fluoresce emitindo luz com máximos em 350 e 405 nm. No precursor cromofórico NA, a excitação com luz em 300 nm conduz a um espectro de

emissão contendo uma única banda com máximo em 350 nm. A segunda banda presente no espectro de emissão da ciclodextrina modificada (CD-NA) foi atribuída à formação de excímeros, presentes em função da proximidade dos grupos naftalênicos covalentemente ligados ao macrocíclico.

A adição de DMC-OH a solução de CD-NA e posterior irradiação com luz em 300 nm resulta na transferência de praticamente 100% da energia dos níveis excitados do grupo NA no composto CD-NA para a espécie hóspede DMC-OH, que emite em seu comprimento de onda característico, em torno de 610 nm. O processo de sensibilização ou efeito antena neste sistema compreende um excelente exemplo da aplicabilidade dos compostos de inclusão na elaboração de dispositivos nanotecnológicos.

A respeito dessas espécies, as CDs constituem uma classe importante de moléculas hospedeiras compostas de oligossacarídeos cíclicos contendo seis (α -CD), sete (β -CD) ou oito (γ -CD) unidades D(+)-glicopirranose unidas através de ligações α -1,4 glicosídicas, em forma toroidal. Essas moléculas são capazes de incluir uma vasta gama de hóspedes incluindo surfactantes,²³⁴ compostos aromáticos,^{235,236,237} drogas insolúveis em água^{238,239,240} e compostos inorgânicos.^{207,241}

A habilidade das CDs em hospedar esses compostos deve-se, em parte, às interações polar-apolar desfavoráveis entre as moléculas de água e a cavidade hidrofóbica das CDs, por um lado, e entre as moléculas de água e do hóspede pelo outro, sendo prontamente substituída pela mais favorável interação apolar –apolar, hidrofóbica e/ou van der Waals entre o hóspede e a cavidade do hospedeiro.

Este capítulo pretende abordar a caracterização e estudo das associações supramoleculares entre compostos e complexos metálicos derivados do ligante BPEB com β -CD. O macrocíclico β -CD foi escolhido como composto hospedeiro em função de suas características apropriadas.

Uma vez que as naturezas das interações hóspede – hóspede, hóspede – solvente e hóspede – hospedeiro são as características mais importantes ao entendimento do processo de formação dos complexos de inclusão, a espectroscopia de RMN tem se mostrado como uma excelente ferramenta para a investigação em solução deste tipo de sistema.²⁴²

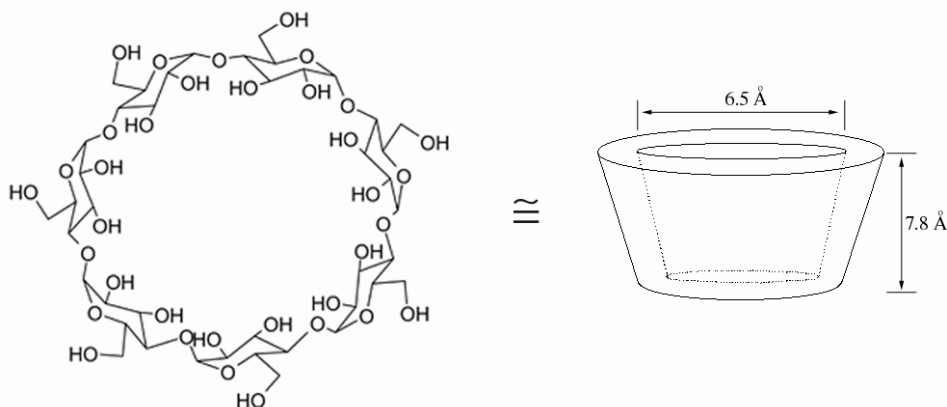


Figura 53: Representações estruturais da molécula hospedeira β -Ciclodextrina (β -CD).

A seguir, são mostrados os estudos e caracterizações da inclusão dos derivados do ligante BPEB com β -CD, obtidos por espectroscopia ^1H -RMN. O grau de afinidade dos compostos é discutido em função das características estruturais e hidrofóbicas do ligante, e comparado a uma série de compostos N-heterocíclicos análogos. Em função das características dos deslocamentos dos sinais de hidrogênio dos hóspedes e da espécie hospedeira na formação dos compostos de inclusão é proposto um modelo de reação.

2. Resultados e discussão

2.1. Caracterização dos compostos de inclusão derivados do ligante BPEB por espectroscopia ^1H -RMN

A Figura 54 e Figura 55 mostram, respectivamente, as variações nos espectros de ^1H -RMN dos compostos H_2BPEB e Met_2BPEB com a adição de $\beta\text{-CD}$, em diferentes razões de concentração.

Em espectroscopia ^1H -RMN, a formação do composto de inclusão com $\beta\text{-CD}$ pode ser acompanhada pelos deslocamentos dos sinais referentes aos núcleos de hidrogênios internos a cavidade, denominados H_3 e H_5 , ou pela mudança nos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênios do composto hóspede. Nos espectros da Figura 54 e Figura 55 puderam ser observadas variações nos deslocamentos químicos de ^1H tanto da espécie hóspede, isto é, H_2BPEB e Met_2BPEB , quanto dos núcleos internos da espécie hospedeira, $\beta\text{-CD}$. E, as variações nos deslocamentos químicos dos núcleos de ^1H nestes compostos aumentaram à medida que sua proporção relativa na mistura diminuía.

Com relação à espécie hospedeira $\beta\text{-CD}$, foram constatadas mudanças significativas apenas dos núcleos de hidrogênio interiores à cavidade, H_3 e H_5 , apresentando deslocamentos para regiões de campo alto enquanto que os demais núcleos permaneceram praticamente inalterados. Em contrapartida, nos espectros de ^1H -RMN dos compostos H_2BPEB e Met_2BPEB na presença de $\beta\text{-CD}$, todos os núcleos sofreram deslocamentos significativos para regiões de campo baixo, sendo mais afetados os sinais referentes à porção etilênica. Em função do comportamento espectral apresentado por ambos compostos na

mistura, o perfil de inclusão das espécies H_2BPEB e Met_2BPEB na cavidade das β -CD pode ser explicado pelo regime de troca rápida entre ligantes.

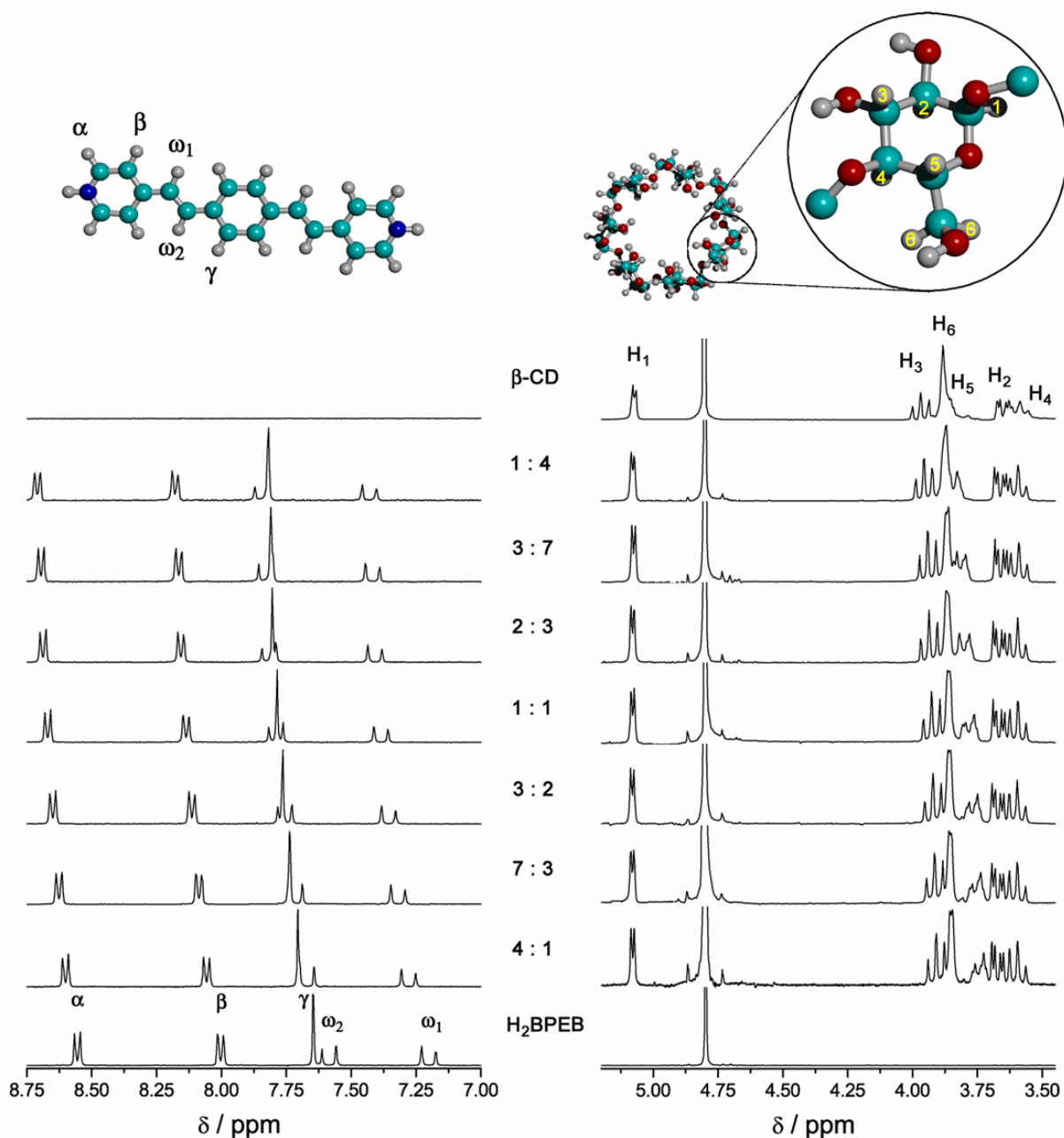


Figura 54: Variações nos espectros 1H -RMN do composto H_2BPEB (esquerda) e da β -CD (direita) em função da razão entre suas concentrações, $[H_2BPEB] : [\beta-CD]$.

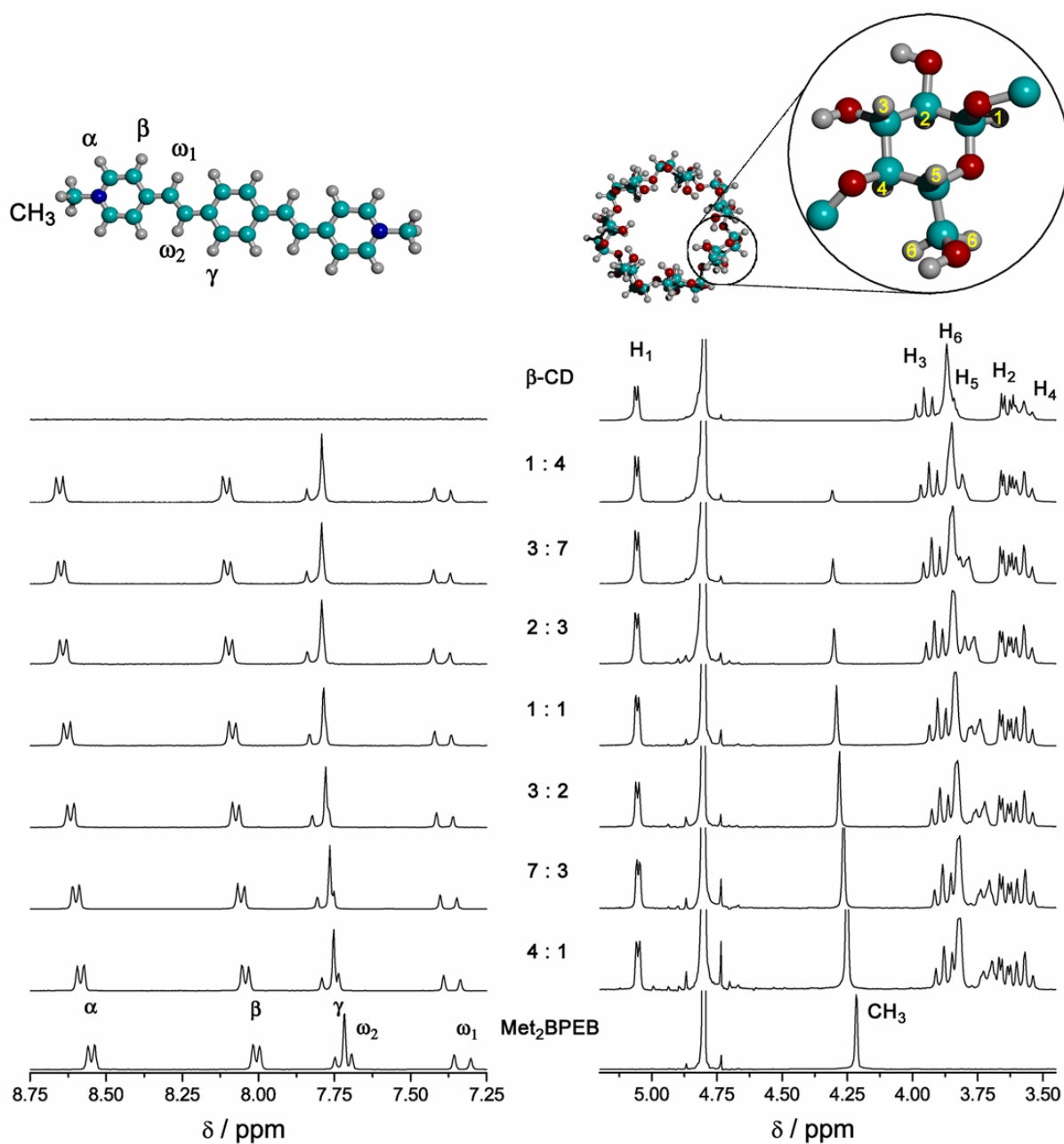


Figura 55: Variações nos espectros ^1H -RMN do composto Met_2BPEB (esquerda) e da $\beta\text{-CD}$ (direita) em função da razão entre suas concentrações, $[\text{Met}_2\text{BPEB}] : [\beta\text{-CD}]$.

Em regime de troca rápida, os compostos de inclusão $H_2BPEB.\beta\text{-CD}$ e $Met_2BPEB.\beta\text{-CD}$ são formados e dissociados em tempos relativamente rápidos se comparados a escala de tempo de aquisição do experimento de RMN. Desta forma, a média dos deslocamentos químicos dos núcleos de hidrogênio das espécies hóspede e hospedeira livres, bem como a do composto de inclusão, ponderada pela concentração de cada uma destas espécies em solução, são adquiridas pelos experimentos de $^1\text{H-RMN}$. A variação do deslocamento químico de cada um destes sinais em relação a sua posição de ressonância no espectro do composto livre (puro) é proporcional à formação do composto de inclusão. Assim, informações sobre a estequiometria e a constante de associação destes compostos podem ser obtidas pelo estudo espectroscópico de $^1\text{H-RMN}$, variando-se as concentrações iniciais das espécies hóspede e hospedeira em solução.

Com relação aos deslocamentos dos sinais de hidrogênio para regiões de campo alto ou baixo, acredita-se que tais comportamentos estejam associados às mudanças nos ambientes químicos, ao redor das espécies hóspedes e no interior das moléculas hospedeiras, com a formação dos compostos de inclusão.

Nas associações formadas pelos derivados do composto BPEB e $\beta\text{-CD}$, os deslocamentos podem ser entendidos a partir do efeito de blindagem provocado pelas correntes diamagnéticas de anel do composto hóspede agindo sobre os núcleos internos da $\beta\text{-CD}$, e pela mudança na densidade eletrônica sobre os núcleos de hidrogênio do composto hóspede provocada pela sua inclusão na cavidade da $\beta\text{-CD}$.

Em compostos aromáticos submetidos a um campo magnético externo B_0 , os elétrons π em seus orbitais moleculares deslocalizados passam a circular de modo a gerar um campo magnético local induzido (B_i) em resposta à perturbação externa. Essa perturbação torna-se mais pronunciada à medida que o campo magnético externo alinha-se

perpendicularmente ao plano da molécula, gerando um momento diamagnético induzido, conforme ilustrado na Figura 56.

Em função das características anisotrópicas deste campo induzido, a região imediatamente acima do anel aromático sofre o efeito da blindagem, uma vez que nesta região o campo magnético induzido se opõe ao campo externo. Em contrapartida, na região lateral ao anel ocorre a chamada desblindagem, com a composição vetorial dos campos, externo e induzido, na mesma direção. Por esta razão, os núcleos de hidrogênio internos a cavidade da β -CD sofrem deslocamentos químicos para região de campo alto (blindagem) à medida que se ocorre à formação dos compostos de inclusão com os derivados do composto BPEB.

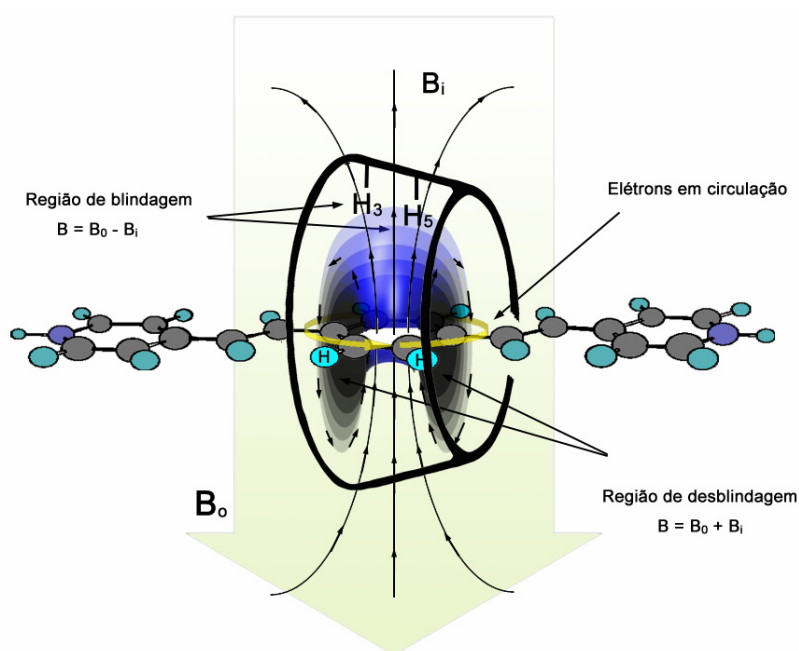


Figura 56: Esquema ilustrativo dos efeitos de blindagem e desblindagem gerado pela circulação de elétrons π deslocalizados, induzida pela aplicação de um campo magnético externo (B_0). As regiões de blindagem e desblindagem se devem à anisotropia diamagnética do campo magnético induzido (B_i) e são representadas na figura pela soma vetorial dos campos.

No que se diz respeito aos deslocamentos químicos do composto BPEB sobre efeito da inclusão com β -CD, suas mudanças em direção à região de campo baixo ocorrem devido às características hidrofóbicas do interior da cavidade em relação ao meio, neste caso a água. Em $^2\text{H}_2\text{O}$, os deslocamentos químicos do composto BPEB são influenciados pelo campo elétrico local causado pelos dipolos do solvente, que geralmente contribuem para um efeito de blindagem. A mudança do ambiente químico do hóspede, causado pela inclusão na cavidade hidrofóbica, acarreta na diminuição do efeito gerado pelo solvente, deslocando os sinais para região de campo baixo.

2.2. Determinação da estequiometria de inclusão dos compostos H_2BPEB e Met_2BPEB com β -CD

As estequiometrias dos compostos de inclusão derivados do composto BPEB com β -CD foram obtidas pelo método da variação contínua, também conhecido como método de Job.^{243,244} Este método, adaptado ao regime de troca rápida nos experimentos de ^1H -RMN, baseia-se nas variações dos deslocamentos químicos dos núcleos das espécies hóspede (A) ou hospedeira (B) em diferentes razões de concentração r , (e.g. $r = [\text{B}]_0 / \{[\text{A}]_0 + [\text{B}]_0\}$), porém mantida constante a soma das concentrações iniciais das espécies ($[\text{A}]_0 + [\text{B}]_0 = M$). Desta forma, o deslocamento químico observado para um dado núcleo pode ser expresso em função da fração molar da espécie hospedeira e do composto de inclusão (AB), ou seja,

Equação 29
$$\delta_{\text{obs}} = f_{\text{B}} \delta_{\text{B}} + f_{\text{AB}} \delta_{\text{AB}}$$

onde $f_B = [B] / [B]_0$, $f_{AB} = [AB] / [B]_0$, δ_B e δ_{AB} correspondem as frações molares e deslocamento químicos das espécies hospedeira e do composto de inclusão, respectivamente. O parâmetro observado (δ_0) é sensível à concentração do composto de inclusão e o gráfico da variação do deslocamento químico $\Delta\delta.[B]$ em função da fração molar (r) apresenta variação máxima proporcional à concentração máxima do complexo em dada fração molar, refletindo assim a estequiometria da associação. Os detalhes do método, bem como o formalismo matemático podem ser encontrados no apêndice 3 desta tese.

Na Figura 57 e Figura 58 são mostrados, respectivamente, os gráficos de Job para a inclusão das espécies H_2BPEB e Met_2BPEB , determinados a partir dos deslocamentos dos núcleos de hidrogênio H_3 e H_5 da β -CD. Em ambos gráficos, foram observados os máximos de variação das curvas $\Delta\delta.[B]$ versus r na fração molar 0,5; indicando estequiometrias de associação correspondentes a uma espécie hóspede para cada molécula hospedeira, ou seja, $H_2BPEB.\beta$ -CD e $Met_2BPEB.\beta$ -CD.

Dada à simetria toroidal da espécie hospedeira, os núcleos de hidrogênio internos a cavidade, H_3 e H_5 , apresentam diferentes sensibilidades à inclusão. Os núcleos H_5 , situados na porção mais estreita do toróide, são mais influenciados pela associação com o hóspede BPEB e, portanto apresentaram os maiores deslocamentos em função de r . Já os núcleos H_3 situados na porção mais larga da cavidade, sofrem menor influência das correntes diamagnéticas de anel geradas pelo BPEB, e apresentam variações mais discretas. Contudo, ambos os núcleos apresentaram o mesmo tipo de comportamento em reflexo a inclusão.

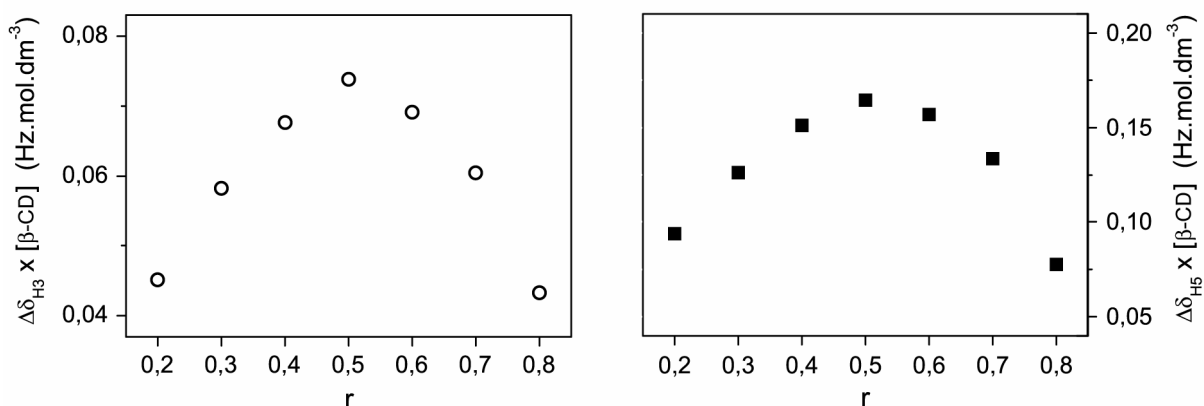


Figura 57: Gráficos de Job para a associação do composto H_2BPEB com $\beta\text{-CD}$, obtidos a partir dos sinais de 1H dos núcleos H_3 (à esquerda) e H_5 (à direita).

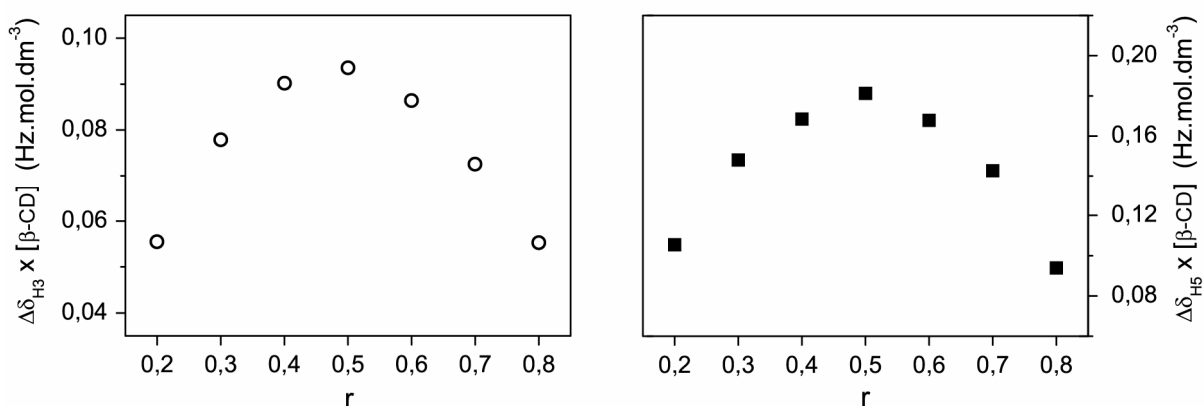


Figura 58: Gráfico de Job para a associação do composto Met_2BPEB com $\beta\text{-CD}$, obtidos a partir dos sinais de 1H dos núcleos H_3 (à esquerda) e H_5 (à direita).

2.3. Determinação das constantes de inclusão dos compostos $H_2BPEB.\beta\text{-CD}$ e $Met_2BPEB.\beta\text{-CD}$

As constantes de inclusão, ou associação, dos compostos $H_2BPEB.\beta\text{-CD}$ e $Met_2BPEB.\beta\text{-CD}$ foram determinadas a partir de titulações espectrométricas $^1H\text{-RMN}$ de soluções contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de $\beta\text{-CD}$ com alíquotas de soluções contendo $0,50 \text{ mol}$

dm⁻³ das espécies hóspedes, preparadas sobre as mesmas soluções da espécie titulada (1,0 x 10⁻³ mol dm⁻³ β-CD). Foi adotada a condição de pseudo-primeira ordem em relação aos compostos hóspedes, utilizando-se concentrações mínimas superiores a cinco vezes a concentração da β-CD titulada. A temperatura durante os experimentos ficou estável, entre 24 – 25°C. Para a determinação das constantes de inclusão, K_{1:1}, o seguinte equilíbrio foi assumido:



Equação 31

$$K_a = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

onde A, B, AB e K_a correspondem, respectivamente, as espécies hóspede, hospedeira, ao composto de inclusão e a constante de equilíbrio da associação.

Nos experimentos de ¹H-RMN em regime de troca rápida, os sinais dos núcleos de hidrogênio da β-CD são as médias dos deslocamentos das espécies associada δ_{AB} e livres δ_B, ponderadas pelas suas concentrações em solução, ou simplesmente:

Equação 32

$$\delta_{\text{obs}} = f_B \delta_B + f_{AB} \delta_{AB}$$

onde $f_B = [B] / [B]_0$, $f_{AB} = [AB] / [B]_0$, δ_B e δ_{AB} correspondem as frações molares e deslocamentos químicos da espécie hospedeira e do composto de inclusão, respectivamente.

A Equação 32 pode ser rearranjada resultando em,

Equação 33

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = f_{AB} \Delta\delta$$

com $\Delta\delta_{obs}$ e $\Delta\delta$ correspondentes a diferença entre os deslocamentos químicos observado e da espécie hospedeira, $\delta_{obs} - \delta_B$, e a diferença entre os deslocamentos químicos do composto de inclusão e da β -CD, $\delta_{AB} - \delta_B$, respectivamente.

Substituindo a Equação 31 na Equação 32, temos:

$$\Delta\delta_{obs} = \frac{K_a [A] \Delta\delta}{(1 + K_a [A])}$$

Equação 34

A equação acima descreve as variações dos deslocamentos químicos observados em função da concentração do hóspede, da constante de inclusão e da diferença dos deslocamentos químicos entre o composto de inclusão e a β -CD. Com base nesta equação, os ajustes não lineares obtidos a partir dos dados experimentais são apresentados na Figura 59 e Figura 60. Pelos gráficos de $\Delta\delta_{obs}$ em função da concentração dos hóspedes, isto é, H₂BPEB ou Met₂BPEB, na condição de pseudo-primeira ordem ($[A] \gg [B]$, ou seja, $[A] \approx [A]_0$), puderam ser obtidas as constantes de inclusão $K_{1:1}$, apresentadas na Tabela 12. Estes ajustes foram realizados utilizando-se o método Simplex do programa Origin 7.0 (Microcal) a partir da Equação 34. No apêndice 4 desta tese podem ser encontrados os detalhes e o equacionamento do método.

Porém, as formas mais utilizadas à obtenção dos valores das constantes de inclusão são obtidas através de métodos de linearização da Equação 34, como por exemplo, a equação recíproca em x, ou Scatchard § (*apud* Atwood *et al.*):²⁰⁶

$$\frac{\Delta\delta_{obs}}{[A]} = -K_a \Delta\delta_{obs} + K_a \Delta\delta$$

Equação 35

§ Scatchard G, Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, 51, 660.

Assim, pelos gráficos de $\Delta\delta_{obs} / [A]$ versus $\Delta\delta_{obs}$ foram obtidos ajustes lineares cuja inclinação é $-K_a$ e sua extrapolação ao eixo das ordenadas é $K_a \Delta\delta$. Os valores de $K_{1:1}$ obtidos por este método foram de 473 ± 25 e $548 \pm 96 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ para os compostos $\text{H}_2\text{BPEB} \cdot \beta\text{-CD}$ e $\text{Met}_2\text{BPEB} \cdot \beta\text{-CD}$, respectivamente. Estes valores de $K_{1:1}$ representam os valores médios para as constantes obtidas pelos deslocamentos dos núcleos de hidrogênio H_3 e H_5 . Em todos estes gráficos as correlações entre os ajustes lineares e os dados experimentais foram superiores a 98 %.

Embora, se esperasse que os valores das constantes de inclusão obtidos a partir dos deslocamentos químicos dos núcleos H_3 e H_5 internos a cavidade da $\beta\text{-CD}$ fossem similares, foram observadas discrepâncias significativas entre esses valores.

Na determinação da estequiometria dos compostos, foi mostrada que sensibilidade destes núcleos frente à inclusão do BPEB é desigual. Contudo, o padrão observado para ambos os núcleos foram consistentes com a estequiometria 1 : 1 proposta. No caso das medidas de constante de inclusão, embora a sensibilidade dos núcleos possa ser diferente, eram esperados valores semelhantes para as constantes de inclusão, o que não foi observado. Diante destas discrepâncias, perfizeram-se apropriados os cálculos das médias das constantes obtidas a partir dos deslocamentos químicos dos núcleos H_3 e H_5 . Estes resultados estão reunidos na Tabela 12.

Assim, a partir destas médias, os resultados obtidos tanto para o núcleo H_3 como para o H_5 podem ser interpretados como medidas realizadas por “sondas” independentes, porém representando a mesma natureza de interações associativas entre a cavidade da $\beta\text{-CD}$ e as espécies hóspedes.

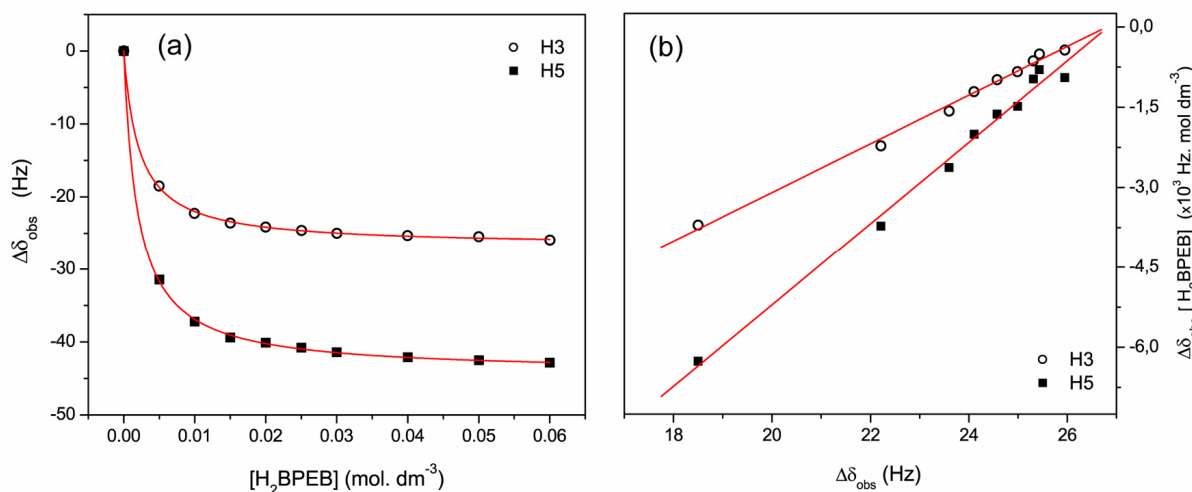


Figura 59: Gráficos de determinação da constante de inclusão do composto H_2BPEB com $\beta\text{-CD}$. (a) variação do deslocamento químico dos núcleos de H_3 (\circ) e H_5 (\blacksquare) da $\beta\text{-CD}$ ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) em função da concentração do composto hóspede H_2BPEB . (b) Linearização pelo método de Scatchard. As linhas vermelhas representam os ajustes das medidas experimentais.

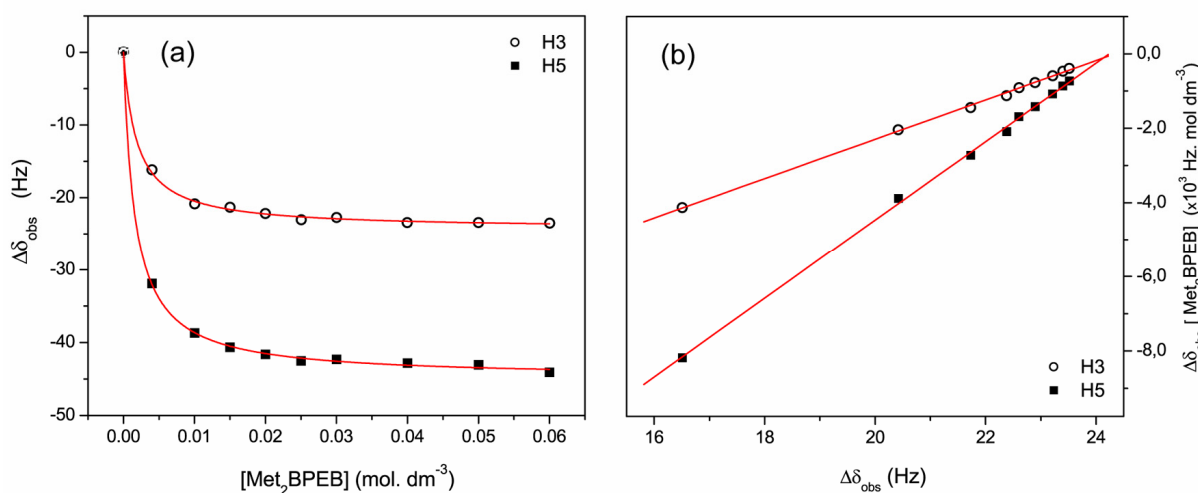


Figura 60: Gráficos de determinação da constante de inclusão do composto Met_2BPEB com $\beta\text{-CD}$. (a) variação do deslocamento químico dos núcleos de H_3 (\circ) e H_5 (\blacksquare) da $\beta\text{-CD}$ ($\Delta\delta_{\text{obs}}$) em função da concentração do composto hóspede Met_2BPEB . (b) Linearização pelo método de Scatchard. As linhas vermelhas representam os ajustes das medidas experimentais.

Tabela 12: Constantes de inclusão e deslocamentos químicos limites dos compostos H₂BPEB e Met₂BPEB com β-CD, determinados por espectroscopia ¹H-RMN através dos métodos de ajuste não linear e de Scatchard.

Composto de Inclusão	Núcleo de ¹ H	K ^L _{1:1} (mol ⁻¹ dm ³)		Δδ _{máx} (Hz) ^b
		Ajuste não linear	Scatchard ^a	
H ₂ BPEB	H ₃	463 ± 15	455 ± 14	-26 ± 1
	H ₅	505 ± 13	491 ± 16	-43 ± 1
	média	484 ± 30	473 ± 25	
Met ₂ BPEB	H ₃	500 ± 27	480 ± 23	-24 ± 1
	H ₅	623 ± 23	615 ± 19	-44 ± 1
	média	562 ± 87	548 ± 96	

^a Ref. 206 ^b deslocamentos químicos limites para os prótons H₃ e H₅ internos da β-CD.

Com o objetivo de avaliar os valores das constantes de inclusão K_{1:1} para os compostos H₂BPEB.β-CD e Met₂BPEB.β-CD, foi realizado um levantamento de uma série de constantes de inclusão de compostos análogos com β-CD, compiladas a partir da literatura.

Na Tabela 13 estão reunidas as constantes de inclusão e deslocamentos químicos limites para alguns compostos N-heterocíclicos com β-CD.

A inclusão de um composto na cavidade das ciclodextrinas é, essencialmente, a substituição das moléculas de água internas a cavidade por espécies menos polares, os hóspedes. A força motriz que governa a inclusão de um ligante na cavidade das ciclodextrinas (CDs) é resultado da substituição das interações, energeticamente desfavoráveis, polar-apolares entre as moléculas de água e a cavidade das CDs, e apolar-apolares entre as moléculas do hóspede e a água, pela interação apolar-apolar entre a espécie hóspede e a cavidade das CDs. Desta forma, interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio também apresentam papel preponderante à extensão da complexação.

Nos compostos listados na Tabela 13, a extensão das constantes de inclusão para a série de ligantes N-heterocíclicos pode ser compreendida de acordo com estas interações, isto é, a hidrofobicidade ou extensão da porção apolar dos compostos, presença de carga ou dipolos permanentes, além da posição do átomo de nitrogênio no anel aromático.

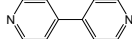
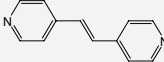
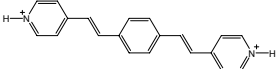
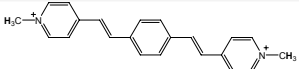
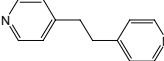
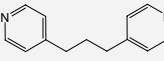
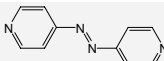
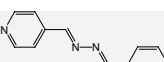
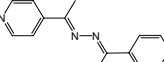
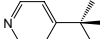
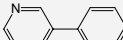
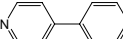
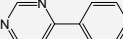
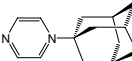
De acordo com as estruturas dos compostos 4,4'-bpy, BPE e BPEB as constantes de associação apresentam valores crescentes na ordem 4,4'-bpy < BPE < BPEB em reflexo a extensão da região hidrofóbica π -conjugada destes compostos.

Entre os compostos H₂BPEB e Met₂BPEB, a diferença entre a protonação e a metilação dos nitrogênios piridínicos é responsável por um aumento de aproximadamente 15 % nos valores das constantes de inclusão. Embora baixa, esta diferença pode estar relacionada à solvatação preferencial do composto protonado através de ligações de hidrogênio com o água, diminuindo sua afinidade pela β -CD.

Entre os compostos 4,4'-bpy, 4-Phpy, 3-Phpy e 4-Phpyrm a presença e posição do átomo N-heterocíclico determinam a ordem das constantes de inclusão, uma vez que as extensões dos ligantes são quase idênticas. A ordem decrescente 4-Phpy > 3-Phpy >> 4-Phpyrm > 4,4'-bpy das constantes de inclusão observada para estes ligantes está relacionada à localização do átomo de nitrogênio no anel aromático. O caráter mais doador e hidrofílico do heterocíclico em comparação a porção fenólica, parece ser o fator determinante na extensão da constante de inclusão para esta classe de compostos. Assim, quanto mais próximo o átomo de nitrogênio se localiza do anel fenílico, melhor é a solvatação da molécula e, portanto, menor é a constante de inclusão.

Em relação aos compostos biperidínicos saturados, BPA e TMBPY a ordem de estabilidade do composto de inclusão obedece à extensão do ligante, sendo maior para o derivado com três carbonos saturados.

Tabela 13: Constantes de inclusão e deslocamentos químicos limites de alguns ligantes N-heterocíclicos com β -CD determinados por espectroscopia ^1H -RMN ou UV-visível.

Ligante	$K_{1:1}^L$ ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (Hz) ^a		Ref.
		H ₃	H ₅	
4,4'-bpy	 170 ± 26	-122 ± 10	-135 ± 4	245
BPE	 240 ± 37			<i>idem</i>
H ₂ BPEB ²⁺	 473 ± 25 ^b			-
		-26 ± 1	-43 ± 1	-
Met ₂ BPEB ²⁺	 548 ± 96 ^b			-
		-24 ± 1	-44 ± 1	-
BPA	 840 ± 17	-77 ± 1	-140 ± 1	245
TMBPY	 3100 ± 1700			<i>idem</i>
		30 ± 74 ^d		<i>idem</i>
AZP	 310 ± 30			246
		440 ± 109 ^e		<i>idem</i>
PCA	 161 ± 36 ^e			<i>idem</i>
APA	 567 ± 60			<i>idem</i>
		327 ± 41 ^e		<i>idem</i>
4-tBupy	 8400 ± 2100	-57 ± 2	-93 ± 4	245
3-Phpy	 1600 ± 390			<i>idem</i>
4-Phpy	 2100 ± 260			<i>idem</i>
4-Phpyrm	 270 ± 60			<i>idem</i>
ADpz	 3100 ± 300			247
		3030 ± 250 ^f		<i>idem</i>

^a deslocamentos químicos limites para os prótons H₃ e H₅ internos da β -CD. ^b Obtido pelo método Scatchard. ^c Obtido pelo ajuste não linear dos resultados experimentais por ^1H -RMN. ^d $K_{2:1}$. ^e Valores das constantes $K_{1:1}$ obtidos por espectroscopia UV-visível. ^f Valores das constantes $K_{1:1}$ obtidos por estudos cinéticos.

Comparado à série de compostos rígidos π -conjugados 4,4'-bpy, BPE e BPEB, os compostos saturados BPA e TMBPY apresentam valores de constantes de associação incompatíveis com a extensão estrutural, sendo que a espécie TMBPY, em particular, apresenta uma segunda constante de associação atribuída à formação da espécie TMBPY. 2β -CD (1 : 2). Esta segunda constante de associação foi medida através das variações no deslocamento químico de um único núcleo de hidrogênio do ligante TMBPY, localizado em posição meta ao átomo de nitrogênio piridínico, enquanto que os demais núcleos não apresentaram variações significativas indicando uma segunda constante de associação.²⁴⁵

É importante ressaltar que nestes compostos as presenças de isômeros geométricos mostram-se como um fator preocupante na determinação das constantes de inclusão por espectroscopia ^1H -RMN. No caso do composto TMBPY, por exemplo, quatro isômeros conformacionais são possíveis com relação a livre rotação dos grupos metílicos em ponte, adotando as geometrias *gauche-gauche*, *anti-gauche*, *gauche-gauche'* e *anti-anti*. Destes quatro isômeros, ao menos três foram possíveis de serem encontrados em solução, e foram isolados como sais protonados ou sob a forma de complexos com metais de transição.^{248,249,250,251,252,253}

Os isolamentos destes isômeros é um indicativo da existência de múltiplos equilíbrios de isomerização à temperatura ambiente, e podem afetar significativamente a determinação da constante de associação com β -CD por espectroscopia RMN. Além disso, a inclusão pelas CDs tende a favorecer, preferencialmente, alguma destas geometrias, ou ainda, em casos extremos, apresentar constantes de associação distintas para cada um dos isômeros. Assim, a determinação da constante de associação por este método pode apresentar-se problemática.

Um caso interessante é o composto de inclusão entre o ligante 4-tBupy e β -CD. Sua constante de inclusão é a maior entre a série listada e seu comportamento foi associado à

presença do grupo hidrofóbico *terc*-butila, particularmente apropriado à química de inclusão com a β -CD por proporcionar um fino ajuste entre as características estruturais e hidrofóbicas do ligante e da cavidade da β -CD. Em analogia, o radical adamantano no composto ADpz pode também ser considerado como responsável pela sua elevada constante de ligação no composto ADpz. β -CD.

Finalmente, nos azo-derivados PCA, APA e AZP há uma grande discrepância nos valores das constantes de associação em relação aos seus métodos de obtenção. Pelo método espectrofotométrico, os valores seguem a ordem APA > AZP e contrariam a ordem obtida por medidas $^1\text{H-RMN}$, ou seja, AZP > APA > PCA. De qualquer forma, estes compostos apresentam valores de constantes de associação condizentes com a faixa encontrada para os compostos bipyridínicos, entre 150 e 1000 mol $^{-1}$ dm 3 .

3. Estudo da formação do composto de inclusão {[Fe(CN) $_5$] $_2$ BPEB. β -CD} $^{6-}$ pelo método da automontagem

A incorporação de grupos volumosos que previnam a dissociação do composto de inclusão tem sido uma estratégia interessante para o desenvolvimento de sistemas supramoleculares bio-miméticos,¹⁴ e componentes nanométricos equivalentes a motores, rotores, pistões ou válvulas.²⁵⁴ Estes tipos de compostos levam uma denominação especial, sendo chamados de rotaxanos, derivado do latim *rota* = roda e *axis* = eixo.

De fato, o interesse pelos compostos rotaxanos voltados a aplicações na área tecnológica tem crescido acentuadamente, atingindo o número de 50 patentes depositadas somente entre o período de 1/1/2002 a 1/1/2007 no escritório de patentes e marcas registradas

dos Estados Unidos da América, USPTO,²⁵⁵ sendo a área de dispositivos eletrônicos responsável por 90 % destes esforços.

Um exemplo de sistema rotaxano com aplicações em armazenagem de dados foi apresentado em 2003 pelo grupo de pesquisa da *California NanoSystem Institute* em Palo Alto, Califórnia (EUA), sob coordenação do professor Stanley Williams do departamento de química da Universidade da Califórnia (UCLA).

Com investimento de 12,5 milhões de dólares, em quatro anos, financiados pela empresa norte-americana Hewlett Packard (HP), o grupo depositou a patente de um circuito eletrônico composto por 8 fios de platina de espessura nanométrica depositados sobre uma superfície de silício, dos quais foram cobertos com um filme fino de rotaxanos e recobertos com 8 fios de titânio transpostos. Cada ponto de cruzamento entre os nanofios metálicos é interfaceado pelas moléculas de rotaxano que possuem propriedades chaveadoras e permitem o controle da passagem de corrente em função do posicionamento da espécie hospedeira em relação à espécie incluída. Assim, quando uma diferença de potencial é aplicada entre os nanoeletrodos metálicos, as moléculas dos rotaxanos existentes entre eles sofrem um processo de oxi-redução seguido por um rearranjo das espécies hospedeiras. O rearranjo aumenta ou diminui a resistência dos rotaxanos à passagem de corrente elétrica, e estes dois estados de condutividade poderiam representar o bit de informação, 0 ou 1 (condutor ou isolante), a chave para o armazenamento e transmissão de informação na computação atual.²⁵⁶

O sucesso do grupo da HP é já ter conseguido “montar” o que poderia ser chamado de “circuito molecular”, como é ilustrado na Figura 61. O dispositivo demonstrou uma potencialidade incrível de armazenagem de dados com densidade de 6,4 *gigabits* por centímetro quadrado.

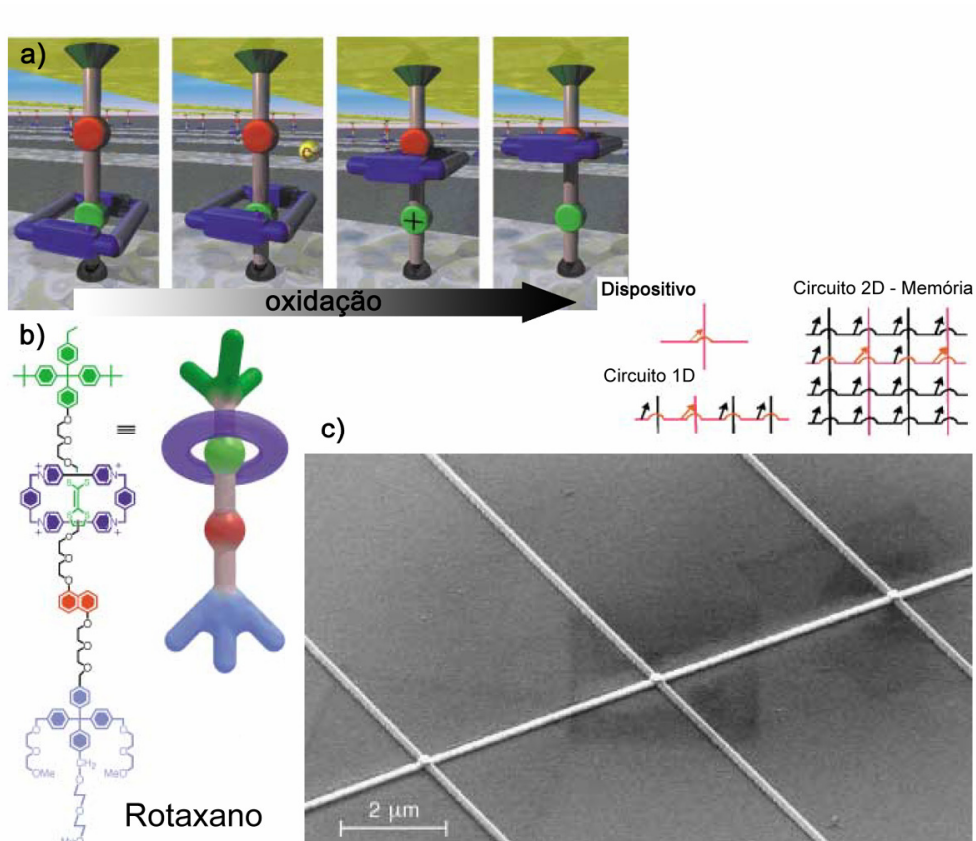


Figura 61: (a) Representação ilustrativa do chaveador molecular baseado na espécie rotaxano, com o rearranjo da espécie hospedeira em função dos estados de oxidação do composto incluído. (b) Representação do rotaxano com os grupos de reconhecimento molecular tetratiofulvaleno (verde) e dioxinaftaleno (vermelho). (c) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um circuito em 1D (uma dimensão) do dispositivo sobre silício. Cada junção corresponde a uma área de $0,007 \mu\text{m}^2$ e contém aproximadamente 5000 moléculas do rotaxano. Adaptado da referência 256.

Há pelo menos três diferentes estratégias utilizadas para a obtenção de compostos rotaxanos, denominados por *Clipping*, *Threading* e *Slippage* (Figura 62). Embora dentre as técnicas abaixo o *Clipping* apresente-se inadequado à obtenção de rotaxanos a partir de ciclodextrinas, este método pode ser convenientemente utilizado para derivados de éter coroa^{257,258}, biperidinas cíclicas²⁵⁹ ou complexos macrocíclicos metálicos.²⁶⁰

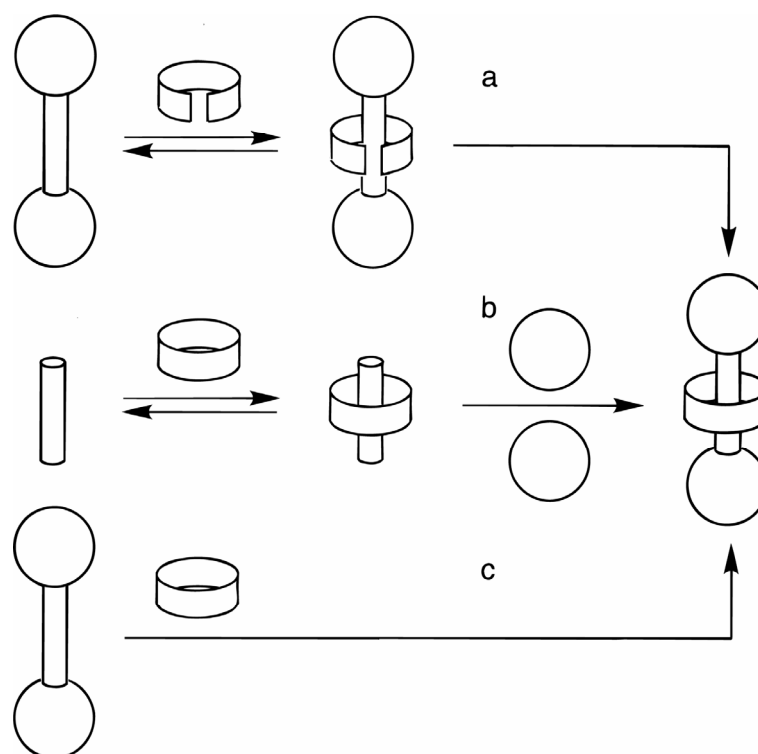


Figura 62: Três métodos para a obtenção de um rotaxano: (a) *Clipping*, (b) *Threading* e (c) *Slippage*.

Os métodos baseados na abordagem *threading*^{261,262,263} e *slippage*^{264,265,266,267} são adequados à síntese de rotaxanos com derivados de ciclodextrinas, porém um interessante método baseado na automontagem coordenativa de complexos de pentacianoferratos(II) foi proposto pelo grupo do professor Macartney, do departamento de química da *Queen's University* em Kingston (Reino Unido), na década de 90.²⁶⁸ O mecanismo de automontagem destes rotaxanos é baseado na lenta cinética de dissociação do complexo de ferro, que na presença de excesso de ciclodextrinas é acompanhado pelo rápido equilíbrio de inclusão do ligante exposto, seguido pela sua recompleção com o fragmento dissociado.

Com o intuito de estudar o processo de automontagem coordenativa de complexos de pentacianoferratos(II) com β -CD, o composto $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ foi preparado *in situ* e adicionado a uma solução do macrocíclico.

No composto $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ a presença dos grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ coordenados ao ligante BPEB impede a inclusão do ligante hidrofóbico BPEB pela β -CD através do mecanismo *slippage*. No entanto, com a adição de β -CD ao complexo de ferro pôde-se observar a interação associativa entre as espécies em solução aquosa por espectroscopia ^1H -RMN (Figura 63), em escala de tempo relativamente lenta ($k_d = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), comparável as cinéticas de reações de substituição de ligantes N-heterocíclicos com pentacianoferratos(II). Este comportamento pode ser interpretado em função do mecanismo de automontagem do rotaxano $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}.\beta\text{-CD}\}^{6-}$ ilustrado na Figura 64.

Imediatamente após a adição da β -CD, o espectro de ^1H -RMN do complexo de ferro mantém as mesmas características iniciais (Figura 63 – 0 min), porém após 5 minutos de reação já foi possível observar a formação do rotaxano, caracterizado pela duplicação dos sinais do ligante BPEB devido à quebra de simetria do complexo em função da inclusão.

À medida que a reação evolui, os sinais dos núcleos ^1H do ligante BPEB no complexo de ferro decrescem dando origem aos novos deslocamentos químicos referentes ao complexo de inclusão. Por exemplo, os sinais de ^1H do anel benzênico central que no complexo de ferro apresentam-se como um simpleto, devido ao forte acoplamento entre os estados de energia intermediários dos núcleos γ e γ' , desdobram-se em um par de dupletos ainda que mantendo as características do forte acoplamento. Analogamente, os sinais dos núcleos α , β e da ponte etilênica também sofrem desdobramentos gerando conjuntos de picos sobrepostos.

É interessante notar que os sinais dos núcleos α são os menos afetados pela inclusão, e dado os tamanhos relativos entre a molécula de ciclodextrina e o ligante BPEB sugere-se que a inclusão ocorra preferencialmente pela porção central do ligante.

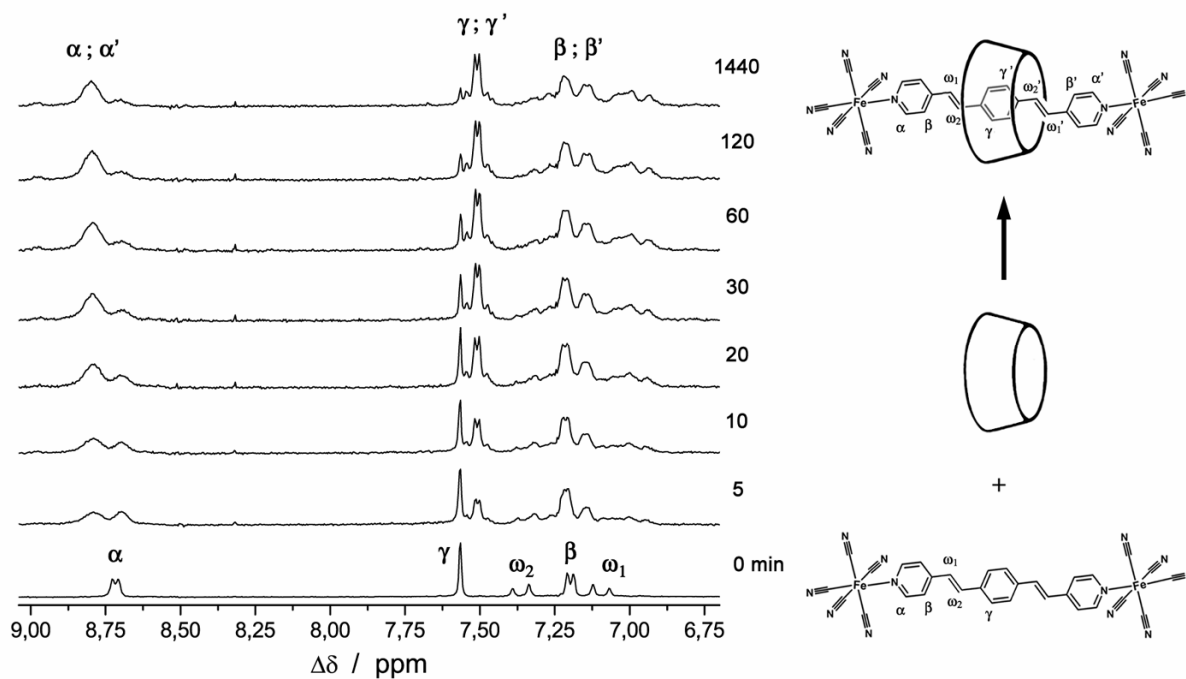


Figura 63: Espectros de ^1H -RMN do complexo dimérico $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ em diferentes momentos após a adição de dois equivalentes de β -CD.

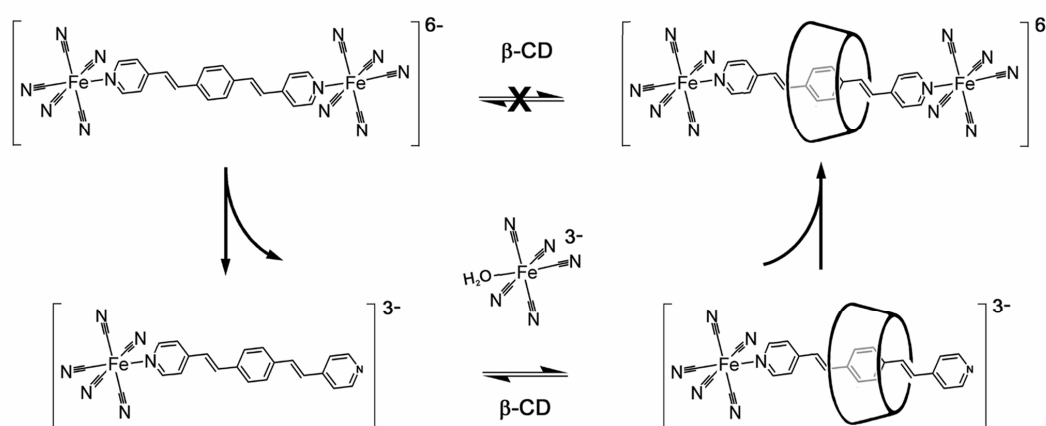


Figura 64: Representação do mecanismo de automontagem coordenativa do rotaxano $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\cdot\beta\text{-CD}\}^{6-}$.

3.1. Espectroscopia ^1H -RMN do complexo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$

Em ^1H -RMN, o espectro do complexo dimérico de ferro $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ é caracterizado pela presença exclusiva dos sinais de hidrogênios do ligante N-heterocíclico, dentre os quais os núcleos ^1H referentes às porções piridínicas, etilênicas e do anel benzênico encontram-se em equivalência entre si, devido a simetria do complexo. Porém, em relação aos deslocamentos químicos do ligante BPEB livre, as posições de ressonância dos núcleos α e β encontram-se deslocados para regiões de campo baixo e alto, respectivamente.

Nos complexos de pentacianoferratos(II) com ligantes N-heterocíclicos, os deslocamentos assimétricos dos núcleos de hidrogênio do anel piridínico ou pirazínico coordenado ao íon metálico são bem característicos e já foram amplamente estudados pelo grupo,^{269,270,271,272} podendo ser explicados a partir dos efeitos anisotrópicos paramagnético do íon Fe e diamagnético do ligante cianeto, além do efeito de retrodoação $d\pi \rightarrow p\pi$ promovido pelo íon metálico no estado Fe(II).

Um campo magnético externo aplicado sobre uma molécula pode induzir ao movimento de seus elétrons, resultando em dois tipos de correntes eletromagnéticas, as diamagnéticas e paramagnéticas, cujas orientações são responsáveis pelos efeitos de blindagem e desblindagem de seus núcleos. O campo magnético efetivo sentido por dado núcleo na molécula é a soma das contribuições das correntes diamagnéticas (σ_d) e paramagnéticas (σ_p), podendo ser escrita como:

Equação 36
$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

As correntes diamagnéticas originam-se dos movimentos eletrônicos ao redor do núcleo, e sua extensão é determinada, exclusivamente, pela função de onda eletrônica do estado fundamental da molécula. Isto significa que sua magnitude é fortemente influenciada

pela densidade eletrônica sobre o núcleo em questão sendo, portanto sensível a grupos doadores ou aceitadores de elétrons e a efeitos indutivos que modificam a função.

Os efeitos da corrente paramagnética também estão associados à circulação de elétrons ao redor do núcleo, e são provenientes da mistura de funções de onda do estado fundamental com estados excitados de baixa energia, sob ação de um campo magnético externo. As contribuições paramagnéticas podem ser expressas pela equação:

Equação 37

$$\sigma_p = - \frac{1}{\Delta E} \left(\frac{1}{r^3} \right) \frac{e^2}{3 m^2 c^2} \left\langle \psi_n \left| L^2 \right| \psi_e \right\rangle$$

onde L corresponde ao operador de momento angular e ΔE representa a separação entre a energia do estado fundamental (E_n) e o estado excitado (E_e). Desta forma, a contribuição paramagnética está associada à energia entre os estados fundamental e excitado e sua dependência decresce com o cubo da distância r .

Devido à baixa densidade eletrônica e a elevada energia de excitação associadas aos átomos de hidrogênio, as correntes diamagnéticas e paramagnéticas locais exercem contribuições modestas sobre os efeitos de blindagem e desblindagem nestes núcleos. Contudo, os deslocamentos químicos dos núcleos ^1H são fortemente influenciados pelos efeitos diamagnéticos e paramagnéticos exercidos pelos átomos vizinhos, principalmente por aqueles com elevada densidade eletrônica e baixa energia de excitação, como os íons metálicos de transição.

Nos espectros de ^1H -RMN dos complexos contendo o ligante BPEB coordenado aos metais de transição Fe, Ru e Pt foram observados efeitos de blindagem e desblindagem associados as correntes anisotrópicas paramagnéticas dos núcleos metálicos. Estes efeitos são conhecidos como efeitos anisotrópicos de vizinhança e são propagados pelo mecanismo de acoplamento dipolar através do espaço, podendo ser aproximado ao efeito de uma pequena

barra magnética de momento magnético μ , situada na origem do sistema de coordenadas (x,y,z) e apontando para direção z , agindo sobre um núcleo a distância r . O campo magnético B_μ produzido por este momento, em um ponto (r, θ) situado no plano $y = 0$, pode ser decomposto nas três coordenadas resultando nas equações:

$$B_{\mu x} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\mu}{r^3} \right) (3 \sin\theta \cos\theta)$$

Equação 38

$$B_{\mu y} = 0$$

Equação 39

$$B_{\mu z} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\mu}{r^3} \right) (3 \cos^2\theta - 1)$$

Equação 40

onde μ_0 corresponde a permissibilidade no vácuo ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$). Pelas equações acima, é possível notar a dependência do campo magnético induzido com o inverso do cubo da distância ($1/r^3$) a partir do momento magnético. Por este motivo, os efeitos paramagnéticos associados aos íons metálicos são sentidos, essencialmente nos átomos de hidrogênio situados na posição α piridínico dos ligantes N-heterocíclicos, tendo pouca influência sobre os núcleos distantes, em posições meta e para.

Embora o íon Fe(II), mantido em campo octaédrico pelos cinco ligantes cianetos e o BPEB em ponte, apresente configuração baixo spin ($3d^6$) com os três orbitais t_{2g} degenerados emparelhados, a mistura dos estados fundamental e excitados de baixa energia faz com que este íon ainda apresente um pequeno momento paramagnético.

O deslocamento para campo baixo promovido por este efeito desprotetor soma-se a um segundo efeito de desblindagem, desta vez ocasionado pela anisotropia diamagnética da ligação tripla nos ligantes cianetos, localizados próximos aos núcleos α .

A Figura 65 mostra uma representação esquemática do efeito da circulação dos elétrons da insaturação do ligante cianeto, induzido pela aplicação de um campo magnético externo. Nos ligantes cianetos, a aplicação de um campo magnético externo paralelo ao eixo $C\equiv N$ promove a indução de um momento magnético local que se opõe a sua direção. Este campo magnético induzido pode ser representado pela Equação 40 e está sujeito a efeitos anisotrópicos intrínsecos dependendo da posição a qual o átomo de hidrogênio está situado. Por exemplo, se o átomo de hidrogênio estiver situado no eixo de indução ($\theta = 0^\circ$ ou 180°), B_i torna-se paralelo ao campo externo e o campo magnético efetivo é a soma dos campos $B_i + B_0$, o que resulta em sua blindagem. No caso dos núcleos de hidrogênio α do ligante BPEB, a posição relativa ao eixo de indução é aproximadamente perpendicular ($\theta \sim 90^\circ$) e, desta forma o campo magnético induzido se opõe ao campo externo, levando ao efeito de desblindagem.

Assim, as características destes dois efeitos, de origem paramagnética e diamagnética, apresentam contribuições aditivas e são responsáveis pelos pronunciados deslocamentos para campo baixo sofridos pelo núcleo α nos complexos de pentacianoferratos(II) com ligantes N-heterocíclicos.

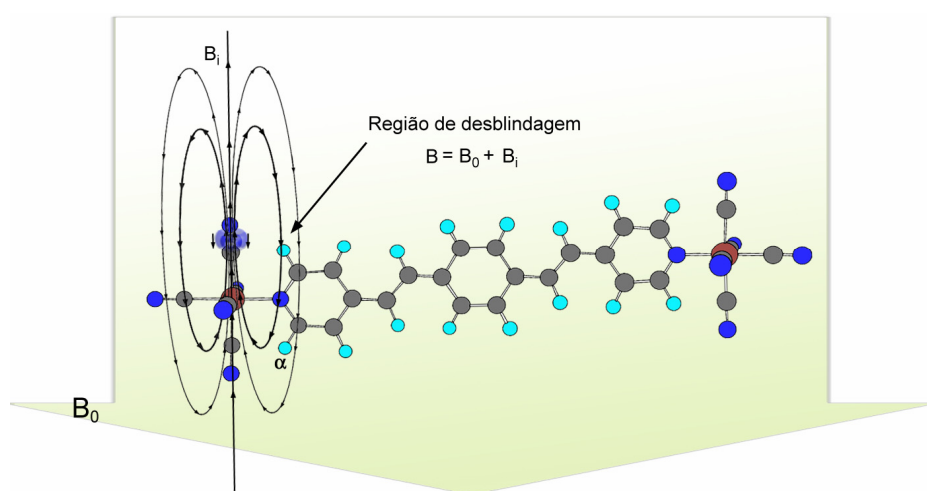


Figura 65: Representação dos efeitos anisotrópicos de circulação diamagnética causado pelo ligante CN sobre os núcleos de hidrogênio α .

Com respeito à blindagem dos núcleos de hidrogênio β no complexo dimérico $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ os deslocamentos sofridos podem estar associados às variações de densidade eletrônica da porção piridínica do ligante através de interações de retrodoação metal-ligante $d\pi \rightarrow p\pi^*$.

A correlação entre deslocamento químico e a presença de grupos doadores ou sacadores de elétrons em compostos aromáticos substituídos é um fato bem estabelecido para compostos orgânicos em geral. Por exemplo, os deslocamentos químicos de ^{13}C em benzenos monosubstituídos pelos grupos NO_2 , H , CH_3 , OCH_3 e NH_2 em posição *para* mostram uma dependência em relação aos grupos aceitadores e doadores de elétrons, promovendo sua desblindagem e blindagem, respectivamente. Os deslocamentos dos núcleos de ^{13}C em posições *orto* e *para* quanto a substituição mostram-se mais sensíveis aos efeitos indutivos causados por estes grupos, porém também são sentidos pelos núcleos em posição *meta*. O grupo sacador NO_2 apresenta o maior efeito de desblindagem, enquanto que os grupos doadores CH_3 , OCH_3 e NH_2 mostram um efeito crescente de blindagem em acordo ao crescente caráter doador destes grupos. Estes últimos grupos deslocalizam seus pares de elétrons livres sobre a porção aromática aumentando a densidade eletrônica sobre os núcleos do anel conseqüentemente causando a blindagem.

No complexo de pentacianoferratos(II) com o ligantes BPEB na ausência de interações de retrodoação metal-ligante $d\pi \rightarrow p\pi^*$ os efeitos indutivos causados pelo íon de ferro no estado II deveriam resultar na desproteção dos núcleos de hidrogênio da porção piridínica a exemplo que acontece na protonação e metilação deste ligante. Contudo, foi observado uma proteção crescente dos núcleos de hidrogênio em posição *para* ao nitrogênio heterocíclico em diversos compostos de pentacianoferratos(II), cujo aumento da blindagem pode ser correlacionado ao aumento previsto para as interações de retrodoação $d\pi \rightarrow p\pi^*$ metal-ligante.²⁶⁹

3.2. Espectroscopia eletrônica do complexo $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$

A Figura 66 mostra os espectros eletrônicos do complexo dimérico de ferro $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$ na ausência e presença de β -CD em condição de saturação.

O espectro eletrônico do complexo $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$ é composto por duas bandas principais em 352 e 454 nm atribuídas as transições interna $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (IL) e a de transferência de carga metal-ligante $d\pi \rightarrow p\pi^*$ (MLCT), respectivamente.

A inclusão do ligante BPEB em ponte no complexo resulta na diminuição da energia da transição MLCT de 454 para 479 nm. Este comportamento pode ser entendido em função das propriedades solvatocrômicas da banda MLCT nos complexos de pentacianoferrato(II) com ligantes N-heterocíclicos em função da polaridade dos solventes.

Os efeitos solvatocrômicos associados a complexos de ferro e ligantes altamente polarizáveis foram detalhadamente descritos por Burgess^{273,274} para complexos de fórmula $Fe(LL)_2(CN)_2$ onde LL correspondem a ligantes bidentados (*e.g.* 2,2'-bpy e 1,10-fenantrolina). Para os compostos derivados de pentacianoferratos(II) este comportamento também foi estudado e as energias das bandas de transferência de carga (CT) foram correlacionadas com o parâmetro de Mayer (*acceptor number* – AN) que compreende uma combinação das propriedades de polaridade ou polarizabilidade dos solventes com as habilidades para formação de ligação de hidrogênio.^{275,276,277,278}

No deslocamento da banda MLCT, observado pela inclusão do complexo de ferro $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$, a substituição das interações apolar-polar entre o ligante BPEB e as moléculas de água no complexo livre, pelas interações hidrofóbicas entre a cavidade das β -CD e o ligante em ponte constitui, essencialmente, uma mudança na esfera de solvatação do complexo podendo, desta forma, ser diretamente associada os efeitos de troca de solventes apresentados por essa classe de compostos.

Embora a correlação dos efeitos solvatocrômicos nos complexos de pentacianoferratos(II) com o efeito da inclusão do ligante BPEB no complexo dimérico tenham origens nas propriedades intrínsecas desta classe de compostos, os primeiros se devem a estabilização do estado fundamental do complexo pela remoção da densidade eletrônica a partir dos ligantes cianetos, por interações entre os pares de elétrons livres dos ligantes com solventes polares, isto é, com altos valores de AN. Estas interações entre os ligantes cianetos e os solventes polares removem parte da densidade eletrônica do ligante aumentando a retrodoação $d\pi \rightarrow p\pi^*$ com o íon metálico e diminuindo a energia do nível HOMO.

No composto de inclusão $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB} \cdot \beta\text{-CD}\}^{6-}$, a modificação no grau de solvatação dos grupos cianetos não é esperada, uma vez que a inclusão ocorre pela porção aromática do complexo. Assim, a redução na energia da banda de CT pode estar associada à estabilização dos níveis π^* do ligante BPEB através de interações de natureza hidrofóbicas entre a cavidade da $\beta\text{-CD}$ e o ligante de ponte. A Figura 67 ilustra os mecanismos prováveis de estabilização dos níveis HOMO-LUMO promovidas pela mudança na solvatação preferencial dos ligantes e pela inclusão da porção aromática do complexo pela $\beta\text{-CD}$.

A Tabela 14 mostra a relação de alguns complexos diméricos de pentacianoferratos(II) com ligante N-heterocíclicos e os deslocamentos das bandas de transferência de carga metal-ligante após a formação do complexo de inclusão.

Entre os compostos listados podem ser verificadas duas tendências independentes, se comparado por classes. Nos complexos contendo os ligantes saturados BPE e BPEB, pode-se observar um forte efeito estabilizador dos níveis π^* promovido pela inclusão dos ligantes, com variações de energia da banda MLCT de 1025 e 1150 cm^{-1} , respectivamente. A magnitude de redução da energia da transição segue a ordem $\text{BPE} < \text{BPEB}$, em acordo com o aumento no grau de hidrofobicidade $\text{BPE} < \text{BPEB}$ esperado. Esta mesma ordem de aumento da estabilização dos níveis π^* em função da hidrofobicidade já foi observada por Wylie e

Macartney²⁴⁵ em complexos monoméricos de pentacianoferratos(II) com os ligantes 4-terc-butil-piridina (4-tBpy), 4-benzil-piridina (4-Bzpy) e 4-fenil-piridina (4-Phpy), cujas variações nas bandas MLCT seguem a ordem de hidrofobicidade 4-tBpy > 4-Bzpy > 4-Phpy.

Nos azo derivados AZP, PCA e APA a tendência inversa é observada e a diminuição entre as energias das bandas MLCT dos complexos livres em relação ao composto de inclusão segue a ordem inversa de aumento de extensão dos ligantes APA < PCA < AZP. Nestes compostos a inclusão pela β -CD não representa um papel primordial na estabilização dos níveis LUMO do ligante, uma vez que a presença dos átomos de nitrogênio do grupo azo em ponte, mais especificamente de seus pares de elétrons livres, pode constituir um sítio de solvatação preferencial pela água.

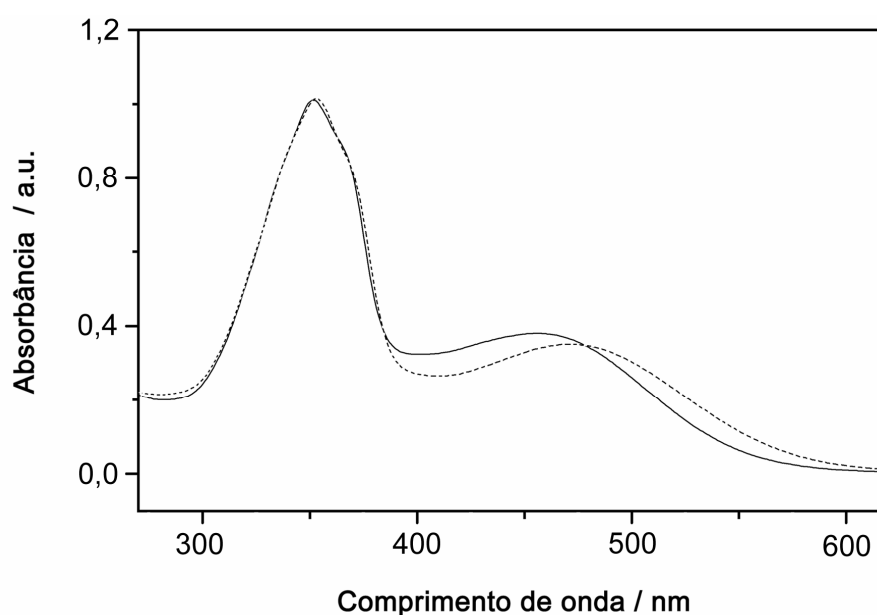


Figura 66: Espectro eletrônico do complexo dimérico de ferro {[Fe(CN)₅]₂BPEB}⁶⁻ na ausência (—) e presença (- -) de β -CD.

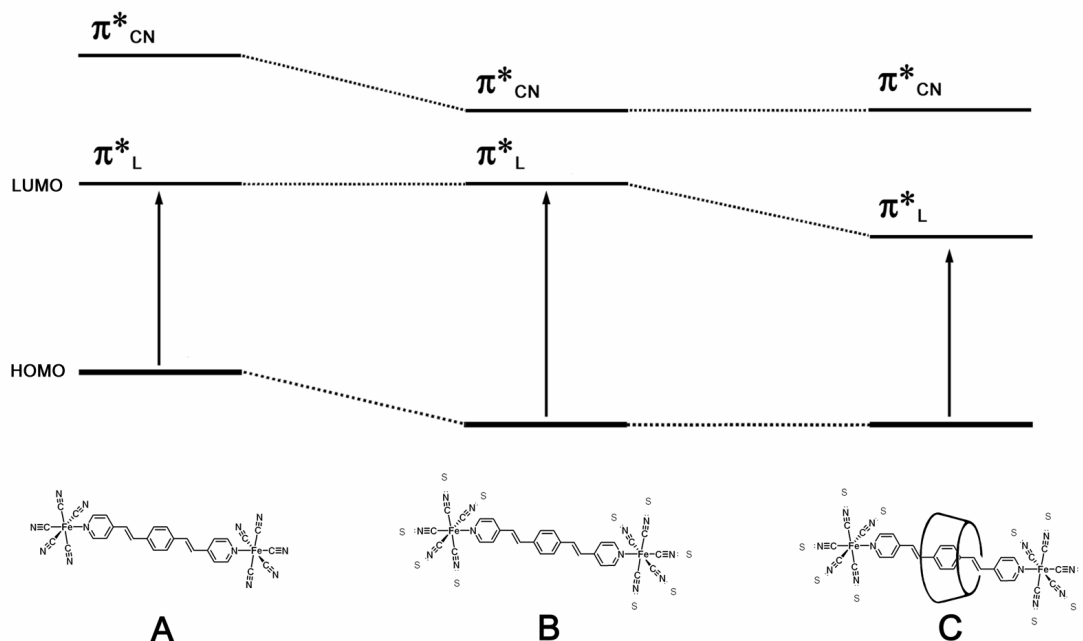

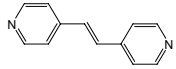
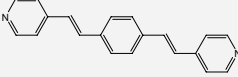
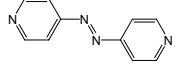
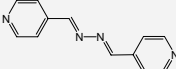
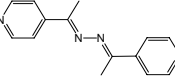


Figura 67: Representação das transições de transferências de carga metal-ligante para o composto $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$ em três diferentes situações: (A) sem efeito de solvatação, (B) solvatação preferencial dos grupos cianetos por solventes de elevado AN e (C) efeito da inclusão do ligante BPEB pela β -CD.

Tabela 14: Bandas de transição MLCT para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ (L = N-heterocíclicos) e as variações da energia correspondentes após inclusão com β -CD.

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L}, \beta\text{-CD})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$	λ_{MLCT}	$\lambda_{\text{MLCT}}^{\text{CD}}$	$\Delta\nu^a$	Ref.
Ligante	/ nm	/ nm	/ cm^{-1}	
pyz 	458 ($4,90 \times 10^3$) ^b	-	-	269
BPE 	472	496	1025,2	245
BPEB 	454 ($1,80 \times 10^3$)^b	479	1149,6	-
AZP 	624	670	1100,3	246
PCA 	512	528	591,9	<i>idem</i>
APA 	450	458	388,2	<i>idem</i>

^a Variação do número de onda das bandas MLCT após a inclusão com β -CD. ^b Absortividades molares ϵ em $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$.

3.3. Determinação das constantes de inclusão do complexo dimérico $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB.\beta-CD\}^{6-}$

As constantes de inclusão do complexo dimérico $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB.\beta-CD\}^{6-}$ foram determinadas a partir da integração do sinal de 1H -RMN do núcleo α ou espectrofotometricamente pela titulação de soluções do complexo com β -CD em excesso.

Na Figura 68 são mostrados os gráficos utilizados para a determinação da constante de associação do complexo $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB.\beta-CD\}^{6-}$, obtidos pelo acompanhamento do decrescimento da banda do complexo em 420 nm durante a titulação com excesso de β -CD (pseudo-primeira ordem). A temperatura e força iônica foram mantidas constantes durante as medidas, em $25,0 \pm 0,1$ °C e $0,100$ mol dm^3 de NaCl.

Para a determinação da constante de associação, K_a , o seguinte equilíbrio foi assumido:



Equação 42
$$K_a = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

onde A, B e AB correspondem as concentrações de equilíbrio do complexo $\{[Fe(CN)_5]_2BPEB\}^{6-}$, β -CD e $\{[Fe(CN)_5]_2(BPEB.\beta-CD)\}^{6-}$, respectivamente. A absorbância da solução em dado instante pode ser escrita como:

Equação 43
$$A = \epsilon_A b [A] + \epsilon_B b [B] + \epsilon_{AB} b [AB]$$

Em 420 nm a absorptividade molar da β -CD pode ser considerada nula e a Equação 43 pode ser reescrita, com base no balanço de massa em relação às espécies A e AB, como:

$$\text{Equação 44} \quad A^{420} = \varepsilon_A b [A]_0 + \Delta\varepsilon b [AB]$$

onde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_A$. A combinação da Equação 42 com a Equação 44 resulta na equação:

$$\text{Equação 45} \quad \Delta A^{420} = \frac{\Delta\varepsilon b K_a [B] [A]_0}{(1 + K_a [B])}$$

A equação acima descreve as variações da absorbância de um equilíbrio 1 : 1 em função da concentração de equilíbrio da espécie β -CD, que pela condição de pseudo-primeira ordem pode ser aproximada a $[B] \approx [B]_0$. O ajuste não linear obtido a partir da Equação 45 pelo método Simplex do programa Origin 7.0 (Microcal) resultou em uma nível de concordância superior a 99% cujos valores de K_a e $\Delta\varepsilon$ obtidos corresponderam a $417 \pm 10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ e $136 \pm 2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (Figura 68-a).

O método de Scatchard para linearização da Equação 45 foi aplicado, resultando na equação:

$$\text{Equação 46} \quad \frac{\Delta A^{420}}{b [B]} = - \frac{\Delta A^{420} K_a}{b} + \Delta\varepsilon K_a [A]_0$$

O gráfico de $\Delta A^{420} / b [B]$ contra $-\Delta A^{420}$ resultou em uma reta, e os valores de K_a e $\Delta\varepsilon$ foram obtidos pelo coeficiente angular e a extrapolação ao eixo das ordenadas, respectivamente (Figura 68-b). Os valores de K_a e $\Delta\varepsilon$ obtidos foram, respectivamente, $426 \pm 9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ e $137 \pm 2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, com nível de concordância superior a 99 %. O detalhamento completo do método está descrito no apêndice 4 desta tese.

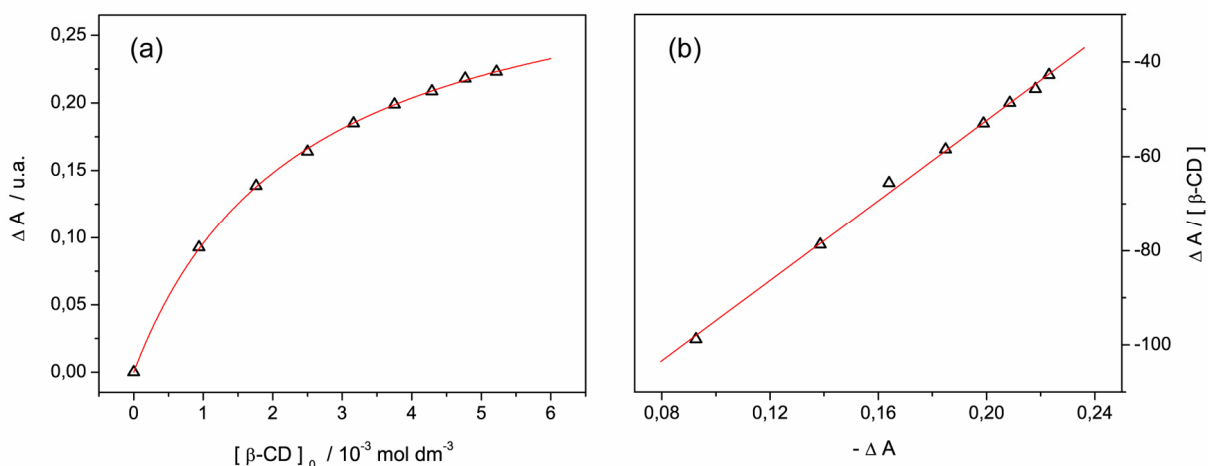


Figura 68: Gráficos utilizados para a determinação da constante de inclusão do complexo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2(\text{BPEB} \cdot \beta\text{-CD})\}^{6-}$. (a) Variação da absorvância medida em 420 nm em função da concentração de $\beta\text{-CD}$. (b) Linearização pelo método de Scatchard. As linhas vermelhas representam os ajustes das curvas.

A Tabela 15 reúne as constantes de inclusão obtidas para o complexo $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2(\text{BPEB} \cdot \beta\text{-CD})\}^{6-}$ e permite fazer uma comparação com a série de complexos de pentacianoferratos análogos.

Os valores das constantes de inclusão para os complexos dinucleares de fórmula $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L} \cdot \beta\text{-CD})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ seguem a mesma tendência observada pela inclusão dos ligantes livres (Tabela 13), evoluindo com o aumento da extensão hidrofóbica do ligante.

Em comparação as constantes de inclusão dos ligantes livres saturados (4,4'-bpy, BPE e BPEB), as constantes de inclusão dos complexos apresentam valores compatíveis, na faixa de 150 a $450 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Estes valores são um indicativo do grau de afinidade destes ligantes pela cavidade da $\beta\text{-CD}$, que mesmo após a complexação com íons facilmente solvatáveis como os pentacianoferratos(II) mantém suas características hidrofóbicas iniciais.

Tabela 15: Constantes de inclusão de alguns complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L}.\beta\text{-CD})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ (L = N-heterocíclicos) determinados por espectroscopia eletrônica.

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L}.\beta\text{-CD})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$		$K_{1:1}^{\text{ML}}$ ^a	Ref.
	Ligante	($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$)	
pyz		5 ± 46	245
4,4'-bpy		150 ± 24	<i>idem</i>
BPE		200 ± 10	<i>idem</i>
BPEB		426 ± 9	-
		$452 \pm 74^{\text{b}}$	-
BPA		610 ± 17	245
TMBPY		1040 ± 360	<i>idem</i>
		$14 \pm 42^{\text{d}}$	<i>idem</i>
AZP		145 ± 50	246
		$146 \pm 6^{\text{c}}$	<i>idem</i>
		$200 \pm 40^{\text{c}}$	<i>idem</i>
PCA		$189 \pm 24^{\text{c}}$	<i>idem</i>
		279 ± 64	<i>idem</i>
APA		$760 \pm 43^{\text{c}}$	<i>idem</i>
		800 ± 220	<i>idem</i>

^a Constantes de inclusão de complexos N-heterocíclicos com $\beta\text{-CD}$ determinados espectrofotometricamente a 25°C e $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. ^b Valores das constantes $K_{1:1}$ por espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ a 25°C . ^c Valores das constantes $K_{1:1}$ obtidos por estudos cinéticos a 25°C e $I = 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. ^d $K_{2:1}$.

4. Estudos de equilíbrios de associação em solução: agregação *versus* inclusão.

Uma outra forma de interação intermolecular que resulta em sistemas supramoleculares automontáveis são as associações via estruturas π - π estendidas.^{279,280,281} Filmes constituídos por porfirinas ou porfirazinas supermoleculares podem ser montados eletrostaticamente ou através de interações π - π entre os anéis dos macrocíclicos diretamente sobre eletrodos.^{282,283,284} O comportamento do filme do tetrâmero de rutênio, tetra(3,4-piridil)porfirazina, com ftalocianina de cobre tetrassulfonada H₂TPyPzTRu/CuTSPc (Figura 69), por exemplo, é fortemente influenciado pelas interações das nuvens π das espécies constituintes, o que leva ao aparecimento de novas propriedades condutoras em função do sinergismo entre os sítios metálicos, o anel macrocíclico e as interações π - π .²⁸⁵

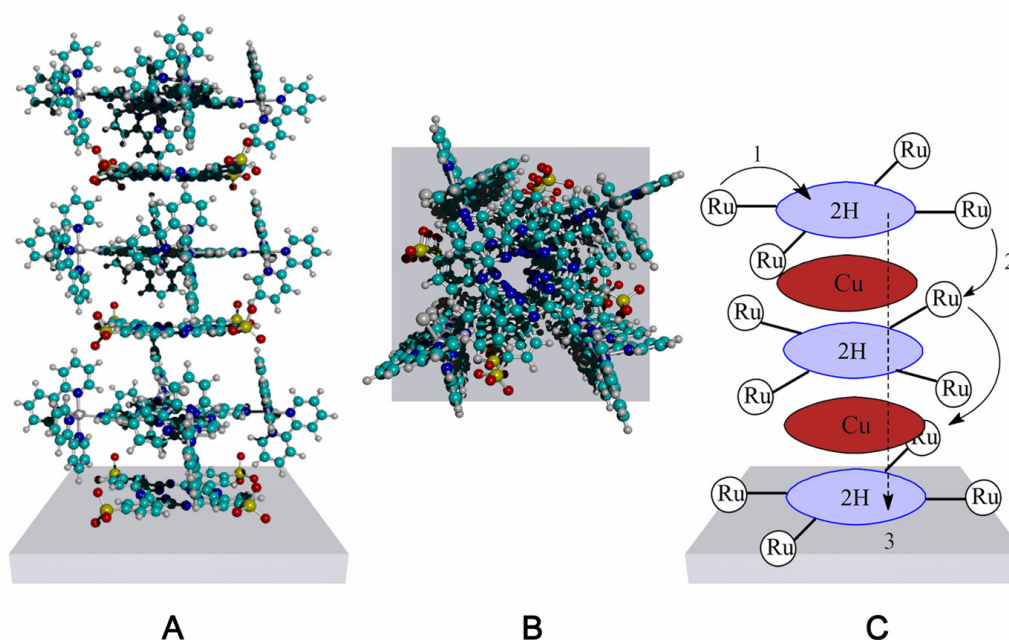


Figura 69: Representações ilustrativas do filme de H₂TPyPzTRu/CuTSPc (A) e (B). O esquema representado em (C) mostra os mecanismos de condução eletrônica: 1) transferência eletrônica entre os complexos de rutênio terminais e o anel porfirazínico, 2) percolação via mecanismo redox entre os sítios metálicos (*hopping*) e 3) condução eletrônica através dos sistemas π da porfirazina e ftalocianina.

Estudos de ligantes polipiridínicos planares coordenados a complexos de rutênio conduzindo agregações em solução foram descritos recentemente.^{280,286,,287,288} Um exemplo interessante destes estudos é possibilidade de modulação da emissão de complexos metálicos que pode ser alcançado através do controle de associações supramoleculares via empilhamento π - π .²⁸⁹ Enquanto que os complexos rutênio bipyridínicos apresentam uma luminescência avermelhada característica associada ao nível de energia $^3\text{MLCT}$, nos complexos bis-terpiridínicos de rutênio este estado é suprimido por um estado tripleto de menor energia e a emissão à temperatura ambiente não é observada.

Em contrapartida, soluções aquosas ou em acetonitrila do complexo bis(bifenilterpiridina) de rutênio $[\text{Ru}(\text{biptpy})_2]^{2+}$ exibem fraca luminescência na região do vermelho, à temperatura ambiente. Já no estado sólido ou em acetonitrila a baixa temperatura (77 K) o complexo apresenta forte emissão com máximo em torno de 640 nm, quando excitado na banda MLCT. O comportamento destes sistemas foi associado à formação de empilhamentos π - π das porções fenílicas que se torna mais significativa a baixas temperaturas ou no estado sólido.

Do ponto de vista estrutural, o ligante BPEB pode ser descrito como uma molécula estilbenóide constituída por três anéis aromáticos de seis membros unidos entre si por duas pontes etilênicas. As insaturações alternadas no ligante permitem um forte acoplamento orbital e conseqüentemente uma ampla deslocalização eletrônica, resultando em uma molécula alongada e planar. Essas características conferem ao composto requisitos ideais para a sua auto-agregação.

O complexo mononuclear de rutênio contendo o ligante BPEB, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$, foi preparado e sua caracterização por espectroscopia de ^1H -RMN revelou diferentes comportamentos em função dos solventes empregados (Figura 70).

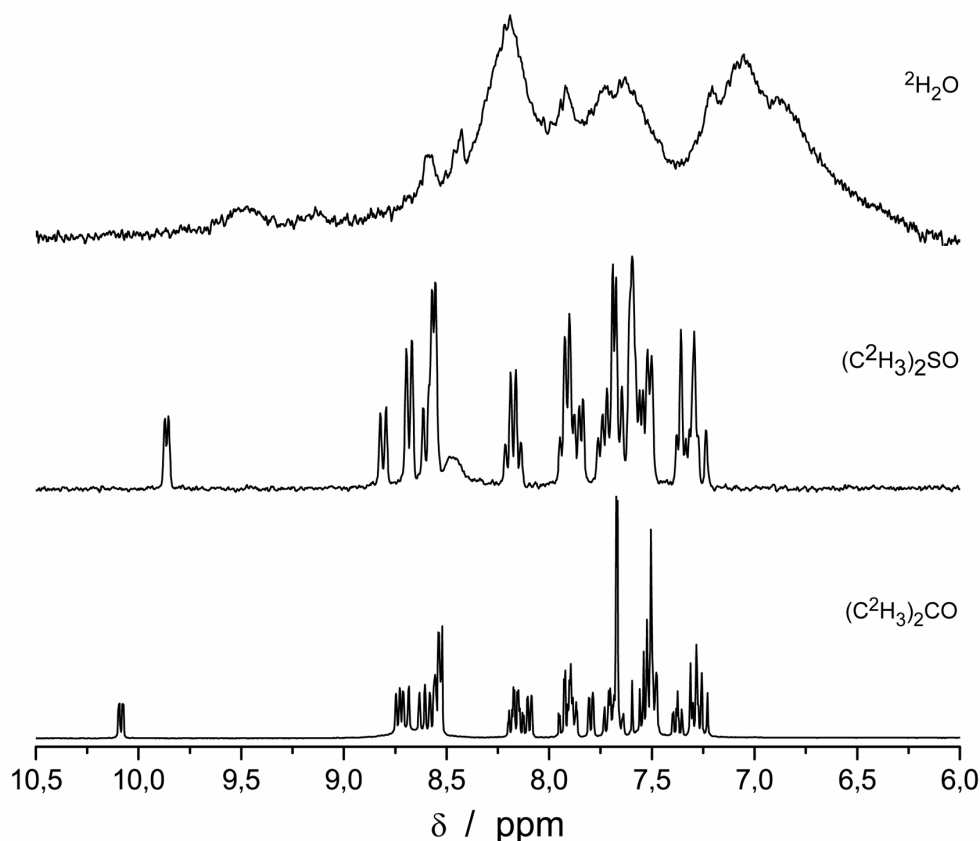


Figura 70: Espectros de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) em diferentes solventes a 25°C : acetona(d_6), dimetilsulfóxido(d_6) e água (nesta ordem, de baixo para cima).

Em $^2\text{H}_2\text{O}$, à temperatura ambiente, o espectro de ^1H -RMN apresentou picos alargados e não resolvidos, contrastando com o espectro ^1H -RMN adquirido para esse mesmo complexo em acetona(d_6) ou dimetilsulfóxido(d_6). Em ^1H -RMN o alargamento dos sinais pode ser causado por diferentes efeitos relacionados às mudanças no tempo de relaxação dos núcleos de hidrogênio, entre eles fenômenos de agregações em solução, movimentos intramoleculares lentos ou paramagnetismo. Nos dois últimos casos a influência do solvente é pouco esperada, principalmente no caso do paramagnetismo que tem efeito limitado às proximidades do centro paramagnético.

Com o intuito de verificar a hipótese de agregação do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ em água foram propostas duas estratégias para desestabilização dos agregados.

A primeira envolveu o acompanhamento do espectro de ^1H -RMN do complexo, em água, a diferentes temperaturas (Figura 71). A 300 K, os sinais relativos aos deslocamentos químicos dos prótons aromáticos no complexo mostram-se alargados, e permanecem nesta condição mesmo em concentrações da ordem de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Contudo, o aumento gradual da temperatura até 325 K exerceu influência na maioria dos sinais do espectro, tornando-os finos e resolvidos. O aumento da temperatura, assim como o efeito de diluição, pode causar a ruptura das estruturas de agregados, causando a resolução dos sinais no espectro.

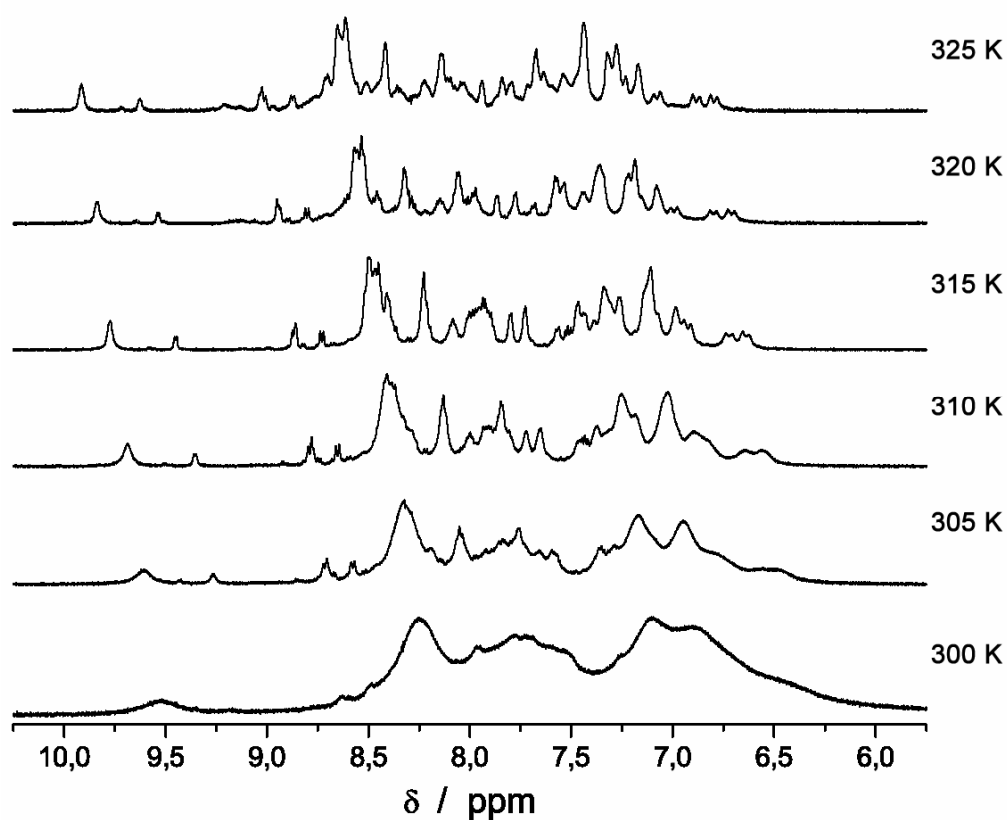


Figura 71: Espectros de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) em $^2\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas.

A segunda estratégia empregada diz respeito à formação de compostos de inclusão com ciclodextrinas. Conforme discutido anteriormente, o ligante BPEB apresenta características apropriadas a formação de associações do tipo hóspede-hospedeiro, e no complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ a porção hidrofóbica deste ligante permanece acessível à inclusão.

A adição de β -CD à solução do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ agregado resulta no afinamento dos picos de ^1H -RMN, como pode ser observado na Figura 72. A resolução dos sinais de hidrogênio pode ser atribuída à quebra da estrutura agregada pela formação de associações mais favoráveis entre o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ e a β -CD.

No complexo mononuclear de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$, a parte estendida do ligante BPEB é conservada, constituído o possível sítio de reconhecimento molecular via empilhamento π e inclusão com β -CD. É interessante mencionar que para o complexo dinuclear, isto é, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}\text{PF}_6$, não foram observados alargamentos dos sinais associados a efeitos de solventes nem à inclusão com a adição de β -CD. Neste caso a presença dos volumosos complexos metálicos coordenados às extremidades do ligante BPEB em ponte impedem sua inclusão com ciclodextrinas.

No item a seguir, serão apresentados os estudos de inclusão do complexo monomérico de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ por espectroscopia UV-visível e ^1H -RMN.

Evidências de auto-associação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ também foram observadas nos processos de formação de filmes finos pela técnica de “*drop-cast*” a partir de soluções 10^{-4} mol dm^{-3} do complexo em água e também serão discutidos.

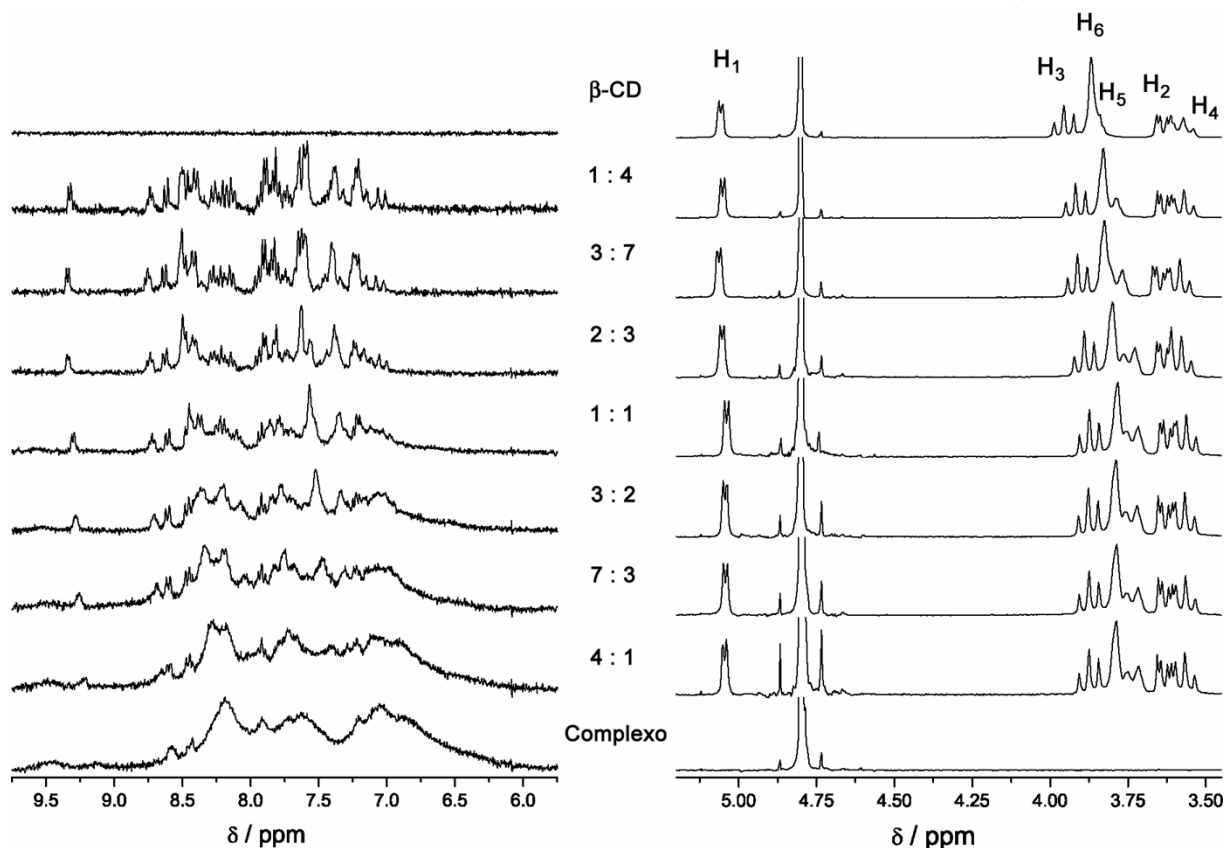


Figura 72: Espectros de ^1H -RMN do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$ em diferentes razões de concentração com $\beta\text{-CD}$, em $^2\text{H}_2\text{O}$ a 25°C .

4.1. Determinação da estequiometria e constante de inclusão do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{Cl}$

A estequiometria do complexo de inclusão $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ com $\beta\text{-CD}$ em solução aquosa foi determinada empregando-se o método da variação contínua (gráfico de Job) – apêndice 3. Conforme descrito anteriormente, neste método a estequiometria do complexo de inclusão é verificada baseando-se nos espectros de ^1H -RMN de soluções contendo as espécies $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ (A) e $\beta\text{-CD}$ (B) no qual a concentração total dessas espécies é mantida constante enquanto a razão entre elas é variada de 0 a 1. Assim, o deslocamento

químico obtido, relativo a concentração do complexo, é plotada em função de r e o máximo valor desse parâmetro ocorre em $r = (n + 1)^{-1}$. Plotando $\Delta\delta$ [β -CD] contra r , fração molar do molar hospedeiro, o ponto de máximo ocorre em $r = 0,5$ indicando estequiometria de inclusão 1:1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ (Figura 73).

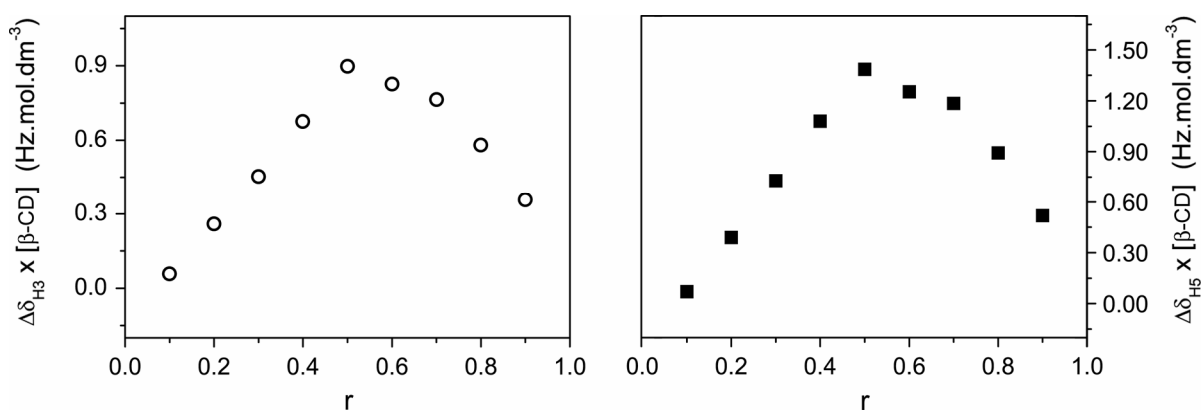


Figura 73: Gráfico do método da variação contínua (Gráfico de Job) para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$. H₃ e H₅ correspondem aos núcleos de hidrogênio internos da β -CD.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ em água exibe bandas de absorção sobrepostas com máximos em 290 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ - transições internas do ligante bpy), 370 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ - transições internas do ligante BPEB) e 440 nm (transferência de carga metal-ligante - MLCT).

Devido à possível presença de agregados em solução, como observado nos estudos de ¹H-RMN do complexo em concentrações entre 10⁻² – 10⁻³ mol dm⁻³, os espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ foram acompanhados durante diluições sucessivas, a partir de soluções 4 x 10⁻⁵ mol dm⁻³. Comportamentos lineares das absorvâncias em função da concentração foram observados para as bandas centradas em 290, 370 e 440 nm, em acordo com a equação de Beer-Lambert. Dessa forma, pôde-se excluir a

formação de agregados nas soluções do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ abaixo da concentração estudada.

A adição de β -CD a solução aquosa do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ conduz a formação do complexo de inclusão $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ e em espectroscopia UV-visível este fenômeno pôde ser caracterizado pelo deslocamento hipsocrômico da transição interna do ligante BPEB ($\pi \rightarrow \pi^*$) de 370 para 363 nm e pelo decréscimo de intensidade em torno de 400 nm (Figura 74).

Nos estudos espectrofotométricos, as naturezas das mudanças espectrais proporcionam evidências importantes sobre o número de processos ou complexos presentes durante a titulação. Os espectros da inclusão mostrados na Figura 74 apresentam quatro pontos isobésticos simultâneos bem definidos que são preservados durante toda a faixa de adição de β -CD. Esta característica é um indicativo da existência de um único processo ou estequiometria de inclusão no sistema, confirmando a inexistência de agregados iniciais na solução titulada.

As constantes de associação (K_a) foram obtidas graficamente através de medidas de absorção UV-visível da titulação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ ($3,1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) com concentrações crescentes de β -CD (variando entre $(0,28 - 2,42) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), em condição de pseudo-primeira ordem com relação ao complexo metálico. Os detalhes do equacionamento e do método empregado estão descritas no apêndice 5.

Na Figura 75 são mostrados os gráficos e seus respectivos ajustes não linear e linear da variação da absorbância em função da concentração de β -CD (a) e o gráfico $x - \text{recíproco}$ (Scatchard) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ com β -CD (b), obtidos em meio aquoso, força iônica 0,1 M NaCl e à temperatura de 25 °C.

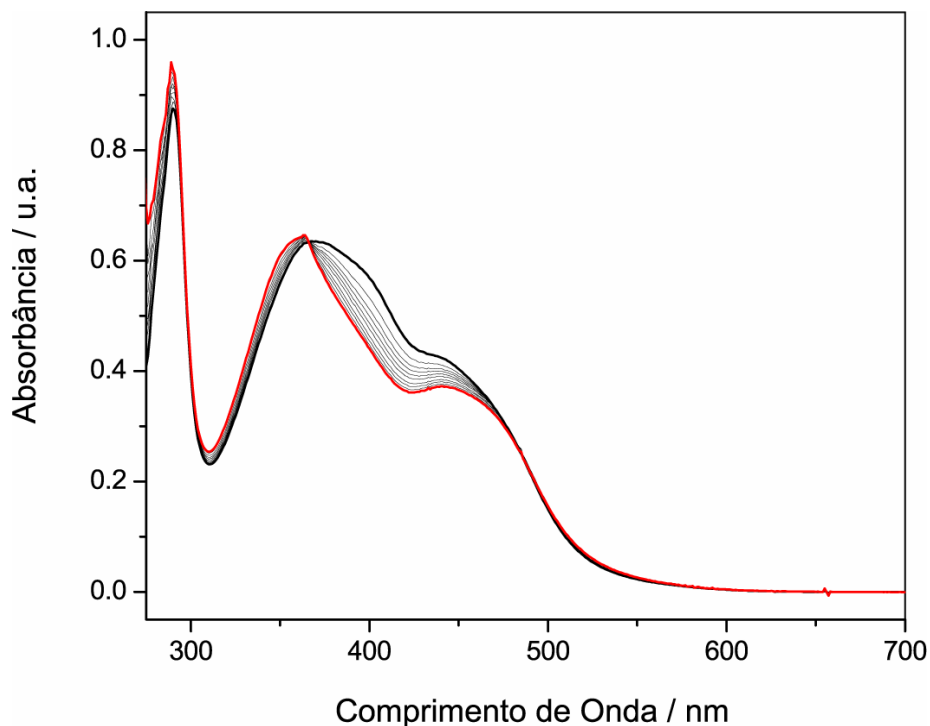


Figura 74: Espectro eletrônico mostrando o efeito da adição de β -CD ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ em meio aquoso, força iônica $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A concentração do complexo foi mantida constante em $3,12 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e a de β -CD variada na faixa de $(0,28 - 2,42) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

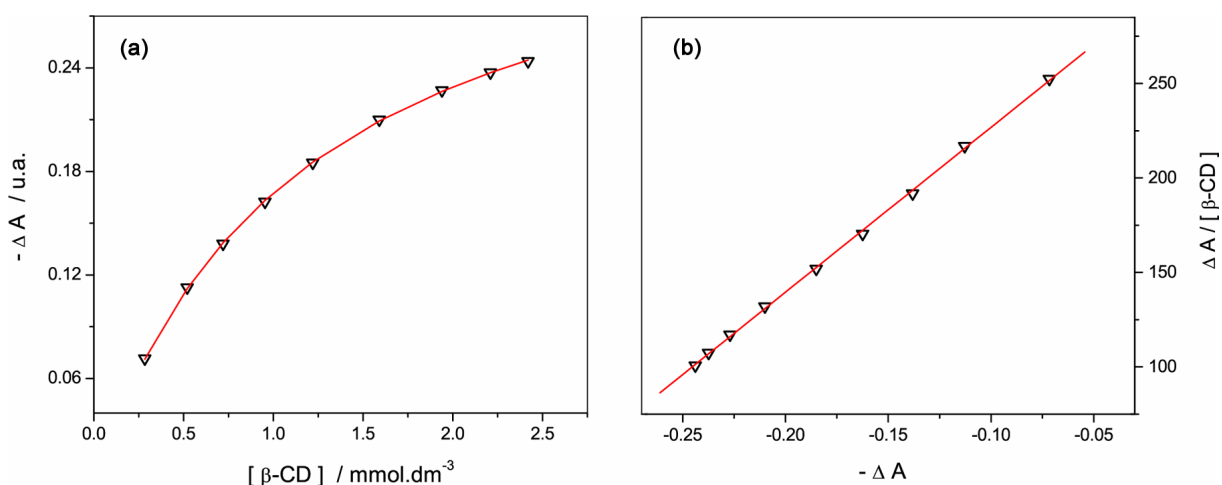


Figura 75: (a) Gráfico da variação da absorbância a 400 nm em função da concentração de β -CD e (b) gráfico x – recíproco (Scatchard) do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ com β -CD em meio aquoso, força iônica $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A concentração do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ foi mantida constante em $3,12 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ e a de β -CD variada na faixa de $(0,28 - 2,42) \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

As constantes de inclusão para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ foram determinadas a partir das variações de absorvância em 400 nm, onde ΔA foi máxima. A adoção desse procedimento visa minimizar o erro presente nas medidas. O ajuste não linear mostrado pela Figura 75(a) foi efetuado de acordo com a Equação 80 descrita no apêndice 5. O valor encontrado para a constante de inclusão foi de $864 \pm 9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$. E, a partir do gráfico $\Delta A / b [\beta\text{-CD}]$ contra $-\Delta A / b$ (onde b é o caminho óptico da cubeta de 1 cm), K_a é determinada pela inclinação da reta, correspondendo a $872 \pm 8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ e $\Delta\varepsilon_{\text{SL}}$ obtida pela extrapolação a diluição infinita correspondeu a $11538 \pm 112 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$.

4.2. Análise estrutural do complexo de inclusão $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ por espectroscopia de RMN

Evidências estruturais relacionadas ao complexo de inclusão $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ podem ser obtidos a partir da análise dos espectros de ^1H -RMN e de seus deslocamentos químicos.

Os espectros de ^1H -RMN da $\beta\text{-CD}$ durante o processo de inclusão, apresentaram comportamento bem definido, no qual os sinais relativos aos núcleos internos H_3 e H_5 sofreram deslocamentos químicos para campo alto, devido às mudanças de ambiente químico no interior da espécie hospedeira, ocasionado pela inclusão. A extensão dessas mudanças depende das características do hóspede incluído pelo hospedeiro. No caso do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$, a inclusão resulta nos deslocamentos para campo alto dos prótons H_3 e H_5 da $\beta\text{-CD}$ (Figura 72). Conforme discutido anteriormente, os deslocamentos químicos

sofridos pelos núcleos internos da β -CD apresentam as mesmas características relacionadas às correntes de anel (blindagem) causadas pelos derivados de BPEB sobre os prótons da cavidade da β -CD.

De modo a obter uma análise estrutural mais detalhada, o complexo de inclusão $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ foi investigado pela técnica bidimensional *Nuclear Overhauser Enhancement* (NOESY).

O efeito *Nuclear Overhauser Enhancement* (NOE) é de grande importância ao estudo conformacional de macromoléculas biológicas e complexas e constitui uma ferramenta indispensável à caracterização de associações supramoleculares em solução. Esse efeito consiste em uma manifestação da relaxação cruzada entre dois spins nucleares, não equivalentes, através do espaço e que se localizam suficientemente próximos um do outro, tipicamente inferiores a 5 Å. Em outras palavras, esse efeito acarreta em uma transferência de magnetização entre núcleos adjacentes, similarmente ao experimento de ^1H - ^1H COSY, porém sem a necessidade de ligações químicas entre os núcleos.

Assim quando um núcleo de hidrogênio do hóspede permanece próximo, tempo suficiente, de um núcleo da molécula hospedeira, pode ocorrer transferência de parte da magnetização de um núcleo para o outro por meio da relaxação cruzada. Essa transferência de magnetização pode ser medida pelo espectro de correlação NOESY e com isso pode-se determinar a posição relativa entre estes núcleos.

A Figura 76 mostra o mapa parcial de correlações NOESY do complexo de inclusão $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$. O espectro NOESY do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ apresenta acoplamentos entre os núcleos H_3 e H_5 localizados no interior da cavidade da β -CD com os hidrogênio α , α^* , β , β^* , γ , γ^* , ω_1 , ω_1^* e ω_2 , ω_2^* do ligante BPEB.

A correlação entre esses núcleos sugere que a porção do ligante BPEB no complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ encontra-se incluída na cavidade da molécula de β -CD, uma vez que somente correlações NOE entre esse núcleos puderam ser observadas. Curiosamente, o espectro bidimensional mostra que praticamente toda a extensão do ligante BPEB acopla com os núcleos internos da β -CD, sendo mais intensificada a porção central do ligante. Este comportamento sugere uma maior estabilização da inclusão pela porção fenólica do ligante, em acordo com o caráter mais hidrofílico do grupo piridínico livre.

Embora os experimentos NOESY apresentem dados importantes sobre a conformação estrutural do complexo de inclusão, não foram observadas evidências relacionadas à por qual porção da β -CD (H_3 ou H_5 , isto é, maior ou menor diâmetro) ocorre preferencialmente à interação com o complexo monomérico.

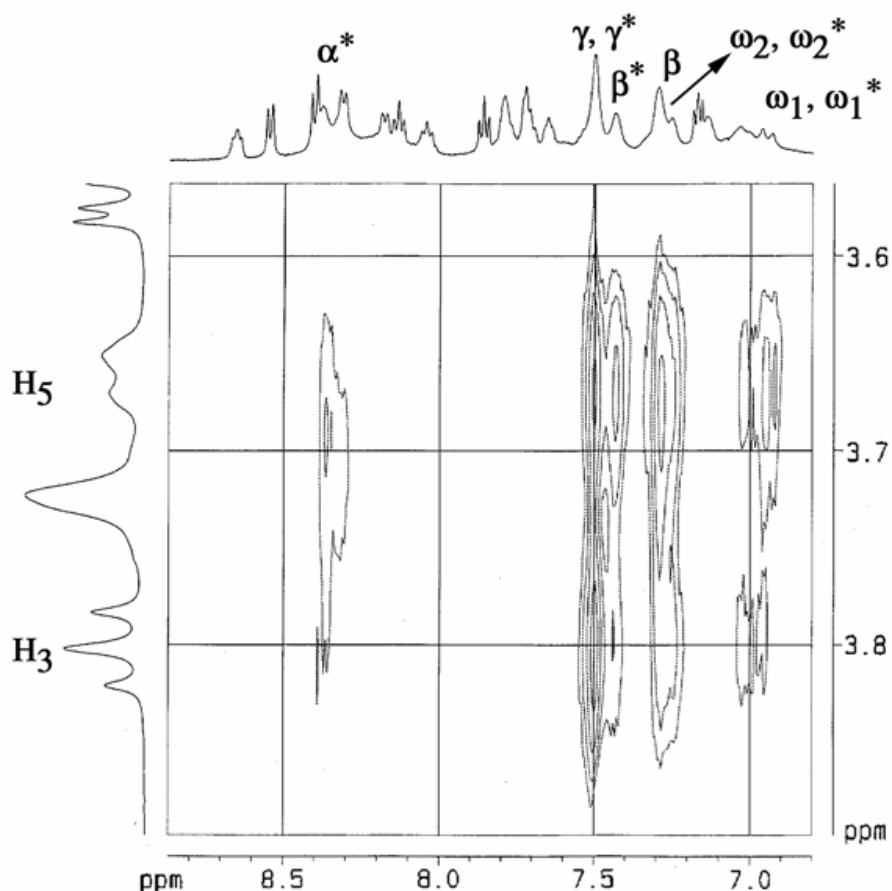


Figura 76: Correlação NOESY do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]^+$ a 25 °C em $^2\text{H}_2\text{O}$.

4.3. Estudo da agregação versus inclusão em filmes por AFM

Filmes finos dos complexos mononuclear e dinuclear, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$, do composto de inclusão e da β -CD foram obtidos pelo método de *dip-coating* a partir de soluções 10^{-4} mol dm^{-3} sobre substratos de mica, e analisados por microscopia de força atômica AFM, operando em modo de contato intermitente (MAC-mode).

A imagem topográfica do filme do complexo mononuclear apresentou composições regulares constituídas por estruturas com formato discóide, com altura média de 100 nm e diâmetro ao redor de 1 μm (Figura 77-A).

Com respeito ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$, a habilidade de formar agregados em solução parece ser o aspecto crucial do processo de formação de filmes. A presença dos domínios colunares pode estar associada aos processos de auto-agregação em solução através de interações das porções aromáticas do ligante BPEB no complexo.

Nos estudos de ^1H -RMN e UV-visível, o processo de agregação do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ pode ser revertido pela adição β -CDs. De modo a verificar esse comportamento, filmes finos da solução do complexo na presença de 1 equivalente de β -CD, foram preparados e analisados nas mesmas condições experimentais descritas acima (Figura 78). As imagens reveladas por estes filmes mostram domínios discrepantes quando comparados às estruturas presentes no filme do complexo mononuclear livre $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ depositados sobre mica.

No filme obtido a partir da mistura do complexo com β -CD pôde-se observar o completo recobrimento da superfície de mica por pequenas estruturas granulares em contraste aos grandes platôs observados na Figura 77, evidenciando o papel do ligante BPEB nos processos de reconhecimento molecular que resultam na inclusão ou agregação.

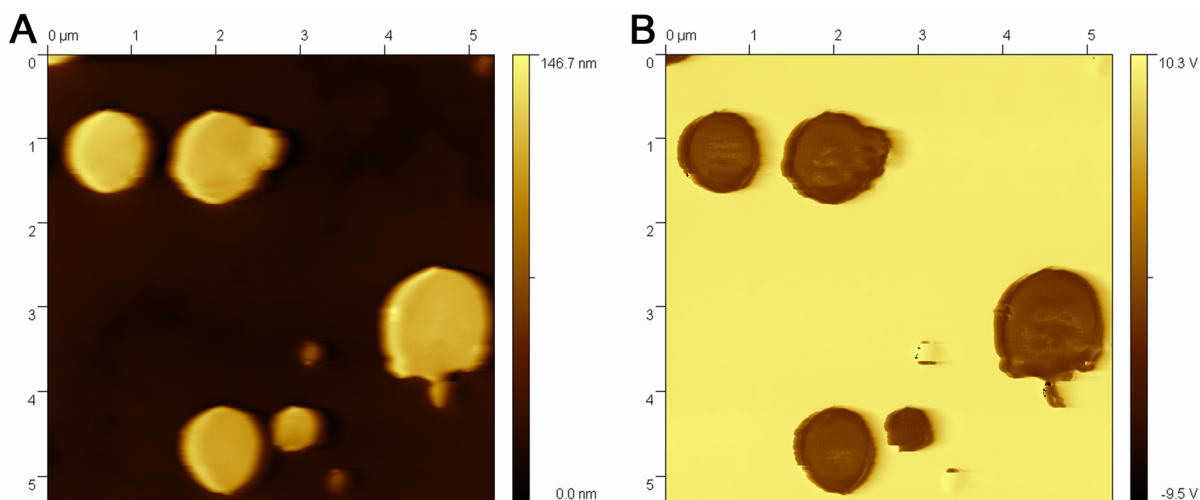


Figura 77: Imagens AFM do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$. Topografia (a) e fase (b).

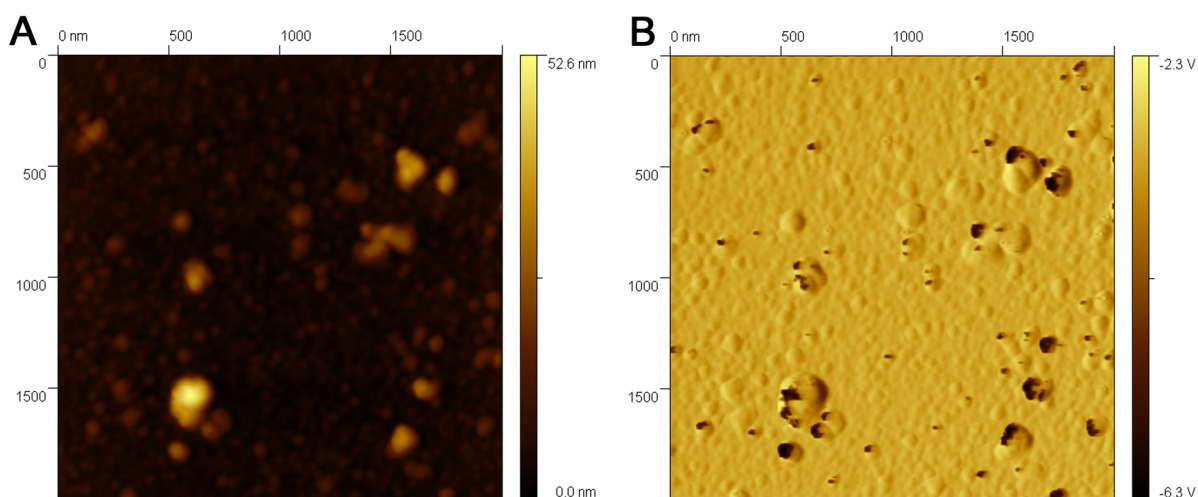


Figura 78: Imagens AFM do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB}.\beta\text{-CD})]\text{PF}_6$. Topografia (a) e fase (b).

Nos filmes finos obtidos para o complexo dinuclear, no entanto, o padrão discóide não foi observado (Figura 79). Os domínios estruturais observado em toda extensão do filme apresentam formatos de calotas com altura média de 30 nm e diâmetro em torno de décimos de microm. Este padrão, com tamanhos bem inferiores as estruturas colunares presentes nos filmes do complexo mononuclear pode estar associado à presença do segundo complexo

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ coordenado ao ligante BPEB, reduzindo a possibilidade de empilhamento π - π devido ao surgimento de um impedimento estérico.

As estruturas presentes nos filmes obtidos pelo processo *dip-coating* do complexo dinuclear $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$ sobre mica é atribuído à dinâmica de evaporação do solvente, que leva a formação do padrão de gotas observado.²⁹⁰

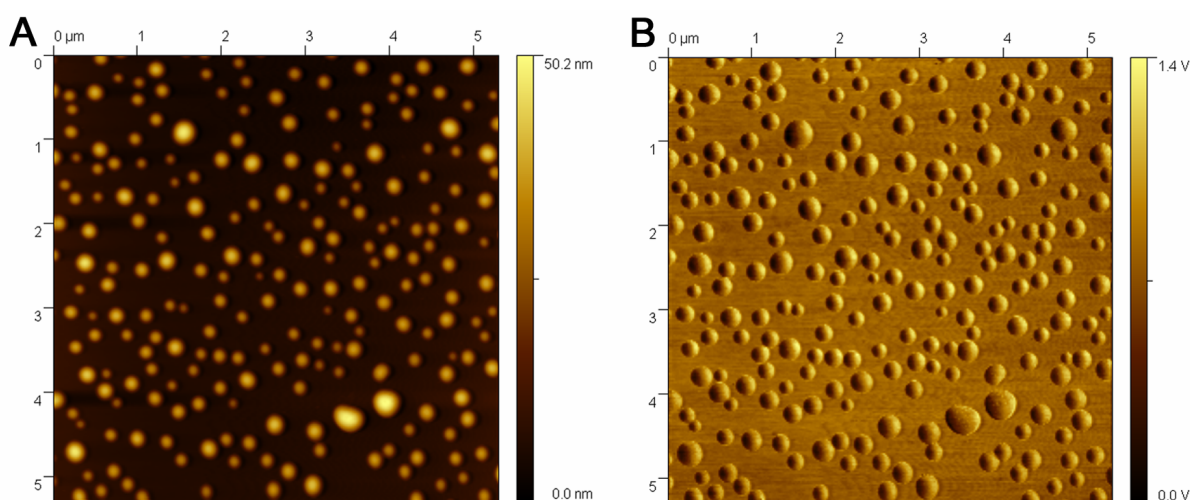


Figura 79: Imagens AFM do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}(\text{PF}_6)_2$. Topografia (a) e fase (b).

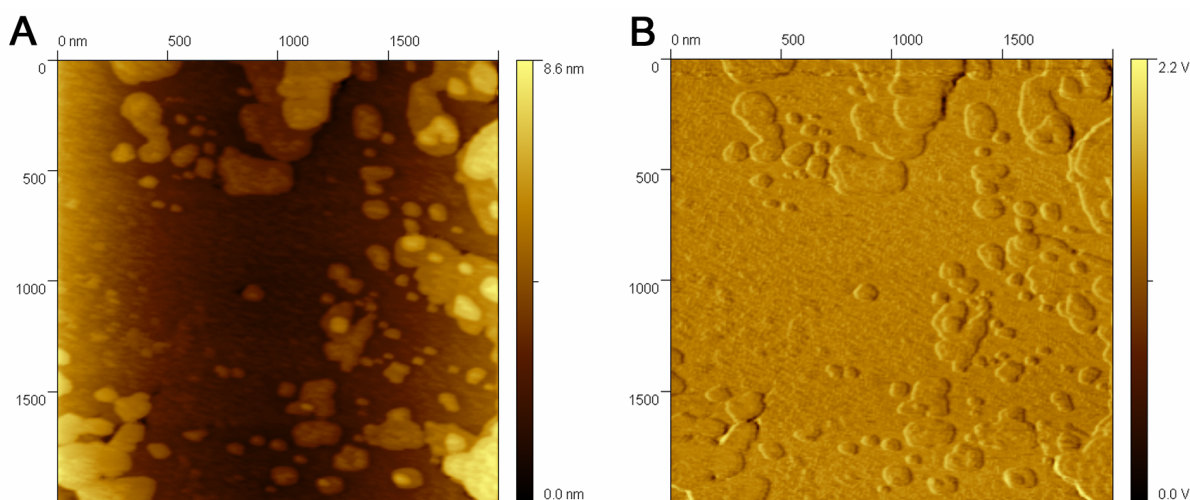


Figura 80: Imagens AFM da β -CD. Topografia (a) e fase (b).

VII. Considerações Finais

Nesta Tese foram focalizados três sistemas coordenativos supramoleculares, construídos a partir do ligante de ponte conjugado, BPEB, envolvendo complexos metálicos e ciclodextrinas, os quais foram preparados e caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

Expandindo a química dos clusters trinucleares de rutênio, dois novos complexos foram sintetizados e investigados. Os experimentos de dissociação induzida por colisões em ESI-MS revelaram padrões característicos de fragmentação, os quais forneceram importantes pistas para o diagnóstico estrutural das espécies com base nas características separações de picos e etapas de perda dos ligantes. De fato, esta técnica mostrou-se como uma importante ferramenta, não só a caracterização estrutural, como também à determinação da energia de ligação cluster-ligantes quando correlacionada às características doadoras/aceitadoras dos ligantes, através dos potenciais de oxi-redução dos complexos. Do ponto de vista eletrônico, eletroquímico e espectroeletroquímico, os dois novos clusters apresentaram comportamentos similares, respeitando as estequiometrias e unidades nos complexos. Um destaque foi a utilização do cluster monomérico como espécie electrocromofórica na preparação de células electrocrômicas. Neste aspecto, foram avaliadas as características ópticas de absorção/transmissão, cronoamperométricas e eletroquímicas dos dispositivos. A partir da comparação com os processos espectroeletroquímicos do complexo monomérico em solução, o processo electrocrômico do dispositivo foi atribuído à ação redox da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^{0/+}$. Além disso, o sistema apresentou respostas rápidas, na ordem de milisegundos e boa reversibilidade eletroquímica nos 100 ciclos estudados. As variações máximas de coloração

ocorreram na região das transições IC do complexo, em 692 e 920 nm, correspondendo aos valores de eficiência de coloração de 40 e 150 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, respectivamente para estes comprimentos de onda.

Outro tópico da Tese foi a caracterização estrutural, espectroscópica e eletroquímica de três novos complexos polipiridínicos de rutênio, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$, $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$ e $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpv})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}$. Estes complexos foram empregados na sensibilização de células fotoeletroquímicas de TiO_2 nanocristalino. As eficiências dos dispositivos foram comparadas e discutidas em função do tipo de ligação entre o corante e o óxido semiconductor. O complexo dimérico carboxilado $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpv})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}$ apresentou a melhor eficiência de fotoconversão, seguido pelo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]\text{PF}_6$ e o dinuclear $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}(\text{PF}_6)_2$. Os dispositivos sensibilizados pelo complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpv})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}$ revelaram excelentes resultados, chegando a valores de eficiência monocromática acima de 80% na região de 450-500 nm, potencial de circuito aberto de 0,64 V, e corrente máxima de 3,1 mA. A eficiência total de conversão chegou a 2,2 % que foi comparável a eficiência de 2,7 % obtida no dispositivo controle sensibilizado pelo ligante N3, montado sob as mesmas condições. Os espectros de ação dos dispositivos sensibilizados pelo complexo mononuclear ajudaram no entendimento do papel fotoinjetor de elétrons do ligante BPEB no complexo, bem como a deslocalização eletrônica dos níveis MLCTs. Pelos espectros de ação destes complexos, dois níveis MLCTs fotoinjetores puderam ser distinguidos, o mais energético foi atribuído à transferência de carga $d\pi \rightarrow p\pi^*$ do rutênio para o BPEB e o segundo à MLCT $d\pi \rightarrow p\pi^*$ para os ligantes bipyridínicos. Nos dispositivos sensibilizados pelo complexo mononuclear, embora a ligação do corante ao TiO_2 ocorra através do ligante BPEB, uma parcela apreciável da excitação do nível MLCT ($d\pi \rightarrow p\pi^*$) do metal para o ligante bipyridínico é convertida em fotocorrente, sugerindo uma comunicação eletrônica entre estes níveis.

As características fotofísicas e espectroeletroquímicas do BPEB no complexo $\text{Na}_6\{[\text{Ru}(\text{dcpv})_2\text{Cl}]_2\text{BPEB}\}$, permitiram a exploração tanto de seu comportamento fotoativo quanto electrocrômico. Alguns filmes nanocristalinos modificados com este complexo foram submetidos a ciclos electroquímicos de potenciais entre 0 e -1 V, sendo observado fluxos mínimo de corrente catódica a partir de -0,5 V, e atingindo cerca de 0,33 mA no potencial de reversão em -1,03 V. O aumento na corrente catódica foi acompanhado por uma drástica mudança na coloração do filme, que correspondeu a uma variação da transmitância total de 42% em 633 nm. A inversão do potencial resultou na reversão das características crômicas e essas respostas mantiveram-se totalmente reversíveis entre ciclos estudados.

Finalmente, também foram apresentados trabalhos envolvendo as interações do tipo hóspede-hospedeiro a partir de complexos metálicos e outros derivados do ligante BPEB com a β -CD. Os derivados protonado e metilado do ligante BPEB apresentaram estequiometria de inclusão 1:1 com a ciclodextrina e constantes de inclusão ao redor de $500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, condizente com a tendência de aumento da constante observada na série de complexos de inclusão com ligantes N-heterocíclicos e β -CD. A formação de rotaxanos pelo método da automontagem coordenativa foi testada para o complexo dinuclear de ferro $\{[\text{Fe}(\text{CN})_5]_2\text{BPEB}\}^{6-}$, e caracterizada por espectroscopia eletrônica e ^1H -RMN. As constantes de inclusão obtidas para o rotaxano foram de 426 e $452 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, respectivamente para as medidas determinadas por espectroscopia eletrônica e ^1H -RMN.

O complexo mononuclear $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{BPEB}]^+$ apresentou agregação espontânea em água, atribuída a interações do tipo empilhamento π - π , a partir do estudo de ^1H -RMN do complexo em diferentes solventes ou em $^2\text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas. A adição de β -CD ao complexo agregado conduziu ao rompimento dos empilhamentos pela formação de uma interação mais estável entre o complexo mononuclear e a ciclodextrina. Este comportamento foi caracterizado por ^1H -RMN, espectroscopia UV-visível e pelo estudo do processo de

formação de filmes em microscopia AFM. A constante de inclusão medida por espectroscopia eletrônica foi a mais alta entre os sistemas estudados e correspondeu a $872 \pm 8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$.

Os estudos descritos nesta Tese seguiram uma abordagem tipicamente *bottom-up*, onde os componentes moleculares foram sintetizados individualmente, e a montagem, conduzida de forma progressiva, levou a estruturas supramoleculares que foram aproveitadas em dispositivos nanotecnológicos fotoeletroquímicos e eletrocromáticos bastante promissores.

VIII. Referências

- ¹ Toma, H. E.; *O mundo nanométrico: a dimensão do novo século*; Ed. Oficina de textos, São Paulo, **2004**.
- ² Whitesides, G. M.; *Small*, **2005**, *1*, 172-179.
- ³ Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706-8715.
- ⁴ Heinzl, T.; *Mesoscopic Electronics in Solid State Nanostructures*, Ed. Wiley-VCH GmbH&Co.KGAA, Weinheim, **2003**.
- ⁵ Yoffe, A. D.; *Advances in Physics*, **2001**, *50*, 1-208.
- ⁶ Zanchet, D.; Medeiros-Ribeiro, G.; Ugarte, D.; *Phys. Stat. Sol.*, **2002**, *232*, 24-31.
- ⁷ Lee, D.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E.; *Nano Letters*, **2006**, *6*, 2305-2312.
- ⁸ Bravo, J.; Zhai, L.; Wu, Z.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.; *Langmuir*, **2007**, acessado em 26/05/2007 no endereço: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/la070159q.
- ⁹ Zhai, L.; Berg, M. C.; Cebeci, F. C.; Kim, Y.; Milwid, J. M.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E.; *Nano Letters*, **2006**, *6*, 1213-1217.
- ¹⁰ Hikita, M.; Tanaka, K.; Nakamura, T.; Kajiyama, T.; Takahara, A.; *Langmuir*, **2005**, *21*, 7299-7302.
- ¹¹ Kommireddy, D. S.; Patel, A. A.; Shutava, T. G.; Mills, D. K.; Lvov, Y. M.; *J. Nanosci. Nanotech.*, **2005**, *5*, 1081-1087.
- ¹² http://www.chemie.uni-hamburg.de/pc/weller/index_e.html acessado em 29/05/2007.
- ¹³ Lehn, J.-M.; *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **1988**, *27*, 89-112.
- ¹⁴ Lehn, J.-M.; *Supramolecular Chemistry, Scope and Perspectives*; Ed. VCH, Weinheim, **1995**.
- ¹⁵ Toma, H. E.; Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 176-181.
- ¹⁶ Toma, H. E.; Santos, P. S.; Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3850-3853.
- ¹⁷ Toma, H. E.; Auburn P. R.; Dodsworth, E. S.; Golovin, M. N.; Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 4257-4263.
- ¹⁸ Toma, H. E.; Sernaglia, R. L.; *Talanta*, **1993**, *40*, 515-520.
- ¹⁹ Camera, S.G.; Toma, H. E.; *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2002**, *151*, 57-65.
- ²⁰ Toma, H. E.; Araki, K.; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *196*, 307-329.
- ²¹ Das, A.; Maher, J. P.; McCleverty, J. A.; Badiola, J. A. N.; Ward, M. D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 681-686.
- ²² Amoroso, A. J.; Cargill-Thompson, A. M. W.; Maher, J. P.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4828-4835.
- ²³ Ward, M.; *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 121-134.
- ²⁴ Legnani, C.; Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares, **2006**, Dissertação (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2006**.
- ²⁵ Heck, R. F.; *Org. React.*, **1981**, *27*, 345.

- ²⁶ Alexiou, A. D. P., Síntese, caracterização e reatividade de clusters trigonais de acetato de rutênio, **1993**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1993**.
- ²⁷ Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 2371.
- ²⁸ Mond, A. W. J.; *J. Chem. Soc.*, **1930**, 1247.
- ²⁹ Cotton, F. A.; Norman, J. G.; Spencer, A.; Wilkinson, G.; *Chem. Comm.*, **1971**, 967.
- ³⁰ Cotton, F. A.; Norma, J. G.; *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, *6*, 411.
- ³¹ Legzdins, P.; Mitchell, R. W.; Rempel, G. L.; Ruddick, J. D.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 3322.
- ³² Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *187*, 219-221.
- ³³ Nikolaou, S.; Desenvolvimento de sistemas polinucleares baseados em clusters trinucleares e complexos poliimínicos de rutênio: unidades de montagem em química supramolecular, **2002**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2002**.
- ³⁴ Sasaki, Y.; Tokiwa, A.; Ito, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6341.
- ³⁵ Sasaki, Y.; Yoshida, Y.; Ohto, A.; Tokiwa, A.; Ito, T.; Kobayashi, H.; Uryû, N.; Mogi, I.; *Chem. Lett.*, **1993**, 69.
- ³⁶ Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Tokiwa-Yamamoto, A.; Ito, T.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *212*, 175.
- ³⁷ Ohto, A.; Sasaki, Y.; Ito, T.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1245.
- ³⁸ Kobayashi, H.; Uryû, N.; Mogi, I.; Miyamoto, R.; Ohba, Y.; Iwaizumi, M.; Sasaki, Y.; Ohto, A.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68*, 2551.
- ³⁹ Kobayashi, H.; Uryû, N.; Mogi, I.; Miyamoto, R.; Ohba, Y.; Iwaizumi, M.; Sasaki, Y.; Ohto, A.; Suwabe, M.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, *69*, 3163.
- ⁴⁰ Velayutham, M.; Gopinath, C. S.; Subramanian, S.; *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *249*, 71.
- ⁴¹ Abe, M.; Tanaka, M.; Umakoshi, K.; Sasaki, Y.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4146.
- ⁴² Robin, M. B.; Day, P.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247.
- ⁴³ Toma, H. E.; Cunha, C. J.; *Can. J. Chem.*, **1989**, *67*, 1632.
- ⁴⁴ Toma, H. E.; Cunha, C. J.; Cipriano, C.; *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *154*, 63.
- ⁴⁵ Toma, H. E.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *263*, 313.
- ⁴⁶ Furtado, L. F. O.; Alexiou, A. D. P.; Gonçalves, L.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3143-3146.
- ⁴⁷ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*, 975.
- ⁴⁸ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1995**, *6*, 267.
- ⁴⁹ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; *J. Chem. Research (S)*, **1995**, 134.
- ⁵⁰ Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E.; *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3342.
- ⁵¹ Cunha, C. J.; Correlações espectroscópicas e eletroquímicas em clusters trigonais de rutênio com ligantes n-heterocíclicos, **1989**, Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1989**.
- ⁵² Cipriano, C.; Estudo Espectroscópico e Eletroquímico de Clusters Polinucleares de Acetato de Rutênio, **1989**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1989**.

- ⁵³ Dovidauskas, S.; Química Supramolecular de Porfirino-Clusters, **2001**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2001**.
- ⁵⁴ Formiga A. L. B.; Estudo teórico e experimental de estruturas supramoleculares obtidas com clusters trinucleares de rutênio e porfirinas, **2005**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2005**.
- ⁵⁵ Toma, H. E.; Santos, P. S.; Cipriano, C.; *Spec. Lett.*, **1988**, *21*, 909.
- ⁵⁶ Toma, H. E.; Matsumoto, F. M.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *346*, 261.
- ⁵⁷ Toma, H. E.; Olive, M. A. L.; *Polyhedron*, 1994, *13*, 2647.
- ⁵⁸ Nikolaou, S.; Toma, H. E.; *Polyhedron*, **2001**, *20*, 253-259.
- ⁵⁹ Nikolaou, S.; Toma, H. E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, *2*, 352-359.
- ⁶⁰ Matsumoto, F. A.; Eletrodos quimicamente modificados com filmes de pentacianoferratos, **1995**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1995**.
- ⁶¹ Araújo Jr., J.; Nikolaou, S.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *Monatsh Chem.*, **1997**, *128*, 759.
- ⁶² Winnischofer, H.; Otake, V. Y.; Dovidauskas, S.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*, 3711-3718.
- ⁶³ Mayer, I.; Nunes, G. S.; Toma, H. E.; Araki, K.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 850-856.
- ⁶⁴ Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *305*, 206.
- ⁶⁵ Dovidauskas, S.; Araki, K.; Toma, H. E.; *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, *4*, 727.
- ⁶⁶ Araki, K.; Dovidauskas, S.; Winnischofer, H.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *498*, 152.
- ⁶⁷ Nunes, G. S.; Catálise oxidativa de clusters de rutênio e porfirinas supramoleculares, **2005**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2005**.
- ⁶⁸ Nunes, G. S.; Alexiou, A. D. P.; Araki, K.; Formiga, A. L. B.; Rocha, R. C.; Toma, H. E.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1487-1495
- ⁶⁹ Yu, H. Z.; Baskin, J. S.; Steiger, B.; Anson, F. C.; Zewail, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 484.
- ⁷⁰ Yu, H. Z.; Baskin, J. S.; Steiger, B.; Wan, C. Z.; Anson, F. C.; Zewail, A. H.; *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *293*, 1.
- ⁷¹ Steiger, B.; Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4138.
- ⁷² Shi, C. N.; Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4554.
- ⁷³ Song, E. H.; Shi, C. N.; Anson, F. C.; *Langmuir*, **1998**, *14*, 4315.
- ⁷⁴ Gerli, A.; Reedijk, J.; Lakin, M. T.; Spek, A. L.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1836.
- ⁷⁵ Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240-2249.
- ⁷⁶ Mack, L. L.; Kralik, P.; Rheude, A.; Dole, M.; *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, 4977-4986.
- ⁷⁷ Clegg, G. A.; Dole, M.; *Biopolymers* **1971**, *10*, 821-826.
- ⁷⁸ Gieniec, J.; Mack, L. L.; Nakamae, K.; Gupta, C.; Kumar, V.; Dole, M.; *Biormd. Mass Spectrom.* **1984**, *11*, 259-268.
- ⁷⁹ Yamashita, M.; Fenn, J. B.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451-4459.
- ⁸⁰ Smith, R. D.; Loo, J. A.; Edmonds, C. G.; Barinaga, C. J.; Udseth, H. R.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 882-899.
- ⁸¹ Zeieny, J.; *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 1-6.

- ⁸² Muller, E. W.; *Phys. Rev.* **1958**, *102*, 618-624.
- ⁸³ Krohn, V. E.; *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 1144-1146.
- ⁸⁴ Krohn, V. E.; Rlngo, G. R.; *Appl. Phys. Lett.* **1975**, *27*, 479-481.
- ⁸⁵ Hager, D. B.; Dovichi, N. J.; Klassen, J.; Kebarle, P.; *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 3944-3947.
- ⁸⁶ Stewart I. I.; *Spectrochim. Acta B*, **1999**, *54*, 1649-1695
- ⁸⁷ Iribarne, J. V.; Thomson, B. A.; *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287-2294.
- ⁸⁸ Thomson, B. A.; Iribarne, J. V.; *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 4451-4463.
- ⁸⁹ Oshovsky, G. V.; Verboom, W.; Fokkens, R. H.; Reinhoudt, D. N.; *Chem. Eur. J*, **2004**, *10*, 2739-2748.
- ⁹⁰ Guernelli, S.; Lagana, M. F.; Mezzina, E.; Ferroni, F.; Siani, G.; Spinelli, D.; *Chem. Eur. J.*, **2003**, *24*, 4765-4776.
- ⁹¹ Sherman, C. L.; Brodbelt, J. S.; *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, *16*, 1162-1171.
- ⁹² Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M.; *Science*, **1989**, *64*, 246.
- ⁹³ Fenn, J. B.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *42*, 3871.
- ⁹⁴ Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M.; *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37.
- ⁹⁵ Hummelen, J. C.; vanDongen, J. L. J.; Meijer, E. W.; *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1489-1493.
- ⁹⁶ Schwartz, B. L.; Rockwood, A. L.; Smith, R. D.; Tomalia, D. A.; Spindler, R.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, *9*, 1552-1555.
- ⁹⁷ Kriesel, J. W.; Konig, S.; Freitas, M. A.; Marshall, A. G.; Leary, J. A.; Tilley, T. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 12207-12215.
- ⁹⁸ Colton, R.; Dagostino, A.; Traeger, J. C. *Mass Spectrom. Rev.*, **1995**, *14*, 79.
- ⁹⁹ Colton, R.; Traeger, J. C. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, *201*, 153.
- ¹⁰⁰ Tomazela, D. M.; Gozzo F, C.; Mayer, I.; Engelmann, R. M.; Araki, K.; Toma, H. E.; Eberlin, M. N.; *J. Mass Spectrom.*, **2004**, *10*, 1161-1167.
- ¹⁰¹ Bakhtiar, R.; Hop, C. E. C. A.; *J. Phys. Org. Chem.*, **1999**, *12*, 511-527.
- ¹⁰² Henderson, W.; Nicholson, B. K.; McCaffrey, L. J.; *Polyhedron*, **1998**, *17*, 4291-4313.
- ¹⁰³ Smith, G.; Pedersen, S. F.; Leary, J. A.; *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 2152-2154.
- ¹⁰⁴ Volland, M. A. O.; Adlhart, C.; Kiener, C. A.; Chen, P.; Hofmann, P.; *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 4621-4632.
- ¹⁰⁵ Toma, H. E.; Nikolaou, S.; Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; *Polyhedron*, **2005**, *24*, 731-738.
- ¹⁰⁶ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Dovidauskas, S.; Eberlin, M.N.; Tomazela, D. M.; *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 2891-2899.
- ¹⁰⁷ Eberlin, M. N.; Tomazela, D. M.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Formiga, A. L. B.; Toma, H. E.; Nikolaou, S.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 3245-3250.
- ¹⁰⁸ Ma, S.; Wong, P.; Yang S. S.; Cooks, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6010-6019.
- ¹⁰⁹ Strobel, F.; Ridge, D. P.; *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 891.
- ¹¹⁰ Cooks, R. G.; Wong, P. S. H.; *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 379-386.
- ¹¹¹ McLuckey, S. A.; Cameron, D.; Cooks, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1313.
- ¹¹² Majumdar, T. K.; Clairet, F.; Tabet, J-P.; Cooks, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2897-2903.
- ¹¹³ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *11*, 3010-3017.
- ¹¹⁴ Richert, S. A.; Tsang, P. K. S.; Sawyer, D. T.; *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2471-2475.

- ¹¹⁵ Richert, S. A.; Tsang, P. K. S.; Sawyer, D. T.; *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1814-1818.
- ¹¹⁶ Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts, J. L. Jr.; *Electrochemistry for Chemists*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, **1995**.
- ¹¹⁷ Walsh, J. L.; Baumann, J. A.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2145-2151.
- ¹¹⁸ Sasaki, Y.; Tokiwa, A.; Ito, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6341.
- ¹¹⁹ Abe, M.; Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 1411-1414.
- ¹²⁰ Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamaguchi, T.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 1585-1590.
- ¹²¹ Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Tokiwa, A.; Yamaguchi, T.; Ito, T.; *Inorg. Chim. Acta.*, **1993**, *212*, 175.
- ¹²² Powell, G.; Richens, D. T.; Powell, A. K.; *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *213*, 147.
- ¹²³ Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S.; *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, *37*, 322.
- ¹²⁴ Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *J. Chem. Research (S)*, **1997**, 338
- ¹²⁵ Bertini, I.; Luchinat, C.; *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *150*, 1.
- ¹²⁶ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of organic compounds*, Ed. John Wiley & Sons, inc., New York, **1991**, p.221
- ¹²⁷ Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *187*, 219-221.
- ¹²⁸ Rocha, R. C.; Toma, H. E; *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 624.
- ¹²⁹ Bates, W. D.; Chen, P.; Bignozzi, C. A.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 6215.
- ¹³⁰ Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2472.
- ¹³¹ Wilson, T.; Bondurant, R. F.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 2285.
- ¹³² Platt, J. R., *J. Chem. Phys.*, **1961**, *34*, 862.
- ¹³³ Deb, S. K. *Appl. Opt., Suppl.* **1969**, *3*, 192-195.
- ¹³⁴ Deb, S. K. *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 801.
- ¹³⁵ Svenssom, J. S. E. M.; Granqvist, C. G.; *Appl. Opt.*, **1987**, *26*, 1554.
- ¹³⁶ Lampert, C. M.; *Sol. Energy. Mat.*, **1984**, *11*, 1.
- ¹³⁷ Granqvist, C. G.; *Solid State Ionics*, **1992**, *53-6*, 479-489.
- ¹³⁸ Granqvist, C. G.; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2000**, *60*, 201-262.
- ¹³⁹ Gazotti Jr, W.A.; Jannini, M. J. D. M.; Torresi, S. I. C.; De Paoli, M. A.; *J. Electro. Chem.*, **1997**, *440*, 193-199.
- ¹⁴⁰ Aegerter, M. A.; Avellaneda, C. O.; Pawlicka, A.; Atik, M.; *J. Sol-Gel Sci and Technology*, **1997**, *8*, 689-696.
- ¹⁴¹ Bonhôte, P.; Gogniat, E.; Campus, F.; Walder, L.; Grätzel, M.; *Displays*, **1999**, *20*, 137-144.
- ¹⁴² Campus, F.; Bonhôte, P.; Grätzel, M.; Heinen, S.; Walder, L.; *Solar Energy Materials Solar Cells*, **1999**, *56*, 281-297.
- ¹⁴³ Argazzi, R.; Iha, N.Y.M., Zabri, H., Odobel, F., Bignozzi, C.A., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1299-1316.
- ¹⁴⁴ Cummins, D., Boschloo, G., Ryan, M., Corr, D., Nagaraja, R., Fitzmaurice, D., *J. Phys Chem. B*, **2000**, *104*, 11449.
- ¹⁴⁵ Alexiou, A. D. P.; Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; *Química Nova*, **2000**, *23*, 785.
- ¹⁴⁶ Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *J. Chem. Research (S)*, **1993**, 464.
- ¹⁴⁷ Toma, H. E.; Matsumoto, F.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, *346*, 261.

-
- ¹⁴⁸ Cantão, M. P.; Cisnero, J. I.; Torresi, R. M.; *Thin Solid Films*, **1995**, 259, 70-74
- ¹⁴⁹ Cinnsealach, R.; Boschloo, G.; Rao, S. N.; Fitzmaurice, D.; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1998**, 55, 215–223.
- ¹⁵⁰ Oliveira, S. C.; Torresi, R. M.; Torresi, S. I. C.; *Quim. Nova*, **2000**, 23, 79.
- ¹⁵¹ Torresi, S. I. C.; Gorenstein, A.; Torresi, R.; Vasquez, M. V.; *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 318, 131,
- ¹⁵² Granqvist, C. G.; *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Oxford, **1995**.
- ¹⁵³ Fonseca, C. N. P.; De Paoli, M. A.; Gorenstein, A.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1994**, 33, 73.
- ¹⁵⁴ Surca, A.; Orel, B.; Pihlar, B.; Bukovec, P.; *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 408, 83.
- ¹⁵⁵ Vos, J. G.; Kelly, J. M.; *Dalton Trans.*, **2006**, 4869-4883.
- ¹⁵⁶ Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 2337-2338.
- ¹⁵⁷ Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 4947-4954.
- ¹⁵⁸ Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1979**, 18, 791.
- ¹⁵⁹ Kaneko, M.; *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 1101-1137.
- ¹⁶⁰ O'Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature*, **1991**, 353, 737.
- ¹⁶¹ Nogueira, A. F.; Células solares de “Grätzel” com eletrólito polimérico, **2001**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2001**.
- ¹⁶² Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1455–1468.
- ¹⁶³ Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobio. A*, **2004**, 164, 3–14
- ¹⁶⁴ Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Exnarb, I.; Grätzel, M.; *Chem. Commun.*, **2002**, 2972 – 2973.
- ¹⁶⁵ Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7164-7165.
- ¹⁶⁶ Memming, R.; Schröppel, F.; *Chem Phys.Lett*, **1979**, 62, 207.
- ¹⁶⁷ Clark, W. D. K.; Sutin, N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4676.
- ¹⁶⁸ Hamnett, A.; Dare-Edwards, M. P.; Wright, R. D.; Seddon, K. R.; Goodenough, J. B.; *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 3280.
- ¹⁶⁹ Kalyanasundaram, K.; *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159.
- ¹⁷⁰ Meyer, T. J.; *Acc. Chem Res.*, **1989**, 22, 163.
- ¹⁷¹ Meyer, T. J.; *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1193
- ¹⁷² Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagan, S.; Belsler, P.; von Zelewsky, A.; *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- ¹⁷³ Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S.; *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759.
- ¹⁷⁴ Constable, E. C.; Cargill-Thompson, A. M. W.; *New J. Chem.* **1996**, 29, 65.
- ¹⁷⁵ Constable, E.C.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 253.
- ¹⁷⁶ Nikolaou, S.; Uemi, M.; Toma, H. E.; *Spectroscopic Letters*, **2001**, 34, 267-277.
- ¹⁷⁷ Maruyama, M.; Matsuzawa, H.; Kaizu, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 237, 159-162.
- ¹⁷⁸ Constable, E. C.; Seddon, K. R.; *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 70, 251.
- ¹⁷⁹ Leising, R. A.; Kubow, S. A.; Churchill, M. R.; Buttrey, L. A.; Ziller, J. W.; Takeuchi, K. J.; *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1306.
- ¹⁸⁰ Heijden, M.; van Vliet, P. M.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3675.

- ¹⁸¹ Ohsawa, Y.; Hanck, K. W.; Dearmond, M. K., *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, *175*, 229-240.
- ¹⁸² Hillson, P. J.; Rideal, E.; *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **1953**, *216*, 458-476.
- ¹⁸³ <http://www.sta.com.au> acessada em 23/02/2005.
- ¹⁸⁴ Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *77*, 347.
- ¹⁸⁵ Kay, A.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 952.
- ¹⁸⁶ Kalyanasundaram, K.; Vanchopoulos, N.; Krishnan, N.; Monnier, A.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 2342
- ¹⁸⁷ Boschloo, G.; Goossens, A.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 19489.
- ¹⁸⁸ Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.; Wohrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N.; *J. Phorph. Phtalocyanines*, **1999**, *3*, 230.
- ¹⁸⁹ Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Gratzel, M.; Murrer, B. A.; *Chem. Commun.*, **1998**, 719.
- ¹⁹⁰ Ferrere, S.; Gregg, B. A.; *New. J. Chem.*, **2003**, *26*, 1155.
- ¹⁹¹ Hara, T.; Horiguchi, T.; Kinoshita, K.; Sayama, K.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *64*, 115.
- ¹⁹² Garcia, C. G.; Polo, A. S.; Iha, N. Y. M.; *J. Photochem. Photobio. A*, **2003**, *160*, 87-91
- ¹⁹³ Garcia, C. G.; Polo, A. S.; Iha, N. Y. M.; *An. Acad Bras Cienc*, **2003**, *75*, 163-165.
- ¹⁹⁴ Loewe, R. S.; Lammi, R. K.; Diers, J. R.; Kirmaier, C.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S.; *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1530.
- ¹⁹⁵ Kay, A.; Gratzel, M.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6272.
- ¹⁹⁶ Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Indelli, M. T.; Scandola, F.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1994**, *32*, 229.
- ¹⁹⁷ Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Schoonover, J. R.; Meyer, G. J.; Scandola, F.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *38*, 187.
- ¹⁹⁸ Bignozzi, C. A.; Argazzi, R.; Garcia, C.G.; Scandola, F.; Schoonover, J. R.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8727.
- ¹⁹⁹ Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *38*, 159.
- ²⁰⁰ Toma, H. E.; *Química Nova*, **1991**, *14*, 189.
- ²⁰¹ Gunter, M. J.; Turner, P.; *Coord. Chem Rev.*, **1991**, *108*, 115.
- ²⁰² Shi, C.; Anson, F. C.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7928.
- ²⁰³ Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; *Pure Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 2189.
- ²⁰⁴ Nogueira, A. F.; Furtado, L. F. O.; Formiga, A. L. B.; Nakamura, M.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 396-398
- ²⁰⁵ Viseu, T. M.; Hungerford, G.; Ferreira, M. I. C.; *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1853.
- ²⁰⁶ Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; Macnicol, D. D.; Vögtle, F.; *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Szejtli J.; Osa T., eds.; Pergamon/Elsevier: Oxford, **1996**, vol. 3.
- ²⁰⁷ Harada, A.; *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 456-464.

- ²⁰⁸ Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Boyd, S. E.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Gomez Lopez, M.; Iqbal, S.; Philp, D.; Preece, J. A.; Prodi, L.; Ricketts, H. G.; Stoddart, J. F.; Tolley, M. S.; Venturi, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Chem.- An Eur. J.*, **1997**, *3*, 152.
- ²⁰⁹ Dell Valle, E. M. M.; *Proc. Biochem.* **2004**, *39*, 1033.
- ²¹⁰ Villalonga, R.; Cao, R.; Fragoso, A.; Damiao, A. E.; Ortiz, P. D.; Caballero, J.; *J. Mol. Catalysis B-Enzymatic* **2005**, *35*, 79.
- ²¹¹ Ramirez, H. L.; Valdivia, A.; Cao, R.; Torres-Labandeira, J. J.; Fragoso, A.; Villalonga, R.; *Bioorganic & Medicinal Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 1499.
- ²¹² Toma, S. H.; Bonacin, J. A.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Surf. Science*, **2006**, *600*, 4591.
- ²¹³ Bonacin, J. A.; Sistemas supramoleculares e nanodispositivos baseados em complexos terpiridínicos, **2007**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2007**.
- ²¹⁴ Willner I., Eichen Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6862-6863.
- ²¹⁵ Dimitrijevic, N. M.; Rajh, T.; Saponjic, Z. V.; Garza, L.; Tiede, D. M.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**; *108*(26); 9105-9110.
- ²¹⁶ Dimitrijevic, N. M.; Saponjic, Z. V.; Bartels D. M.; Thurnauer M. C.; Tiede D. M.; Rajh T., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7368.
- ²¹⁷ Krogh-Jespersen, K.; Westbrook, J. D.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7025.
- ²¹⁸ Renouard, T.; Fallahpour, R.-A.; Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 367.
- ²¹⁹ Gorelsky, S. I.; Kotov, V. Y. *Russ. J. Coord. Chem.* **1998**, *24*, 491.
- ²²⁰ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humpbry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382-6390.
- ²²¹ Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49.
- ²²² Pichot, F.; Gregg, B. A.; *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6.
- ²²³ Könenkamp, R.; Henniger, R.; Hoyer, P.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 7328.
- ²²⁴ Kay, A.; Humphry-Baker R.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 952.
- ²²⁵ Gerischer, H.; *Electrochim. Acta*, **1990**, *35*, 1677.
- ²²⁶ Cohen, D.; Hodes, G.; Grätzel, M.; Guillemoles, J. F.; Riess, I.; *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, 2053
- ²²⁷ Redmond, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6951.
- ²²⁸ Boschloo, G. K.; Goossens, A.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 19489.
- ²²⁹ Weidmann, J.; Dittrich, Th.; Konstantinova, E.; Lauer mann, I.; Uhlen dorf, I.; Koch, F.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, *56*, 153.
- ²³⁰ Knödler, R.; Sopka, I.; Harbach, F.; Grünling, H. W.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1993**, *30*, 277.
- ²³¹ Ito, S.; Ishikawa, K.; Wen, C.-J.; Yoshida, S.; Watanabe, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, *73*, 2609.
- ²³² Jullien, L.; Canceill, J.; Valeur, B.; Bardez, E.; Lefevre, J.-P.; Lehn, J.-M.; Marchi-Artzner, V.; Pansu, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5432-5442.
- ²³³ Jullien, L.; Canceill, J.; Valeur, B.; Bardez, E.; Lehn, J.-M.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2438.
- ²³⁴ Wilson, L. D.; Verral, R. E.; *Can. J. Chem.*, **1998**, *76*, 25-34.

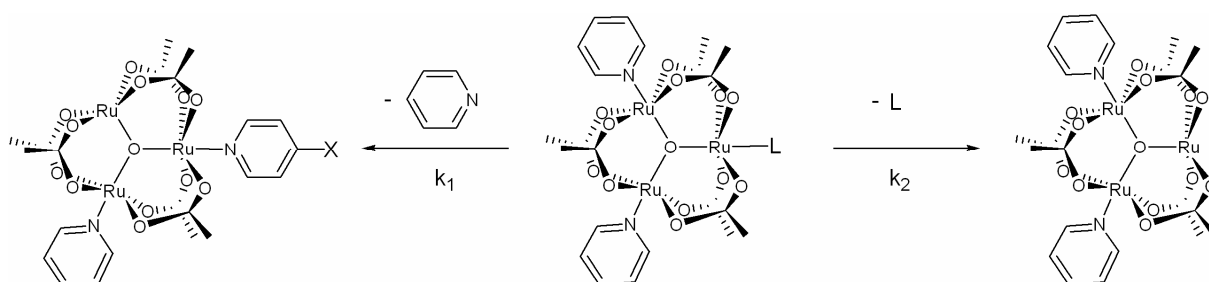
- ²³⁵ Dikavar, S.; Maheswaran, M. M.; *J. Incl. Phenom.*, **1997**, *27*, 113-126.
- ²³⁶ Salvatierra, D.; Jaime, C.; Virjili, A.; Sánchez-Ferrando, F.; *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 9578-9581.
- ²³⁷ Mirzoian, A.; Kaifer, A. E.; *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 1052-1058.
- ²³⁸ Loukas, Y. L.; *J. Pharm. Pharmacol.*, **1997**, *49*, 944-948.
- ²³⁹ Oh, I.; Lee, M.; Lee, Y.; Shin, S.; Park, I.; *Intern. J. Pharm.*, **1998**, *175*, 215-223.
- ²⁴⁰ Djedaini, F.; Lin, S. Z.; Perly, B.; Wouessidjewe, D.; *J. Pharm. Sci.*, **1990**, *79*, 643-646.
- ²⁴¹ Nepogodiev, S. A.; Stoddart, J. F.; *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1959-1976.
- ²⁴² Scheider, H-J.; Hacket, F.; Rüdiger, V.; Ikeda, H.; *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1755-1785.
- ²⁴³ Job, P.; *Ann. Chim.*, **1928**, *9*, 113.
- ²⁴⁴ Fielding, L.; *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1615.
- ²⁴⁵ Wylie, R. S.; Macartney, D. H.; *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1830-1837.
- ²⁴⁶ Baer, A. J.; Macartney, D. H.; *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1410-1417.
- ²⁴⁷ Shortreed, M. E.; Wylie, R. S.; Macartney, D. H.; *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1824-1829.
- ²⁴⁸ Kao, Y-C.; Chen, J-D; *Struct. Chem.*, **2004**, *15*, 269-276.
- ²⁴⁹ Plater, M. J.; Foreman M. R. St. J.; Slawin, A. M. Z.; *J. Chem. Res.(S)*, **1999**, 74.
- ²⁵⁰ Plater, M. J.; Foreman M. R. St. J.; Slawin, A. M. Z.; *J. Chem. Res.(M)*, **1999**, 728.
- ²⁵¹ Dong, Y- B.; Simth, M. D.; Layland R. C.; zur Loye, H- C.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5027.
- ²⁵² Plater, M. J.; Foreman, M. R. St. J.; Gelbrich, T.; Coles S. J.; Hursthouse, M. B.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3065.
- ²⁵³ Carlucci, L.; Ciani, G.; Gudenberg D.W. V.; Proserpio, D. M.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3812.
- ²⁵⁴ Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M.; *Molecular Devices and Machines*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- ²⁵⁵ <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>; acessada em 21/03/2007.
- ²⁵⁶ Luo, Y.; Collier, C. P.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; DeIonno, E.; Ho, G.; Perkins, J.; Tseng, H-R.; Yamamoto, T.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R.; *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, *3*, 519-525.
- ²⁵⁷ Glink, P. T.; Oliva, A. I.; Stoddart, J. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1870-1875.
- ²⁵⁸ Horn, M.; Ihringer, J.; Glink, P. T.; Stoddart, J. F.; *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4046-4054.
- ²⁵⁹ Anelli, P. L.; Ashton, P. R.; Ballardini, R.; Balzani, V.; Delgado, M.; Gandolfi, M. T.; Goodnow, T. T.; Kaifer, A. E.; Philp, D.; Pietraszkiewicz, M.; Prodi, L.; Reddington, M. V.; Slawin, A. M. Z.; Spencer, N. ; Stoddart, J. F.; Vicent, C.; Williams, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 193-218.
- ²⁶⁰ Chang, S-Y.; Choi, JS.; Jeong, K-S.; *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2687-2697.
- ²⁶¹ Ogino, H.; *New J. Chem.*, **1993**, *17*, 683-688.
- ²⁶² Herrmann, W.; Keller, B.; Wenz, G.; *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4966-4972
- ²⁶³ Lyon, A. P.; Macartney, D. H.; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 729-736.
- ²⁶⁴ Macartney, D. H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1996**, *2*, 2775 - 2778
- ²⁶⁵ Kawaguchi, Y.; Harada, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3797-3798.
- ²⁶⁶ Smith, A. C.; Macartney, D. H.; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9243-9251.
- ²⁶⁷ Jin, V. X.; Macartney, D. H.; Buncel, E.; *Can. J. Chem.*, **1998**, *76*, 843-850.
- ²⁶⁸ Wylie, R. S.; Macartney, D. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114i*, 3136-3138.

- ²⁶⁹ Toma, H. E.; Influência das interações de transferência de elétrons nos complexos de pentaaminrutênio(II) e pentacianoferratos(II) com ligantes insaturados, **1974**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1974**.
- ²⁷⁰ Malin, J. M.; Schmidt, C. F.; Toma, H. E.; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2924-2928.
- ²⁷¹ Toma, H. E.; Lever, A. B. P.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 176-181.
- ²⁷² Toma, H. E., Vanin, J. A.; Malin, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, L157-L159.
- ²⁷³ Burgess, J.; *Spectrochim. Acta.* **1970**, *26*, 1369-1374.
- ²⁷⁴ Burgess, J.; *Spectrochim. Acta.* **1970**, *26*, 1957-1962.
- ²⁷⁵ Toma, H. E.; Takasugi, M. S.; *J. Sol. Chem.*, **1983**, *12*, 547-561.
- ²⁷⁶ Toma, H. E.; Takasugi, M. S.; *Polyhedron*, **1989**, *8*, 941-945.
- ²⁷⁷ Toma, H. E.; Takasugi, M. S.; *J. Sol. Chem.*, **1989**, *18*, 575-583.
- ²⁷⁸ Toma, S. H.; Bonacin, J. A.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, acessado em 07/06/2007 no endereço: http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jabout/27721/2005_preview.html.
- ²⁷⁹ Bergaman, S. D.; Reshef, D.; Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; *Chem. Commun.*, **2002**, 2374-2378.
- ²⁸⁰ Bolger, J.; Gourdon, A.; Ishow, E.; Launay, J-P.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2937-2944.
- ²⁸¹ Ishow, E.; Gourdon, A.; Launay, J-P.; Chiorboli, C.; Scandola, F.; *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1504-1510.
- ²⁸² Araki, K.; Toma, H. E.; *J. Photochem. Photobiol. a-Chem.* **1994**, *83*, 245.
- ²⁸³ Araki, K.; Wagner, M. J.; Wrighton, M. S.; *Langmuir*, **1996**, *12*, 5393.
- ²⁸⁴ Araki, K.; Toma, H.E.; *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 1577.
- ²⁸⁵ Toyama, M. M.; Demets, G. J. F.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Electrochem. Commun.*, **2000**, *2*, 749-753.
- ²⁸⁶ Gourdon, A.; Launay, J-P.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5336-5341.
- ²⁸⁷ Gut, D.; Rudi, A.; Kopilov, J.; Goldberg, I.; Kol, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5449-5456
- ²⁸⁸ Chouai, A.; Wicke, S. E.; Turro, C.; Bacsá, J.; Dunbar, K. R.; Wang, D.; Thummel, R. P.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5996-6003;
- ²⁸⁹ Alcock, N. W.; Barker, P. R.; Haider, J. M.; Hannon, M. J.; Painting, C. L.; Pikramenou, Z.; Plummer, E. A.; Rissanen, K.; Saarenketo, P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 1447-1461
- ²⁹⁰ Nakamura, M. Investigação Estrutural de Filmes Moleculares por Microscopia de Varredura por Força, **2007**, Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo, **2007**.

APÊNDICE 1

Método cinético de Cooks

O método cinético pode ser utilizado para a determinação de constantes termodinâmicas através do estudo de reações de dissociação em fase gasosa por espectrometria de massa. No caso específico abordado nesta tese, este método avalia a dissociação competitiva de ligantes em um cluster trinuclear de rutênio, e a energia de afinidade metal-ligante (ΔG_{M-L}) pode ser determinada observando a fragmentação do cluster durante a dissociação induzida por colisão com argônio a 10 eV:



A razão relativa dos fragmentos iônicos pode ser associada a parâmetros termodinâmicos, fundamentando-se na teoria cinética de reações unimoleculares. Por esta teoria, a constante cinética k_i é dada pela teoria estatística por,

$$k_i = (kT/h) \frac{\prod_j Q_{ij}^*}{\prod_j Q_{ij}} \exp(-E_i^*/RT)$$

Equação 47

Onde E_i^* é a energia de ativação molar à temperatura absoluta T , Q e Q^* são as funções de partição para as espécies não ativada e ativada, respectivamente, k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e, i e j correspondem aos estados inicial e final, respectivamente. A razão entre as funções de partição ($\Pi_j Q_{ij}^* / \Pi_j Q_{ij}$) pode ser considerada como a razão entre as funções de partição das vibrações internas,** (*apud* Majumder *et al.*¹¹²) ou seja, das ligações cluster-ligante, assim,

Equação 48

$$k_i = (kT/h) \frac{\prod_j [1 - \exp(-h\nu_{ij}^*/kT)]^{-1}}{\prod_j [1 - \exp(-h\nu_{ij}/kT)]^{-1}} \exp(-E_i^*/RT)$$

Pela Equação 48 dois casos extremos são interessantes, primeiro, se $kT \gg hv$, isto é, a temperaturas elevadas, o termo $[1 - \exp(-hv_{ij}/kT)]^{-1}$ pode ser simplificado a kT/hv e a equação reescrita,

Equação 49

$$k_i = (kT/h) \frac{\prod_j \nu_{ij}}{\prod_j \nu_{ij}^*} \exp(-E_i^*/RT)$$

No outro extremo, se $kT \ll hv$, a função de partição torna-se aproximadamente igual a um e independente da frequência, então,

Equação 50

$$k_i = (kT/h) \exp(-E_i^*/RT)$$

** Robinson, P. J.; Holbrook, K. A.; Em *Unimolecular Reaction*; Wiley-Interscience, London, 1972.

Retornando ao caso geral, para duas reações competitivas dissociativas, 1 e 2, a razão entre as constantes cinéticas de dissociação é:

$$k_1/k_2 = \frac{\prod_j [1 - \exp(-h\nu_{1j}^*/kT)]^{-1}}{\prod_j [1 - \exp(-h\nu_{2j}^*/kT)]^{-1}} \exp[(E_2^* - E_1^*)/RT]$$

Equação 51

Como os dois estados de transição dos clusters distinguem-se principalmente pelas frequências de vibração das ligações cluster-py e cluster-L, nas reações dissociativas 1 e 2, a Equação 51 pode ser reescrita,

$$k_1/k_2 = \frac{[1 - \exp(-h\nu_{\text{cluster-py}}^*/kT)]^{-1}}{[1 - \exp(-h\nu_{\text{cluster-L}}^*/kT)]^{-1}} \exp[(E_2^* - E_1^*)/RT]$$

Equação 52

Se as frequências cancelarem-se, isto é, $\nu^*(\text{cluster-py}) = \nu^*(\text{cluster-L})$, situação similar a $kT \ll h\nu$ já discutida, a razão entre as constantes cinéticas de dissociação podem ser prontamente associada a energia de afinidade cluster-ligante pela equação:

$$k_1/k_2 = \exp[(E_2^* - E_1^*)/RT] = \exp[(\Delta G_{\text{cluster-L}} - \Delta G_{\text{cluster-py}})/RT]$$

Equação 53

isto é,,

$$\ln(k_1/k_2) = \Delta(\Delta G_{\text{cluster-L}})/RT$$

Equação 54

Onde a substituição direta do termo $(E_2^* - E_1^*)$ por $\Delta(\Delta G_{\text{cluster-L}})$ é satisfeita pela adoção de alguns princípios do modelo, dentre os quais negligencia ou cancela as energias de ativação das reações reversas e a presença de isômeros do cluster ativado. E, na ausência de

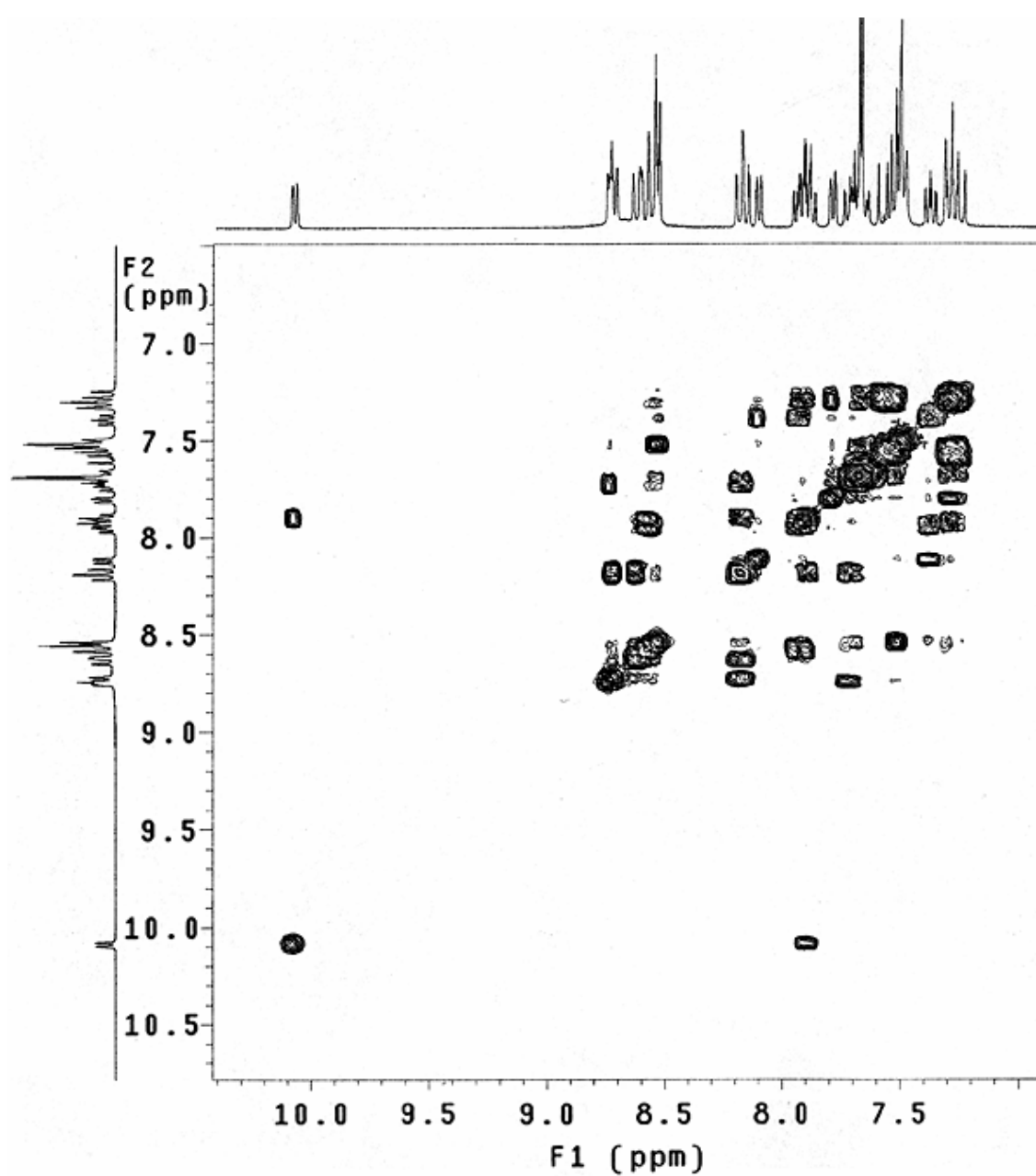
reações secundárias competitivas, a razão entre as constantes cinéticas é proporcional à razão entre a abundância de fragmentos. Assim, aplicando-se a correção $\frac{1}{2}$ relativa à abundância do fragmento A_L devido à perda estatística do ligante py ser favorecida pela estequiometria 2:1 py/L nos cluster estudados, tem-se:

Equação 55
$$\ln (1/2A_L / A_{py}) = \Delta(\Delta G_{\text{cluster-L}}) / RT_{\text{eff}}$$

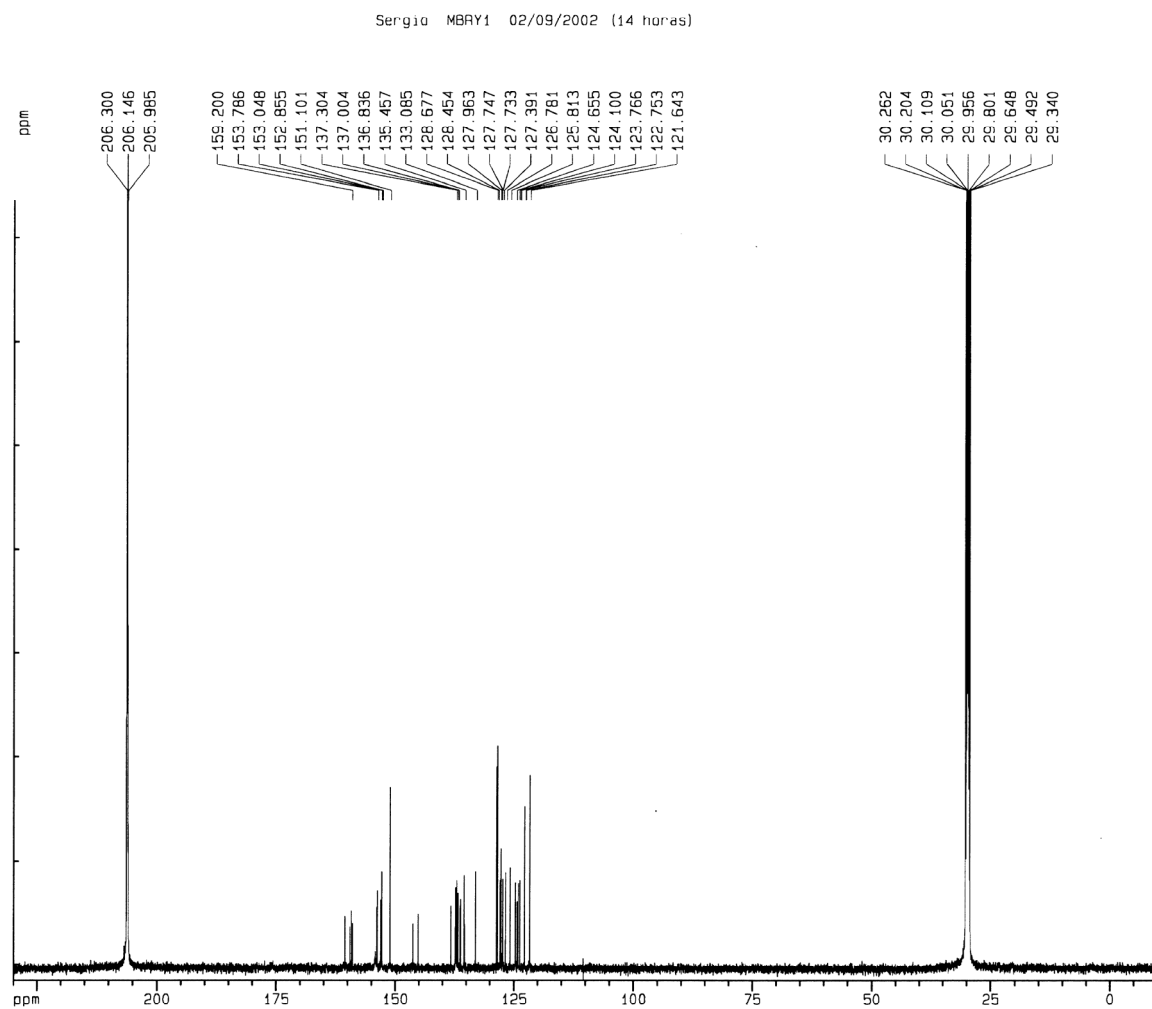
onde A_L/A_{py} corresponde a razão relativa entre as abundâncias dos fragmentos $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})(\text{L})]^+$ e $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2]^+$, respectivamente, e T_{eff} corresponde a temperatura efetiva do cluster no estado ativado.

APÊNDICE 2

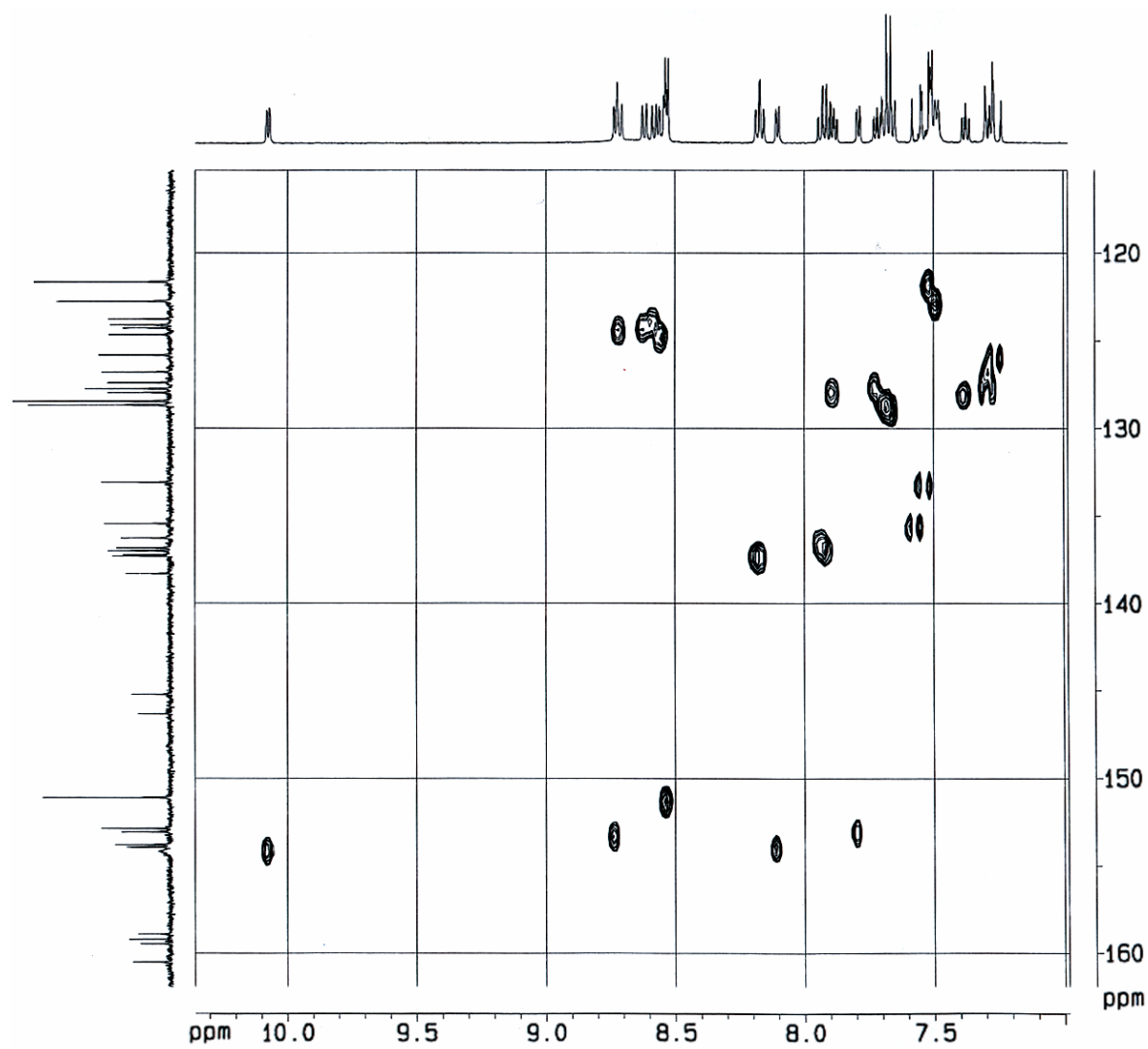
1. Espectro ^1H - ^1H COSY do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ em $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CO}$.



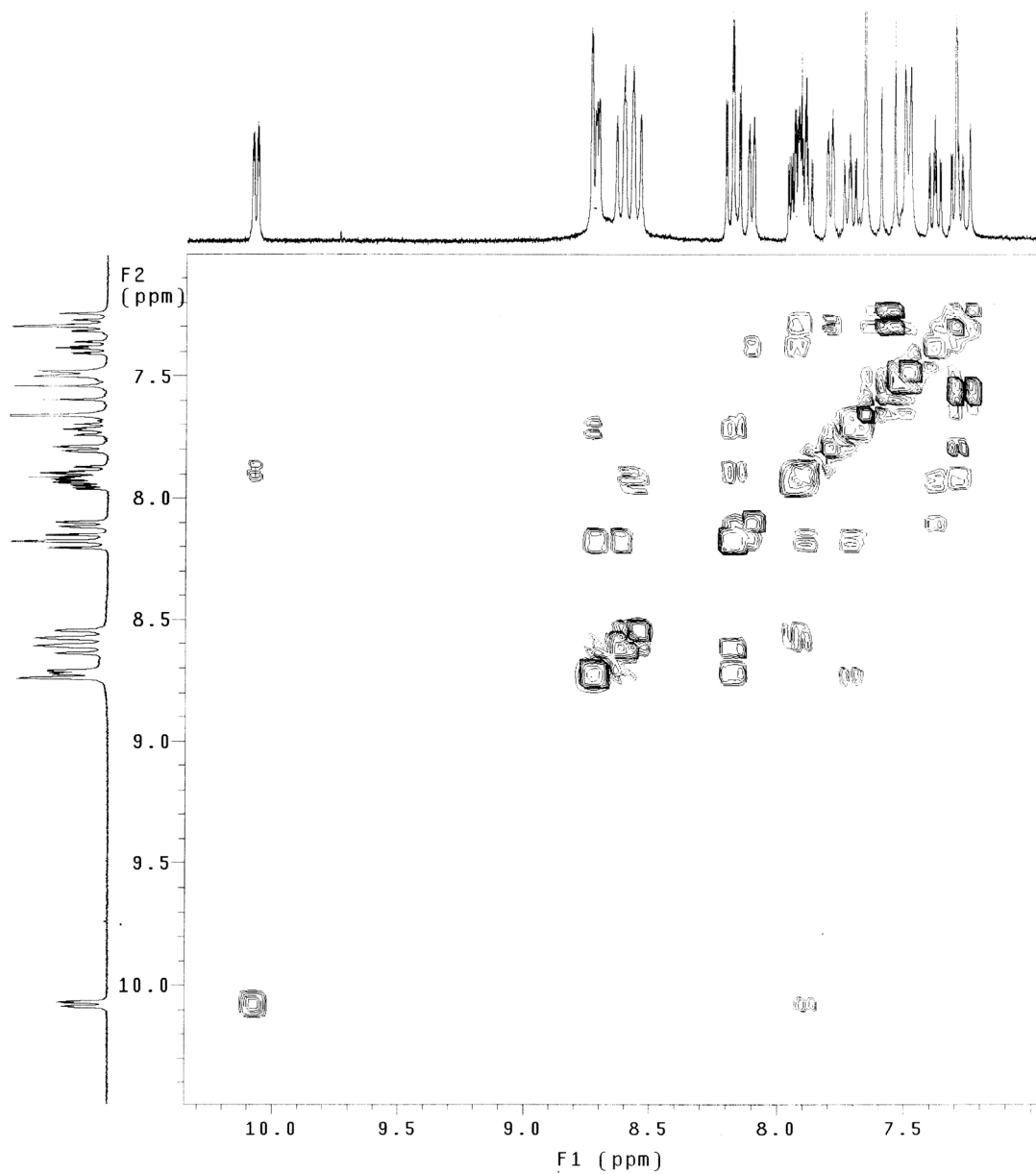
2. Espectro ^{13}C do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ em $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CO}$



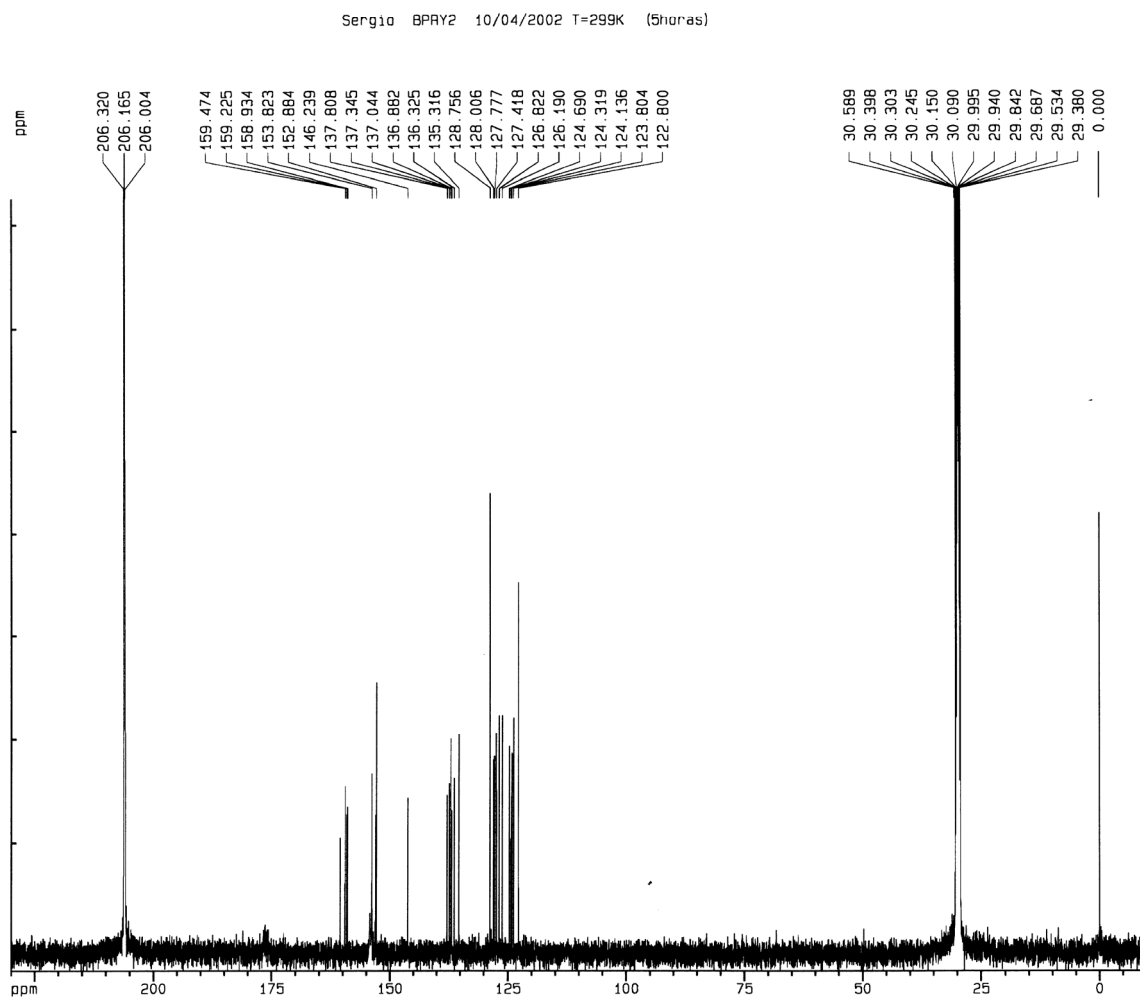
3. Espectro de correlação $^1\text{HMQC}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})]^+$ em $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CO}$.



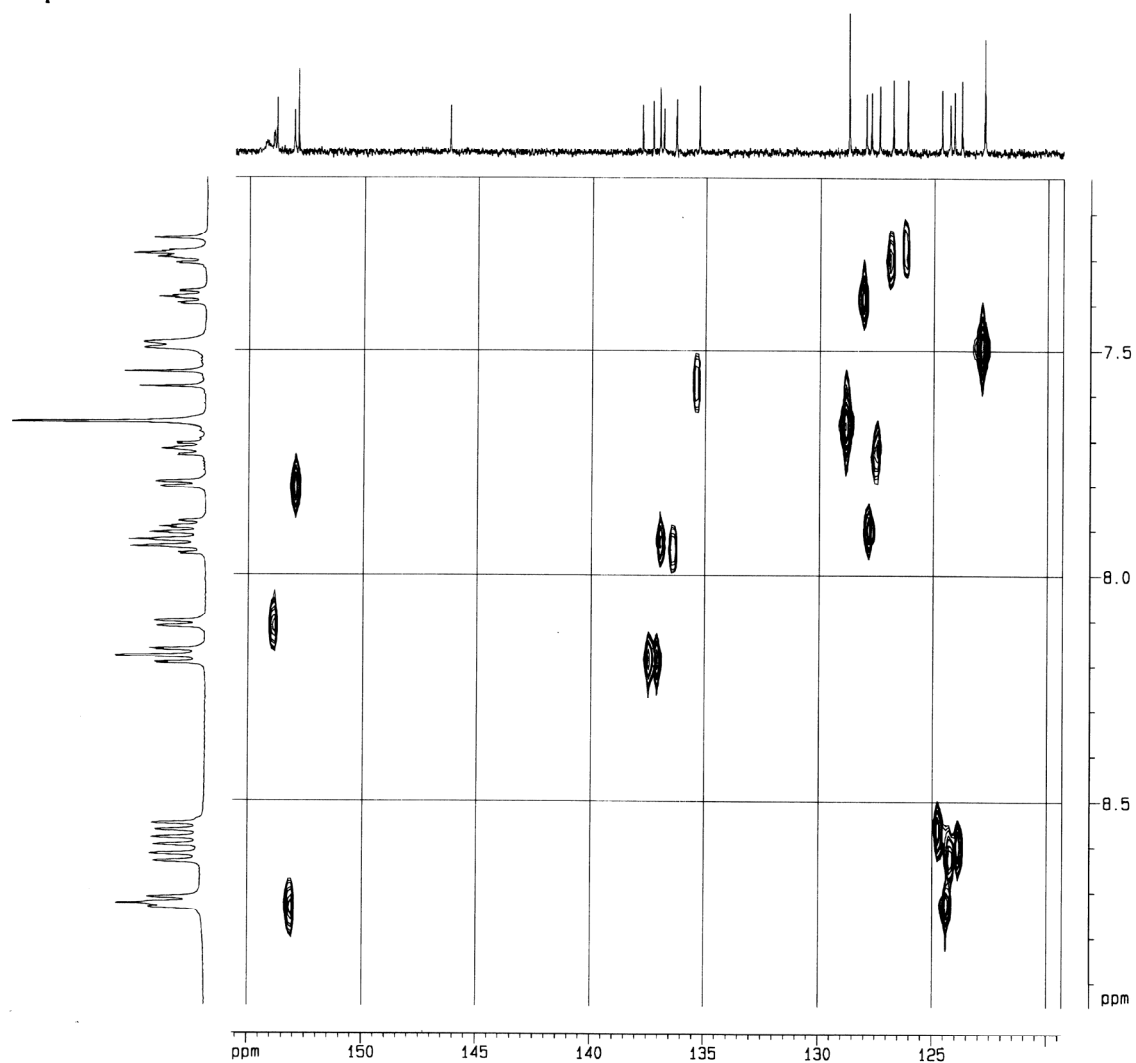
4. Espectro ^1H - ^1H COSY do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$ em $(\text{C}^2\text{H}_3)_2\text{CO}$



5. Espectro ^{13}C do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$ em $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CO}$



6. Espectro de correlação $^1\text{HMQC}$ do complexo $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{BPEB})\}^{2+}$ em $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CO}$.



APÊNDICE 3

Método da variação contínua – “Método de Job”

Considerando-se o equilíbrio de inclusão do hóspede (A) com a espécie hospedeira (B) resultando no composto de inclusão (AB) temos,



E a equação da constante de equilíbrio K_a para a reação acima pode ser escrita como:

Equação 57
$$K_a = \frac{[AB_n]}{[A][B]^n}$$

onde $[AB_n]$, $[A]$ e $[B]^n$ são as concentrações de equilíbrio para o composto de inclusão e as espécies hóspede e hospedeira, respectivamente.

O método da variação contínua, ou método de Job, faz uso da observação de um parâmetro relacionado à concentração da espécie de inclusão em função da fração molar da mistura de soluções onde as concentrações iniciais das espécies hóspede e hospedeira variam, porém a soma das concentrações totais (M) é mantida constante. Desta foram temos:

Equação 58
$$M = [A]_0 + [B]_0$$

As concentrações totais $[A]_0$ e $[B]_0$ podem ser expressas em função das concentrações das espécies em equilíbrio, fazendo-se uso das equações de balanço de massa:

$$\text{Equação 59} \quad [A]_0 = [A] + [AB_n]$$

$$\text{Equação 60} \quad [B]_0 = [B] + n[AB_n]$$

E a fração molar, r em relação à espécie hóspede pode ser expressa como:

$$\text{Equação 61} \quad r = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{[A] + [AB_n]}{M}$$

Logo,

$$\text{Equação 62} \quad [A] = M.r - [AB_n]$$

Derivando a equação acima em relação à fração molar (r), obtemos:

$$\text{Equação 63} \quad \frac{d[A]}{r} = M$$

Por outro lado, a concentração da espécie hospedeira em função da fração molar pode ser obtida a partir da substituição da Equação 58 na Equação 60 e Equação 59, depois na Equação 62:

$$M - [A]_0 = [B] + n[AB_n]$$

$$M - [A] - [AB_n] = [B] + n[AB_n]$$

$$M - M.r + [AB_n] - [AB_n] = [B] + n[AB_n]$$

$$M - M.r = [B] + n[AB_n]$$

Equação 64 $[B] = M(1 - r) - n[AB_n]$

Derivando a equação acima em relação à fração molar (r), obtemos:

Equação 65 $\frac{d[B]}{dr} = -M$

Segundo o método, para um dado valor de r, a concentração da espécie AB_n irá alcançar um valor máximo. Através da equação da constante equilíbrio (Equação 57) podemos relacionar a concentração da espécie AB_n as espécies A e B,

$$[AB_n] = K_a [A] [B]^n$$

que atingirá sua concentração máxima quando $d[AB_n]/dr = 0$, logo:

Equação 66 $\frac{d[AB_n]}{dr} = K_a [B]^n \frac{d[A]}{dr} + K_a [A] n [B]^{(n-1)} \frac{d[B]}{dr} = 0$

Substituindo a Equação 63 e Equação 65 na Equação 66 temos:

$$K_a [B]^n M - K_a [A] n [B]^{(n-1)} M = 0$$

$$[B]^n - [A] n [B]^{(n-1)} = 0$$

$$[B]^n = [A] n [B]^{(n-1)}$$

$$[B]^{(n-n+1)} = [A] n$$

Equação 67 $[B] = [A] n$

Substituindo a Equação 59 e Equação 60 na Equação 67 temos:

$$[B]_0 - n[AB_n] = ([A]_0 - [AB_n]) n$$

$$[B]_0 - n[AB_n] = n[A]_0 - n[AB_n]$$

Equação 68 $[B]_0 = [A]_0 n$

Finalmente, substituindo a Equação 68 na Equação 61 obtemos que,

Equação 69
$$r = \frac{[A]_0}{[A]_0 + [B]_0} = \frac{[A]_0}{[A]_0 + n[A]_0} = \frac{1}{n + 1}$$

Pela Equação 69 verificamos que a concentração máxima do composto de inclusão AB_n atinge o valor máximo em r igual a $1 / (n + 1)$, onde n corresponde ao índice estequiométrico para a Equação 56. Por exemplo, se $n = 1$, temos $r = 0,5$, ou seja, a concentração do composto de inclusão AB_n atingirá valor máximo na estequiometria 1:1.

APÊNDICE 4

Cálculo das constantes de associação por espectroscopia ^1H -RMN

Para a determinação das constantes de inclusão, K_a , o seguinte equilíbrio de associação 1 : 1 foi assumido:



Equação 71
$$K_a = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

onde A, B e AB correspondem, respectivamente, as espécies hóspede, hospedeira e ao composto de inclusão.

Nos experimentos de ^1H -RMN em regime de troca rápida, os sinais dos núcleos de hidrogênio da β -CD são as médias dos deslocamentos das espécies associada δ_{AB} e livres δ_B , ponderadas pelas suas concentrações em solução, ou simplesmente:

Equação 72
$$\delta_{\text{obs}} = f_B \delta_B + f_{AB} \delta_{AB}$$

onde $f_B = [B] / [B]_0$, $f_{AB} = [AB] / [B]_0$, δ_B e δ_{AB} correspondem as frações molares e deslocamentos químicos da espécie hospedeira e do composto de inclusão, respectivamente.

Como,

$$f_B + f_{AB} = \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{[AB]}{[B]_0} = 1$$

A Equação 72 pode ser rearranjada resultando em,

$$\delta_{\text{obs}} - \delta_B = f_{AB} (\delta_{AB} - \delta_B)$$

Equação 73
$$\Delta\delta_{\text{obs}} = f_{AB} \Delta\delta$$

com $\Delta\delta_{\text{obs}}$ e $\Delta\delta$ correspondentes a diferença entre os deslocamentos químicos observado e da espécie hospedeira, $\delta_{\text{obs}} - \delta_B$, e a diferença entre os deslocamentos químicos do composto de inclusão e da β -CD, $\delta_{AB} - \delta_B$, respectivamente.

Substituindo a Equação 71 na Equação 73, temos:

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{[AB]}{[B]_0} \Delta\delta$$

$$[AB] = K_a [A] [B]$$

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{K_a [A] [B]}{[B]_0} \Delta\delta$$

$$[B]_0 = [B] + [AB]$$

$$[B]_0 = [B] + K_a [A] [B]$$

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{K_a [A] [B]}{[B] + K_a [A] [B]} \Delta\delta$$

Equação 74

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{K_a [A] \Delta\delta}{(1 + K_a [A])}$$

A Equação 74 descreve as variações dos deslocamentos químicos observados em função da concentração do hóspede em equilíbrio. Aplicando-se a condição de pseudo-primeira ordem ($[A] \gg [B]$, ou seja, $[A] \approx [A]_0$), pode-se obter a constante de inclusão K_a e $\Delta\delta$ por meio de ajustes não lineares a partir de algoritmos de minimização de funções, como por exemplo o método Simplex.

Outra forma de obtenção da constante de associação é pela linearização da Equação 74 pelo método de Scatchard (*apud Atwood et al.*²⁰⁶):

$$\Delta\delta_{\text{obs}} (1 + K_a [A]) = K_a [A] \Delta\delta$$

$$\frac{\Delta\delta_{\text{obs}}}{[A]} + \Delta\delta_{\text{obs}} K_a = K_a \Delta\delta$$

Equação 75

$$\frac{\Delta\delta_{\text{obs}}}{[A]} = -K_a \Delta\delta_{\text{obs}} + K_a \Delta\delta$$

Assim, pelo gráfico de $\Delta\delta_{\text{obs}} / [A]$ versus $\Delta\delta_{\text{obs}}$ pode ser obtido o ajuste linear dos pontos cuja inclinação resulta em $-K_a$ e sua extrapolação ao eixo das ordenadas em $K_a \cdot \Delta\delta$.

APÊNDICE 5

Cálculo das constantes de associação por espectroscopia eletrônica

Para a determinação das constantes de inclusão, K_a , o seguinte equilíbrio de associação 1 : 1 foi assumido:



Equação 77
$$K_a = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

onde A, B e AB correspondem, respectivamente, as espécies hóspede, hospedeira e ao composto de inclusão.

A absorbância da solução em dado instante pode ser escrita como:

Equação 78
$$A = \varepsilon_A b [A] + \varepsilon_B b [B] + \varepsilon_{AB} b [AB]$$

A partir das equações de balanço de massa para as espécies A e B, a Equação 78 pode ser escrita:

$$[A]_0 = [A] + [AB]$$

$$[B]_0 = [B] + [AB]$$

$$A = \varepsilon_A b ([A]_0 - [AB]) + \varepsilon_B b ([B]_0 - [AB]) + \varepsilon_{AB} b [AB]$$

$$A = \varepsilon_A b [A]_0 + \varepsilon_B b [B]_0 + [AB] b (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B)$$

$$A = \varepsilon_A b [A]_0 + \varepsilon_B b [B]_0 + \Delta\varepsilon b [AB]$$

Pelo acompanhamento da absorbância da espécie A, e negligenciando a absorbância da espécie B na região do visível e UV-próximo, podemos substituir $[AB] = K_a [A][B]$ na expressão acima e teremos:

$$\Delta A = \Delta\varepsilon b [AB]$$

Equação 79

$$\Delta A = \Delta\varepsilon b K_a [A][B]$$

Pela equação de balanço de massa em A temos que,

$$[A]_0 = [A] + [AB]$$

$$[A]_0 = [A] + K_a [A][B]$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + K_a [B]}$$

Substituindo a expressão acima na Equação 79 temos,

Equação 80

$$\Delta A = \frac{\Delta\varepsilon b K_a [B][A]_0}{(1 + K_a [B])}$$

A equação acima descreve o comportamento da absorbância da espécie A em função da concentração de B no equilíbrio. Assim, utilizando a condição de pseudo-primeira ordem para a concentração de B, ou seja, $[B] \gg [A]$, e portanto $[B] \approx [B]_0$, pode-se

encontrar os valores de K_a e $\Delta\varepsilon$ pelo ajuste não linear dos dados experimentais em função da Equação 80 a partir de algoritmos de minimização de funções, como por exemplo o método Simplex.

Outra forma de se obter estes valores é a utilização de recursos gráficos, como por exemplo o método de Scatchard. Por este método a Equação 80 pode ser rearranjada resultando em:

$$\begin{aligned} \Delta A + \Delta A K_a [B] &= \Delta\varepsilon b K_a [B] [A]_0 \\ \Delta A &= -\Delta A K_a [B] + \Delta\varepsilon b K_a [B] [A]_0 \\ \frac{\Delta A}{b [B]} &= -\frac{\Delta A K_a}{b} + \Delta\varepsilon K_a [A]_0 \end{aligned}$$

Equação 81

Assim, pelo gráfico de $\Delta\delta_{\text{obs}} / [A]$ versus $\Delta\delta_{\text{obs}}$ pode ser obtido o ajuste linear dos pontos, cuja inclinação resulta em $-K_a$ e sua extrapolação ao eixo das ordenadas em $K_a \cdot \Delta\varepsilon [A]_0$, onde $[A]_0$ é um valor conhecido.

Súmula curricular

Sérgio Hiroshi Toma

Nascido em 09 de fevereiro de 1978, São Paulo – SP.

1. Formação:

- (1998-2001) Bacharelado em Química – Universidade São Paulo – São Paulo, SP.
(2002-2007) Doutorado em Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade de São Paulo – São Paulo, SP.

2. Atividades de Ensino:

- (1998-1999) Professor de Química (Ensino Médio) – E.E.P.S.G. “*Francisco Gonçalves Vieira*” – Caieiras, SP.
(2001-2004) Auxiliar de Ensino – Curso pré-vestibular “*Anglo Vestibulares*” – Osasco, SP.
(1º Sem. 2004) Monitor na disciplina QFL 3101 – “Introdução as Transformações Químicas” – Noturno – Supervisor: Profª. Neyde M. Iha – Instituto de Química – USP.
(2º Sem. 2004) Monitor na disciplina QFL 2145 – “Química de Coordenação” – Diurno – Supervisor: Prof. Henrique E. Toma – Instituto de Química – USP.
(1º Sem. 2005) Monitor na disciplina QFL 3103 – “Química de Coordenação e Materiais” – Noturno – Supervisor: Prof. Koiti Araki – Instituto de Química – USP.

3. Publicações:

3.1. Artigos completos em revistas científicas

TOMA, S. H.; BONACIN, J. A.; ARAKI K.; TOMA, H. E.; Controlled Stabilization and Flocculation of Gold Nanoparticles by means of Pyrazine-ethanethiol and Pentacyanoferrate(II) Complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, aceito em março **2007**.

TOMA, S. H.; TOMA, H. E.; Self assembled rotaxane and pseudo-rotaxanes based on β -cyclodextrins inclusion compounds with trans-1,4-bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene-pentacyanoferrate(II) complexes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2007**, 18, 279-283.

TOMA, S. H.; TOMA, H. E.; Versatile electrochromic displays based on TiO₂ nanoporous films modified with triruthenium clusters, *Electrochemistry Communications*, **2006**, 8 (10), 1628-1632.

TOMA, S. H.; BONACIN, J. A.; TOMA, H. E.; Selective host-guest interactions on mesoporous TiO₂ films modified with carboxymethyl- β -cyclodextrin, *Surface Science*, **2006**, 600, 4591-4597.

TOMA S. H.; NAKAMURA M.; TOMA H. E.; The effect of β -cyclodextrin inclusion on the morphology of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}(\text{BPEB})](\text{PF}_6)$ films by scanning force microscopy, *Microscopy and Microanalysis*, **2005**, *11* (supp 3), 142-145.

NOGUEIRA, A. F.; TOMA, S. H.; FORMIGA, A. L. B.; VIDOTTI, M.; TORRESI S.I.C.; TOMA, H. E.; A highly efficient redox chromophore for simultaneous application in photoelectrochemical dye sensitized solar cells and electrochromic devices. *New Journal of Chemistry*, **2005**, *29* (2), 320-324.

TOMA, S. H.; NIKOLAOU, S.; TOMAZELA, D. M.; EBERLIN, M. N.; TOMA, H. E.; Synthesis, spectroscopy, tandem mass spectrometry, and electrochemistry of the linearly bridged μ -{trans-1,4-bis[2(4-pyridyl)ethenyl]-benzene}-{ $\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2$ }₂ cluster. *Inorganic Chimica Acta*, **2004**, *10* (8), 2253-2260.

TOMA, S. H.; UEMI, M.; NIKOLAOU, S.; TOMAZELA, D. M.; EBERLIN, M. N.; TOMA, H. E.; trans-1,4-bis[(4-pyridyl)ethenyl]benzene(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes and their supramolecular assemblies with beta-cyclodextrin. *Inorganic Chemistry*, **2004**, *43* (11), 3521-3527.

3.2. Resumos em congressos científicos

Resumos publicados em livros de resumos ou anais de eventos: ~ 35.

4. Patentes:

“Dosímetros de UV Baseados em Junções Supramoleculares TiO_2 /Corante” TOMA S. H.; BONACIN J. A.; ARAKI K.; TOMA H. E.; Pedido solicitado em setembro 2006.

5. Auxílio à pesquisa:

5.1. Doutorado Direto (01/03/2002 – 01/02/2007)

“Desenvolvimento da química supramolecular de complexos metalo-orgânicos interligados por ligantes polivinilpiridilbenzênicos” – Orientado pelo Prof. Henrique Eisi Toma. Bolsista CNPq.

6. Outras informações:

6.1. Cursos Especializados

“Bioinspired Nanoscience and Molecular Machines”, Março **2005**, São Carlos de Bariloche, Argentina. Carga horária: ~80 horas. Financiada pela NSF (National Science Foundation) e U.S. Department of Energy (Estados Unidos).

“Escuela de Nanopartículas”, Maio **2006**, Buenos Aires, Argentina. Carga horária: 40 horas (teoria) 12 horas (prática). Financiado pelo CBAN (Centro Brasileiro-Argentino de Nanotecnologia).

6.2. Prêmios e Distinções

Best Poster Award NanoEurope 2006 - “A practical UV Dosimeter based on Selective Host-Guest Interactions on Nanocrystalline TiO₂ Films Modified with Carboxymethyl- β -cyclodextrin”. TOMA H. E.; TOMA S. H. ; BONACIN J. A. ; ARAKI K.; Setembro **2006**.

1º Lugar - Prêmio BUNKA – Fundo de Pesquisa Bunka – Banco Sumitomo Mitsui, 2005 com o projeto intitulado: “Desenvolvimento de Sistemas Fotoeletroquímicos para Conversão de Luz Solar em Energia Baseados em Complexos Metalo-orgânicos Interligados por Polivinilpiridilbenzenos”. Orientado pelo Prof. Henrique Eisi Toma.

Menção Honrosa no 8º SIINCUSP - Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo - com o trabalho: “Síntese e Caracterização Espectroscópica do Complexo de 1,3,5-Trivinilpiridilbenzeno Associado a Clusters Trigonais de Acetato de Rutênio”, Dezembro **2000**.

São Paulo, 11 de Junho de 2007

Sergio Hiroshi Toma

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)