



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Rua Vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

LUCAS DA SILVA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE
RUTÊNIO II**

ITUIUTABA

2020

LUCAS DA SILVA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE
RUTÊNIO II**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado

ITUIUTABA

2020

LUCAS DA SILVA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS FOSFÍNICOS/DIIMÍNICOS DE
RUTÊNIO II**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado, do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. André Luiz Bogado (orientador)

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

Prof. Dr. Cid Pereira

Dedico este trabalho aos meus pais, Luciano e Luciana, que sem dúvida nenhuma, são os grandes responsáveis por esta vitória. Obrigado por sempre estarem ao meu lado, me apoiando e me ensinando como ser uma pessoa melhor. Vocês são os meus maiores exemplos de respeito, humildade, honestidade e companheirismo.

Ao meu irmão caçula, Leandro; você sempre será o motivo pelo qual eu continuarei lutando pelos meus sonhos. Obrigado pelo incentivo e apoio sempre!

Ao meu gandão Rex, meu cachorro, que sempre me enche de felicidade e amor todas as manhãs. Obrigado pelo carinho.

A minha grande família que está espalhada entre Alagoas, Minas Gerais e São Paulo, que apesar da distância, sempre acreditaram e me incentivaram. Um grande obrigado!

*Dedico este trabalho, também, ao meu orientador,
Prof. Dr. André Luiz Bogado,
por sempre acreditar em mim e me desafiar constantemente.
Obrigado por todo o conhecimento compartilhado desde a primeira
disciplina da graduação, até a conclusão deste trabalho. Espero poder
manter essa nossa parceria por muito mais tempo!*

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da minha vida e por estar sempre me guiando pelo caminho correto, onde pude conhecer muitas pessoas maravilhosas.

Ao meu avô materno, José Manuel (in memorian), obrigado pelas conversas divertidas, guardarei elas para o resto da minha vida. À minha avó paterna, Petrócia, obrigado por todo o amor.

Aos meus primos e primas, Vinni, Pry, Dani, Roni, Xandi, Wanderson, Cleitor, Neto, Jermandra... obrigado por todos os momentos de diversão.

Aos meus tios, tias e toda a minha família. Obrigado pelo grande incentivo. Amo todos vocês.

Aos meus amigos, colegas de classe e de laboratório que conquistei: Igor, Ellen, Thais, Murilo, Isabela, Felipe, Jonathan, Rebecca, Jordy, Mirela, Vitória, Ana Maria, Allana, Naiara, Matheus Henrique, Ana Laura, Mayara, Bianca, Mateus, Guilherme, Ayeska, Ana Clara, Luiz Felipe, Carol, Letícia, Renan, Isabella Martins, Cássio, Galete, John, Gabriel, Marcos, Allysson, Anny Carolina. Todos vocês contribuíram positivamente nesta etapa da minha vida. Obrigado pelo companheirismo, pelos momentos de diversão e pelos bate-papos sobre a química que tanto amamos, obrigado, principalmente, pela amizade. Vocês estarão sempre em meu coração.

A todos os amigos do ensino médio, em especial Luan, por terem me incentivado a iniciar este curso; agora posso dizer que químicos não são loucos, na verdade, estão mais para curiosos haha... Sempre lembrarei de vocês.

Aos amigos de jogatina Mateus (Abelhinha/ haha), Alessandro (Superman_Prime), Ericson (Ericdecosta), Andrio (SunHead), Cristiano, Gustavo, Fernando (Zara), Gabriel (Miraimpecável), Maicon (zuera_com_limites), Fernando (Prozin), Igor (Babaum), Marcos (Miniú), Giovani (DarkFury), Antenor (Espartano). Obrigado pelos bons momentos! Nada melhor que tirar o stress do dia com aquela partida top!!

A todos os professores que fizeram parte da minha formação básica, em especial os professores da E. E. Coronel Tônico Franco (2013-2015) Beth, Duílio, Rívia e João Neto. Obrigado por terem despertado em mim o amor pelas ciências exatas e principalmente pela química.

A todo o corpo docente do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal – UFU – em especial André Santos, Anizio, Bogado, Dinelli, Antônio (Flash), Gilberto, Hugo, José Gonçalves, Juliano Soares, Kikuti, Leonardo Ueno, Regina, Renata, Rosana e Panatieri por todos os ensinamentos passados durante a minha graduação. Agora não tenho dúvidas que a química é fascinante!

Agradeço aos membros da banca, Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli e Prof. Dr. Cid Pereira, por terem aceitado tão prontamente a participar dessa comissão examinativa.

Ao Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, pela realização dos cálculos de DFT e pelo auxílio na interpretação dos mesmos.

À Profa. Dra. Renata Galvão de Lima, pelo auxílio nas medidas de fluorescência dos complexos e interpretação dos resultados.

Aos técnicos que cuidaram tão bem dos nossos laboratórios do A2.

Aos servidores da Universidade Federal de Uberlândia, do Campus Pontal.

À CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

EPÍGRAFE

“Se sentir que chegou ao seu limite, lembre-se do motivo pelo qual você cerra os punhos, lembre-se porque resolveu trilhar este caminho e permita que essa memória o carregue além de seus limites.”

(My Hero Academia)

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de três novos complexos mononucleares de rutênio II contendo ligantes diimínicos simétricos e monofosfinas. Os complexos foram obtidos com a substituição de um agrupamento PPh₃ (trifenilfosfina) por um ligante diimínico, na esfera de coordenação do complexo precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], em atmosfera de argônio, utilizando tolueno como solvente. Os ligantes diimínicos utilizados na síntese desses complexos possuem grupos metil nas posições *orto* e/ou *para* dos anéis aromáticos e foram sintetizados a partir de reações de condensação de anilinas e glioxal (dialdeído com fórmula C₂H₂O₂) na presença de água e isopropanol como solvente. Também foram sintetizados outros três ligantes diimínicos que possuem grupos metil, etil e isopropil nas posições *orto* ou *para* dos anéis aromáticos e que se apresentam promissores para a síntese de novos complexos de coordenação devido às suas características estéricas diferentes. Os resultados de espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis, auxiliados aos cálculos de DT-DFT, e as análises por espectroscopia vibracional na região do IV sugerem a coordenação do ligante diimínico ao complexo precursor. As análises eletroquímicas por voltametria cíclica para os complexos apresentaram valores de potenciais de oxidação e redução consistentes com suas estruturas. Os espectros de RMN de ¹H para os ligantes diimínicos apresentaram sinais próximos de 8,44 e 8,11 ppm, que são referentes aos núcleos de hidrogênio ligados aos carbonos imínicos. Os espectros de RMN de ¹³C para os ligantes diimínicos apresentaram sinais próximos de 163,50 e 159,00 ppm, que são referentes aos núcleos de carbono, dos agrupamentos imínicos, ligados diretamente aos átomos de nitrogênio. Já os espectros de RMN de ³¹P{¹H} pra os complexos [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)] e [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)] mostraram que os fósforos são magneticamente equivalentes e, portanto, esses complexos apresentam nomenclatura *cis* direcionada aos cloros.

Palavras-chave: Rutênio (II), Diiminas Simétricas, Monofosfinas, Química de Coordenação.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of three new mononuclear ruthenium II complexes containing symmetric diimine ligands and monophosphine. The complexes were obtained by replacing a PPh₃ group (triphenylphosphine) with a diimino ligand, in the sphere of coordination of the precursor complex [RuCl₂(PPh₃)₃], in an argon atmosphere, using toluene as solvent. The diimine ligands used in the synthesis of these complexes have methyl groups in the *ortho* and / or *para* positions of the aromatic rings and were synthesized from condensation reactions of anilines and glyoxal (dialdehyde with formula C₂H₂O₂) in the presence of water and isopropanol as a solvent. Three other diimino ligands have also been synthesized which have methyl, ethyl and isopropyl groups in the *ortho* or *para* positions of the aromatic rings and which are promising to synthesize new combination complexes due to their different steric characteristics. The results of the electronic absorption spectroscopy in the UV / Vis region, aided by TD-DFT calculations, and the analysis by vibrational spectroscopy in the IR region, suggest the coordination of the diimino ligand to the precursor complex. The electrochemical analyzes by cyclic voltammetry for the complexes showed values of oxidation and reduction potentials consistent with their structures. The ¹H NMR spectra for the diimino ligands showed signals close to 8.44 and 8.11 ppm, which refer to the hydrogen nucleus linked to the imino carbons. The ¹³C NMR spectra for the diimino ligands showed signals close to 163.50 and 159.00 ppm, which refer to the carbon nucleus of the imino groups, directly linked to the nitrogen atoms. The ³¹P {¹H} NMR spectra for the [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)] and [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)] complexes showed that the phosphines are magnetically equivalent and, therefore, these complexes have *cis* nomenclature directed to chlorine.

Keywords: Ruthenium (II), Symmetric Diimines, Monophosphines, Coordination Chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação das interações metal-ligante. 1= ligação σ e 2 = retrodoação π	21
Figura 2: Diagrama Jablonski.....	22
Figura 3: Configurações de estados excitados singletos e tripletos.....	23
Figura 4: Estrutura do ligante (1) = (2,4,6-Trime).	28
Figura 5: Estrutura do ligante (2) = (2,4-Dime).	29
Figura 6: Estrutura do ligante (3) = (2,6-Dime).	30
Figura 7: Estrutura do ligante (4) = (4-Metil).	30
Figura 8: Estrutura do ligante (5) = (2,6-Dietil).	31
Figura 9: Estrutura do ligante (6) = (2,6-iPr).	32
Figura 10: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	34
Figura 11: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	34
Figura 12: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	35
Figura 13: Espectro IV do ligante (1) = (2,4,6-Trime).....	37
Figura 14: Espectro IV do ligante (2) = (2,4-Dime).....	37
Figura 15: Espectro IV do ligante (3) = (2,6-Dime).....	38
Figura 16: Espectro IV do ligante (4) = (4-Me).	38
Figura 17: Espectro IV do ligante (5) = (2,6-Dietil).	39
Figura 18: Espectro IV do ligante (6) = (2,6-iPr).	39
Figura 19: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (1) = (2,4,6-Trime).	41
Figura 20: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,6-Dime).	43
Figura 21: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,4-Dime).	43
Figura 22: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (4-Me).....	44
Figura 23: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (2,6-Dietil).	44
Figura 24: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (2,6-iPr).	45
Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4,6-Trime).	46
Figura 26: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,6-Dime).	48
Figura 27: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4-Dime).	49
Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100,62 MHz) do ligante (4-Me).....	49
Figura 29: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100,62 MHz) do ligante (2,6-Diet).	50
Figura 30: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100,62 MHz) do ligante (2,6-iPr).	50
Figura 31: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4,6-Dime) a $4,16 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ em acetonitrila.	52

Figura 32: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-Dime) a $4,00 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em acetonitrila...	52
Figura 33: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4-Dime) a $4,24 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em acetonitrila...	53
Figura 34: Espectro UV-Vis para o ligante (4-Metil) em acetonitrila (análise qualitativa).	53
Figura 35: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-Dietil) a $6,50 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em acetonitrila.	54
Figura 36: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-iPr) a $10,020 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ em acetonitrila...	54
Figura 37: Espectro de RMN ³¹ P { ¹ H} (CDCl ₃ ; 202,45 MHz) do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)].	55
Figura 38: Espectro de RMN ³¹ P { ¹ H} (CDCl ₃ ; 202,45 MHz) do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)].	56
Figura 39: Espectro IV para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.....	57
Figura 40: Espectro IV com ampliação de 3300 a 2500 cm ⁻¹ para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	57
Figura 41: Espectro IV com ampliação de 1800 a 1300 cm ⁻¹ para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	58
Figura 42: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1300 a 650 cm ⁻¹ para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	59
Figura 43: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm ⁻¹ para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.	60
Figura 44: Espectro IV do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)] e seu respectivo ligante.	61
Figura 45: Espectro IV do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)] e seu respectivo ligante.	62
Figura 46: Voltamograma cíclico registrado do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)], em CH ₂ Cl ₂ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s ⁻¹	64
Figura 47: Voltamograma cíclico registrado do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)], em CH ₂ Cl ₂ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s ⁻¹	65
Figura 48: Voltamograma cíclico registrado do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Trime)], em CH ₂ Cl ₂ , contendo 0,1 mol L ⁻¹ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s ⁻¹	65
Figura 49: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)].	66
Figura 50: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)].	69
Figura 51: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)].	72
Figura 52: Espectro UV-Vis para os complexos [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] e [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)], obtidos em diclorometano a 5×10^{-4} mol L ⁻¹	74

Figura 53: Espectro UV-Vis para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)] e para o ligante livre (2,4,6-Trime).	75
Figura 54: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)] e seu respectivo ligante.....	75
Figura 55: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)] e seu respectivo ligante.....	76
Figura 56: Comparação dos espectros UV/Vis do precursor com os complexos diimínicos...	77
Figura 57: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 298 nm para o complexo (1).....	78
Figura 58: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 294 nm para o complexo (2).....	78
Figura 59: Espectro de RMN ¹ H com ampliação para o ligante 2,6-Dime.	85
Figura 60: Espectro de RMN ¹ H com ampliação para o ligante 2,4-Dime.	85
Figura 61: Espectro de RMN ¹ H com ampliação para o ligante 4-Metil.	86
Figura 62: Espectro de RMN ¹ H com ampliação para o ligante 2,6-Dietil.	86
Figura 63: Espectro de RMN ¹ H com ampliação para o ligante 2,6-iPr.	87
Figura 64: Espectro IV com ampliação de 1700 a 650 cm ⁻¹ para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.	88
Figura 65: Espectro IV com ampliação de 650 a 200 cm ⁻¹ para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.	88
Figura 66: Espectro IV com ampliação de 1700 a 650 cm ⁻¹ para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.	89
Figura 67: Espectro IV com ampliação de 650 a 200 cm ⁻¹ para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.	89
Figura 68: Curva de titulação do ligante (2,4,6-Trime).....	90
Figura 69: Curva de titulação do ligante (2,4-Dime).	91
Figura 70: Curva de titulação do ligante (2,6-Dime).	91
Figura 71: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4,6-Trime).	92
Figura 72: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4-Dime).	92
Figura 73: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,6-Dime).	93
Figura 74: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).....	94
Figura 75: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).	95
Figura 76: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).....	96
Figura 77: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).	97

Figura 78: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).....	98
Figura 79: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de análise elementar para os ligantes diimínicos.....	36
Tabela 2: Dados de espectroscopia na região do infravermelho para os ligantes diimínicos. .	40
Tabela 3: Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹ H.	41
Tabela 4: Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para os grupos funcionais dos ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹ H.	42
Tabela 5: Valores de deslocamento químico (ppm) para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹³ C.	46
Tabela 6: Valores de deslocamento químico (ppm) para os grupos funcionais dos ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹³ C.	47
Tabela 7: Deslocamentos químicos observados para os átomos C-3 quando ligados a diferentes substituintes.	48
Tabela 8: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes diimínicos.	51
Tabela 9: Dados de espectroscopia na região do IV para os ligantes diimínicos e seus respectivos complexos.	60
Tabela 10: Dados de espectroscopia na região do IV para os complexos.	61
Tabela 11: Dados de Voltametria Cíclica para os complexos diimínicos de Rutênio II.	63
Tabela 12: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)].	67
Tabela 13: Transições calculadas, energias envolvidas, configurações importantes e contribuições orbitais para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)].	68
Tabela 14: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)].	69
Tabela 15: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energias envolvidas nas transições, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)].	70
Tabela 16: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)].	72
Tabela 17: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energia envolvida em cada transição, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)].	73

Tabela 18: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos diimínicos.....	76
Tabela 19: Dados calculados/obtidos para emissão em 345, 348 nm.	79
Tabela 20: Valores para E_{HOMO} e E_{LUMO} , obtidos por TD-DFT e experimentalmente.	79
Tabela 21: Valores de pK_{a1} e pK_{a2} e DP para os ligantes.	93

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Rota de síntese dos ligantes diimínicos.	27
Esquema 2: Representação da reação de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	32
Esquema 3: Rota de síntese dos complexos.	33

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RMN ^1H	- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ^{13}C	- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	- Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo Desacoplado de Hidrogênio
CHN	- Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
IV	- Espectroscopia na região do Infravermelho
UV/Vis	- Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-visível
VC	- Voltametria Cíclica
DFT	- Teoria do Funcional da Densidade
TD-DFT	- Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
IL	- Transições Inter e Intra Ligante
TCML	- Transferência de Carga Metal - Ligante

SUMÁRIO

1 Introdução	20
1.1 Rutênio	20
1.2 Ligantes Imínicos	20
1.3 Ligantes Fosfínicos	21
1.4 Fotofísica de complexos de rutênio	22
2 Objetivo	24
3 Parte Experimental	25
3.1 Obtenção da Atmosfera inerte.....	25
3.2 Solventes	25
3.3 Reagentes	25
3.4 Instrumentação	25
3.4.1 Análise Elementar	25
3.4.2 Espectros na região do Infravermelho (FT-IR).....	26
3.4.3 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN).....	26
3.4.4 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).26	
3.4.5 Espectros de fluorescência	26
3.4.6 Medidas Eletroquímicas: Voltamogramas Cíclicos	27
3.5 Síntese dos ligantes diimínicos	27
3.5.1 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4,6-Trime)	28
3.5.2 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4-Dime).....	29
3.5.3 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,6-Dime).....	29
3.5.4 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(4-metilfenil)etano-1,2-diimina. (4-Metil)	30
3.5.5 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dietilfenil)etano-1,2-diimina. (2,6-Dietil).....	31
3.5.6 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis[2,6-bis(propan-2-il)fenil]etano-1,2-diimina. (2,6- <i>i</i> Pr)	31

3.6 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	32
3.7 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$	33
3.7.1 Síntese do complexo (1) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	33
3.7.2 Síntese do complexo (2) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	34
3.7.3 Síntese do complexo (3) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	35
4 Resultados e Discussões	35
4.1 Caracterização dos Ligantes Diimínicos.....	35
4.1.1 Análise Elementar	35
4.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	36
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN ^1H	40
4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono, RMN ^{13}C	45
4.1.5 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis.....	50
4.2 Caracterização dos Complexos	55
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	55
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	56
4.2.3 Estudo eletroquímico dos complexos através de voltametria cíclica (VC).....	62
4.2.4 Cálculos de TD-DFT para os complexos	66
4.2.4.1 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	66
4.2.4.2 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	69
4.2.4.3 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	71
4.2.5 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis (experimental) ...	74
4.2.6 Análise de fluorescência dos complexos.....	77
5 Conclusão	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A: Ampliação dos espectros de RMN ^1H dos ligantes.	85
APÊNDICE B: Espectros de IV ampliados nas regiões entre 1700-200 cm^{-1}	88
APÊNDICE C: Estudos de pKa dos ligantes	90
APÊNDICE D: Orbitais de fronteira calculados por DFT.	94

1 Introdução

1.1 Rutênio

Isolado e identificado como um novo elemento em 1844 pelo químico russo Karl Karlovitch Klaus, o rutênio é encontrado na natureza junto aos outros metais do grupo da platina Pt, Pd, Ir, Os e Rh. Sua baixa abundância relativa o atribui um alto valor de mercado, onde as maiores quantidades de rutênio que circulam o mundo são provenientes de minas localizadas na África do Sul, nas Américas do Norte e do Sul e nos Montes Urais (Rússia), sendo que no Brasil não existe atividades de extração no metal.¹

O rutênio possui configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ e seu íon metálico forma um número extremamente elevado de compostos de coordenação que, por sua vez, possuem diversas aplicações industriais, tais como na produção de polímeros, ácido acético, hidrogenação catalítica e metátese de oleofinas, além de algumas aplicações na área eletroquímica.¹ Sua forma comercial mais comum é o $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que é solúvel em água, metanol e etanol, sendo o principal precursor para a síntese de vários complexos.² Tais complexos apresentam alta seletividade, estereoespecificidade, reatividade e condições reacionais mais brandas em relação às reações de hidrogenação.² Sua contribuição na catálise, em especial a catálise homogênea, vem crescendo cada vez mais, haja vista que seu menor valor comercial o destaca em relação aos metais mais conceituados na área, como o paládio e o ródio.³

A síntese dos complexos de rutênio pode ser facilitada quando sua esfera de coordenação contiver cloretos como ligantes. Cloretos são lábeis e sofrem efeito da influência *trans*, a qual define-se como a tendência em que um ligante (L) enfraquece a ligação contrária a ele (M-Y), no estado fundamental de um composto (L-M-Y). Em outras palavras, esse efeito termodinâmico contribui para a velocidade da reação, reduzindo a barreira de ativação para romper a ligação (M-Y).⁴

Os principais grupos de ligantes que constituem os complexos de rutênio são as fosfinas terciárias⁵, carbonilo⁶, carbenos⁵, bases de Schiff², arenos² e dienos⁷.

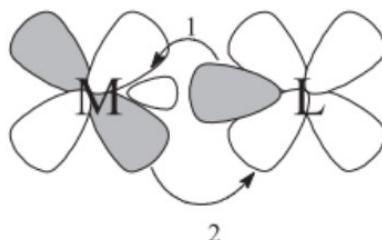
1.2 Ligantes Imínicos

As iminas (ou bases de Schiff) são ligantes contendo a unidade $-\text{C}=\text{N}-$, no qual o nitrogênio possui hibridização sp^2 . Quando os metais, em estado de oxidação baixo, estão ligados aos ligantes imínicos, sua estabilização aumenta devido ao fato das iminas serem

adequadas à retroligação por possuírem orbitais π^* vazios capazes de interagir com o metal, além de terem pares de elétrons propensos à formação de ligações sigmas fortes.³ Dessa maneira, as bases de Schiff são de grande importância na química de coordenação, pois os complexos estáveis formados geralmente possuem propriedades catalíticas e biológicas úteis.^{8,9}

A retrodoação ou retroligação é uma interação que resulta em ligações mais estáveis, na qual a densidade eletrônica é igualmente compartilhada entre o ligante e o metal. A retroligação ocorre quando os orbitais do ligante e do metal possuem simetria e energia adequada e orbitais preenchidos ou semi-preenchidos capazes de receber ou doar densidade eletrônica. Quando os ligantes têm orbitais π^* vacantes (como as PPh_3) ou orbitais d de energia adequada, há a possibilidade de retrodoação π , e os ligantes podem ser aceptores- π . Quanto mais densidade eletrônica é transferida ao metal pela ligação σ , mais densidade é deslocada para o ligante por meio da ligação π (Figura 1). Para ligantes do tipo doadores- π (como os haletos), seus elétrons π e σ ligantes são doados simultaneamente para o metal. Essa doação π diminui a diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g do campo cristalino enquanto que a receptação π aumenta.⁴

Figura 1: Representação das interações metal-ligante. 1 = ligação σ e 2 = retrodoação π .



Fonte: Referência 4.

Dentre as diiminas, que são ligantes contendo dois nitrogênios imínicos, a 2,2'-bipiridina é o ligante mais estudado. Devido à sua rotação, sua estrutura permite apenas um modo de coordenação, formando anéis quelatos de 5 membros até com metais que possuem alta instabilidade.³

1.3 Ligantes Fosfínicos

Na química de coordenação e organometálicos, as fosfinas são os ligantes mais frequentes em suas estruturas, devido à capacidade de possibilitar uma análise de reatividade e estabilidade de muitos complexos, a partir de suas propriedades estéricas.^{3,5,10}

De maneira semelhante aos ligantes imínicos, as fosfinas também são adequadas à retrodoação π , pois possuem um par de elétrons capaz de formar ligações sigmas estáveis e

orbitais híbridos $3d$ e σ^* vazios, capazes de receber elétrons. Outra característica importante das fosfinas é que são bases moles, assim, quando coordenadas em metais de transição do bloco d com baixo estado de oxidação, é gerada uma alta estabilidade nos complexos.^{3,10}

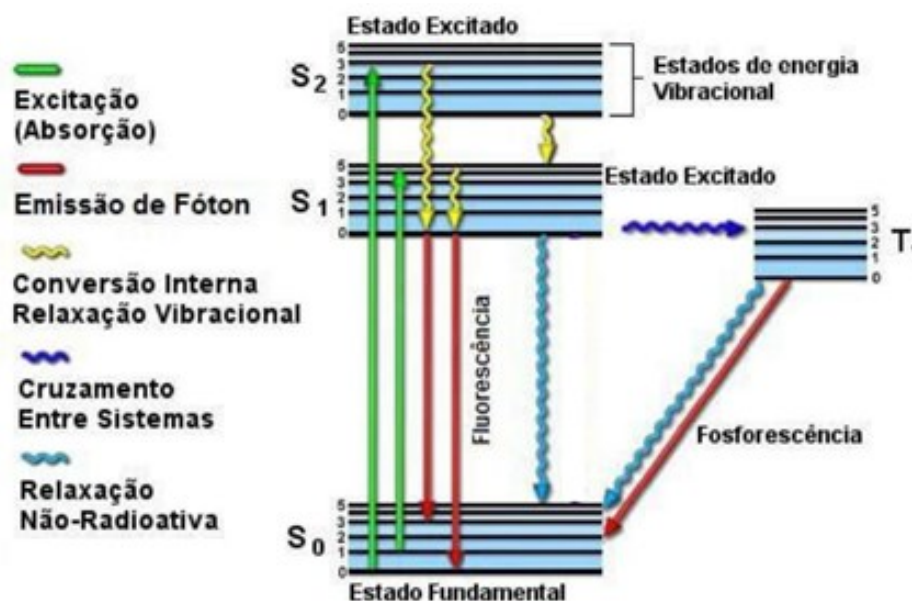
Uma das principais aplicações de compostos que contêm fosfinas está relacionada à catálise homogênea. Os complexos de rutênio contendo a trifenilfosfina (PPh_3): $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_n]$ ($n=3$ ou 4), $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$, são exemplos de excelentes catalisadores para reações de hidrogenação homogênea de alcenos.¹⁰

1.4 Fotofísica de complexos de rutênio

Alguns compostos quando excitados em solução podem reemitir toda ou parte desta energia fornecida como radiação.¹¹ De acordo com a Lei de Stokes, o máximo de banda de espectro de emissão está localizado em um comprimento de onda maior do que a de qualquer radiação incidente ou de banda máxima de excitação, pois a perda de energia do estado excitado se dá através das relaxações vibracionais.^{11,12} Após a excitação, a intensidade da luz emitida decresce exponencialmente e, dependendo do tempo de decaimento, o composto pode ser considerado fluorescente (10^{-8}s), fosforescente (1s) ou pode possuir ambas as propriedades.¹¹

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são normalmente ilustrados pelo diagrama Jablonski (Figura 2).¹¹

Figura 2: Diagrama Jablonski.

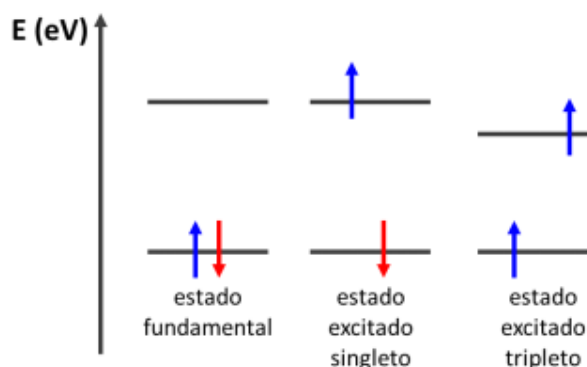


Fonte: Referência 11.

Quando uma molécula em solução, que está no seu estado singleto fundamental S_0 , a um nível vibracional fundamental V_0 , sofre excitação para um estado singleto de maior energia S_1 vibracional V_1 , ela libera o excesso de energia na forma de calor para a vizinhança através das colisões com as moléculas do solvente.¹² Essa relaxação vibracional é característica de uma Conversão Interna, que é um tipo de transição não radiativa entre os níveis vibracionais de estados de mesma multiplicidade.^{11,12} Como a diferença de energia entre S_1-S_0 é maior que S_2-S_1 , a Fluorescência envolve basicamente a transição S_1-S_0 .¹² Esses estados eletrônicos singletes, são caracterizados pelo pareamento dos spins eletrônicos após terem atingido a excitação (Figura 3).^{11,12}

Outro tipo de processo não radiativo pelo qual a molécula libera a energia absorvida é chamado de Cruzamento Intersistema, que é uma transição entre níveis de energia similares, mas que envolve diferentes multiplicidades de estados eletrônicos.^{11,12} Dessa forma, a transição ocorre entre um estado singleto excitado S_1 para um nível vibracional de um estado tripleto T_n . Desse nível, pode haver o relaxamento vibracional para o estado T_1 em seu nível vibracional menos energético. A emissão de radiação a partir deste estado tripleto T_1 para o estado singleto fundamental S_0 é então denominada Fosforescência, onde o tempo de decaimento lento é devido à inversão do spin do elétron (tripleto \rightarrow singleto), e ao efeito spin-órbita notável em metais pesados.¹²

Figura 3: Configurações de estados excitados singletos e tripletos.



Fonte: Referência 12.

Recentemente, os estudos envolvendo a fotoquímica de complexos de rutênio mostraram que a modificação de sua estrutura fotofísica, através da introdução de diferentes ligantes, muda o caráter dos estados excitados desses compostos, tornando-os mais atraentes como fotossensibilizadores, fotocatalisadores e como sensores biofísicos e imunoenaios.^{13, 14}

2 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo:

- Sintetizar ligantes diimínicos contendo grupos metil, etil e isopropil nas posições *orto* e/ou *para* dos anéis aromáticos.
- Sintetizar complexos de rutênio II contendo monofosfinas e ligantes diimínicos, de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, onde PPh_3 = trifenilfosfina e N-N = ligantes diimínicos.
- Caracterizar os ligantes pelas técnicas de análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/Vis) e ressonância magnética nuclear RMN de ^1H e de ^{13}C .
- Caracterizar os complexos pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível (UV/vis), ressonância magnética nuclear RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, voltametria cíclica (VC).
- Analisar as propriedades luminescentes dos complexos por fluorometria.

3 Parte Experimental

3.1 Obtenção da Atmosfera inerte

Todas as sínteses dos complexos neste trabalho foram realizadas sob atmosfera inerte, onde esta foi obtida através da passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas de vidro contendo ácido sulfúrico, sílica gel azul (4-8 mm), cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS- Sigma Aldrich, onde o catalisador, para permanecer ativo é mantido a 60°C. Tal procedimento tem como função desoxigenar e secar o gás comercial 99,999% de procedência da Indústria Brasileira de Gases (IBG).

3.2 Solventes

Para os ligantes, o isopropanol utilizado como solvente nas sínteses passou por processos de purificação segundo métodos usuais da literatura.¹⁵ Para os complexos, o tolueno, utilizado para a síntese, e o *n*-hexano, utilizado na etapa de precipitação, foram previamente purificados¹⁵, secos¹⁵ e deaerados em atmosfera de argônio.

3.3 Reagentes

Todos os compostos utilizados na síntese do complexo precursor foram utilizados conforme recebidos, sendo todos de marca Aldrich. São eles: Tricloreto de Rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e trifenilfosfina (PPh_3) com 99% de pureza.

3.4 Instrumentação

3.4.1 Análise Elementar

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras contendo os ligantes sintetizados neste trabalho foi realizada em um analisador CHNS-O Thermo Scientific modelo FLASH 2000, acoplado a uma ultramicro balança Mettler Toledo Modelo XP6 com precisão de $\pm 0.000001\text{g}$, do Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.4.2 Espectros vibracionais na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais na Região do Infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos – GMIT e encontra-se a disposição no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

3.4.3 Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN)

Todos os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance III 500 operado a 11,75 Teslas; ^1H foi observado a 500,13 e 400,13 MHz, ^{13}C a 125,75 e 100,62 MHz e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 202,45 MHz, utilizando-se uma sonda de observação de banda larga (BBO) a 25 ° C, em solução de CDCl_3 . O TMS foi utilizado como referência interna para ^1H e ^{13}C ; os sinais foram registrados como s = singleto, d = dubleto, t = tripleto, q = quarteto, sept = septeto e m = multipeto. O instrumento pertence ao laboratório de RMN do Departamento de Química da UFG - Goiânia.

3.4.4 Espectros de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1800, com controlador de temperatura SHIMADZU modelo TCC-100 (a $25,0 \pm 0,1$ °C), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, na faixa de 200 a 800 nm. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.4.5 Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies®, de modelo Cary Eclipse. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório e Equipamentos Multiusuários do Pontal (LEMUP), do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP), da UFU.

As amostras dos complexos contendo 2,4-Dime e 2,4,6-Trime foram excitadas em 300 nm e submetida à varredura espectrofotométrica de 200 à 800 nm, utilizando-se uma cubeta de

quartzo de 1,000 cm de caminho óptico. O experimento foi realizado à temperatura controlada, de 308 K.

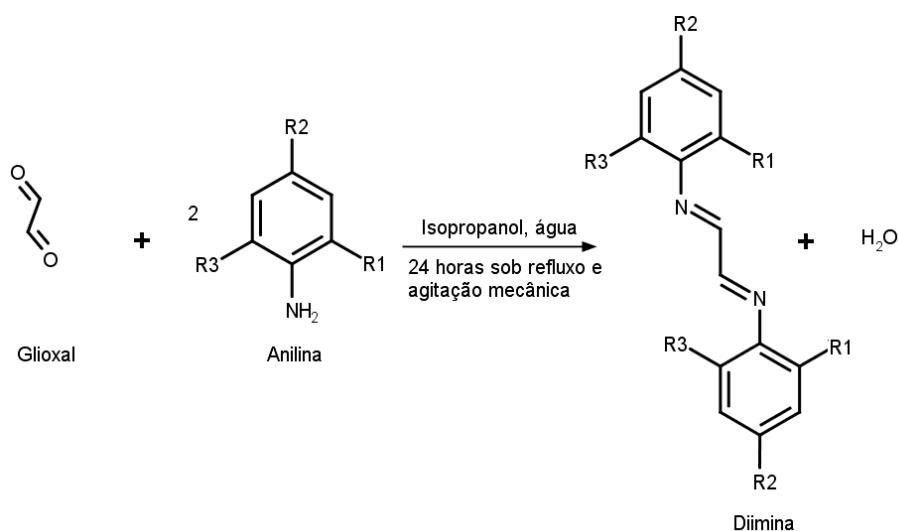
3.4.6 Medidas Eletroquímicas: Voltamogramas Cíclicos

Os dados eletroquímicos foram obtidos em um potenciostato/galvanostato μ -autolab controlado pelo software Nova 1.11. As soluções eletrolíticas foram preparadas em diclorometano, previamente desaerado com argônio, utilizando o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (HTBA) como eletrólito de suporte. As concentrações das soluções foram de 0,1 mol L⁻¹ e da ordem de 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ dos compostos a serem analisados. A célula eletroquímica possuía capacidade para 5 mL e configuração de três eletrodos: eletrodo de trabalho e contra eletrodo de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl. O potenciostato/galvanostato pertence ao LEMUP – Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal.

3.5 Síntese dos ligantes diimínicos

Os ligantes foram preparados segundo descrito por Delaude¹⁶ e colaboradores. A rota sintética geral para a síntese dos ligantes diimínicos é descrita como se segue: as anilinas *orto* e/ou *para* substituídas (30 mmol) foram dissolvidas em 15 mL de isopropanol, seguida do gotejamento de 1,73 mL (38 mmol) de uma solução de glioxal 40% em água. Esta mistura foi mantida sob refluxo e agitação magnética por 24 horas. Após este período, o sistema reacional foi mantido em repouso até a temperatura ambiente e finalmente resfriado até 8°C. Os cristais amarelos formados foram filtrados ainda frios e lavados com água gelada.

Esquema 1: Rota de síntese dos ligantes diimínicos.



Ligante	R1	R2	R3
(1) = (2,4,6-Trime)	CH ₃	CH ₃	CH ₃
(2) = (2,4-Dime)	CH ₃	CH ₃	H
(3) = (2,6-Dime)	CH ₃	H	CH ₃
(4) = (4-Metil)	H	CH ₃	H
(5) = (2,6-Dietil)	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
(6) = (2,6- <i>i</i> Pr)	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂

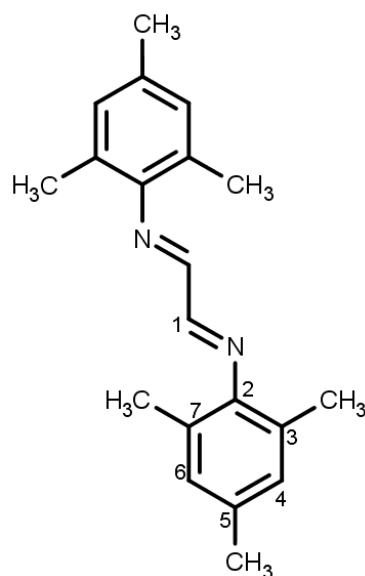
Fonte: O autor.

3.5.1 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,4,6-trimetilfenil)etano-1,2-diimina.

(2,4,6-Trime)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 3,836g) 80,19%. **CHN calculado para C₂₀H₂₄N₂ (%):** calculado (experimental): C 82,15 (81,87) %; H 8,27 (8,43) %; N 9,58 (9,29) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 400,13 MHz) ppm:** 8,13 (*s*, H-1); 6,94 (*s*, H-4, H-6); 2,32 (*s*, CH₃-5); 2,19 (*s*, CH₃-3, CH₃-7). **RMN ¹³C (CDCl₃; 100,62 MHz) ppm:** 163,50 (C-1); 147,46 (C-2); 134,29 (C-5); 129,02 (C-3, C-7); 126,58 (C-4, C-6); 20,80 (CH₃-5); 18,24 (CH₃-3, CH₃-7). **FT-IR/ATR (cm⁻¹):** 1616 (ν_{C=N}). **UV-Vis** (Acetonitrila, 4,16x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹): 204 (4,60), 230 (4,13), 257 (3,81), 361 (3,41).

Figura 4: Estrutura do ligante (1) = (2,4,6-Trime).

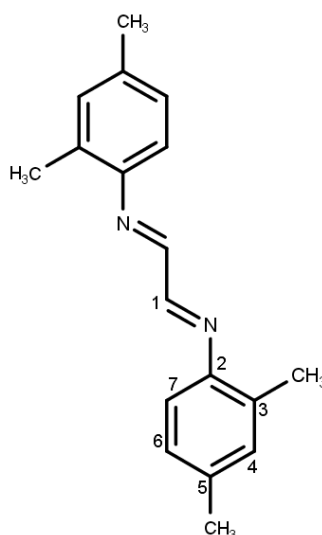


Fonte: O autor.

3.5.2 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,4-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,4-Dime)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 2,587g) 65,24%. **CHN calculado para C₁₈H₂₀N₂ (%):** calculado (experimental): C 81,78 (81,88) %, H 7,63 (7,86) %, N 10,60 (10,39) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) ppm:** 8,31 (s, H-1); 7,07 (s, H-4); 7,02 (d, J = 8,07 Hz, H-7); 6,93 (d, J = 8,07 Hz, H-6); 2,37 (s, CH₃-3); 2,33 (s, CH₃-5). **RMN ¹³C (CDCl₃; 125,75 MHz) ppm:** 159,00 (C-1); 147,04 (C-2); 137,31 (C-5); 133,11 (C-3); 131,43 (C-4); 127,35 (C-6); 117,06 (C-7); 21,01 (CH₃-3); 17,76 (CH₃-5). **FT-IR/ATR (cm⁻¹):** 1616 e 1609 (ν_{C=N}). **UV-Vis (Acetonitrila, 4,24x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹):** 228 (3,94), 245 (3,90), 279 (3,89), 357 (3,93).

Figura 5: Estrutura do ligante (2) = (2,4-Dime).

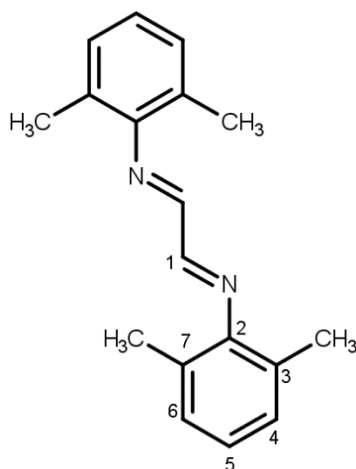


Fonte: O autor.

3.5.3 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dimetilfenil)etano-1,2-diimina. (2,6-Dime)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 2,2631g) 57,07%. **CHN calculado para C₁₈H₂₀N₂ (%):** calculado (experimental): C 81,78 (81,95) %, H 7,63 (7,80) %, N 10,60 (10,39) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 500,13 MHz) ppm:** 8,11 (s, H-1); 7,08 (d, J = 7,50 Hz; H-4, H-6); 6,99 (t, J = 7,50 Hz, H-5); 2,08 (s, CH₃-3, CH₃-7). **RMN ¹³C (CDCl₃; 125,75 MHz) ppm:** 163,46 (C-1); 149,89 (C-2); 128,31 (C-3, C-7); 126,44 (C-4, C-6); 124,79 (C-5); 18,23 (CH₃-3, CH₃-7). **FT-IR/ATR (cm⁻¹):** 1617 (ν_{C=N}). **UV-Vis (Acetonitrila, 4,00x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ε, L mol⁻¹ cm⁻¹):** 251 (3,78), 355 (3,32).

Figura 6: Estrutura do ligante (3) = (2,6-Dime).

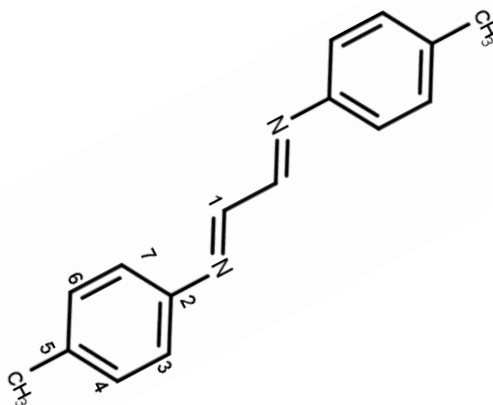


Fonte: O autor.

3.5.4 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(4-metilfenil)etano-1,2-diimina. (4-Metil)

O ligante foi obtido na forma de um pó de coloração castanho-amarelado. Rendimento: (m= 2,8429g) 80,20%. **CHN calculado para C₁₈H₂₀N₂ (%)**: calculado (experimental): C 81,32 (79,10) %, H 6,82 (6,80) %, N 11,85 (11,21) %. **NMR ¹H (CDCl₃; 400,13 MHz) ppm**: 8,44 (*s*, H-1); 7,72-6,50 (*m*, H-3, H-4, H-6, H-7); 2,42 (*s*, CH₃-5). **RMN ¹³C (CDCl₃; 100,62 MHz) ppm**: 159,09 (C-1); 147,57 (C-2); 138,15 (C-5); 130,05 (C-4, C-6); 121,36 (C-3, C-7); 21,18 (CH₃-5). **FT-IR/ATR (cm⁻¹)**: 1614 (ν_{C=N}). **UV-Vis (Acetonitrila, 1x10⁻⁸ mol L⁻¹), λ (nm)**: 249, 292, 350.

Figura 7: Estrutura do ligante (4) = (4-Metil).

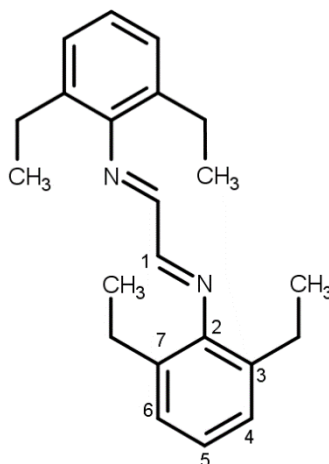


Fonte: O autor.

3.5.5 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis(2,6-dietilfenil)etano-1,2-diimina. (2,6-Dietil)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 1,9021 g) 39,57%. **CHN calculado para C₁₈H₂₀N₂ (%)**: calculado (experimental): C 82,45 (81,14) %, H 8,81 (8,98) %; N 8,74 (8,40) %. **NMR ¹H (CDCl₃; 400,13 MHz) ppm**: 8,15 (*s*, H-1); 7,17-7,09 (*m*, H-4, H-5, H-6); 2,55 (*q*, *J* = 7,52 Hz, $\underline{\text{CH}}_2\text{-Et}$) (*Et*= etil); 1,20 (*t*, *J*= 7,52 Hz, $\underline{\text{CH}}_3\text{-Et}$). **NMR ¹³C (CDCl₃; 100,62 MHz) ppm**: 163,21 (C-1); 149,28 (C-2); 132,35 (C-3, C-7); 126,55 (C-4, C-6); 125,02 (C-5); 24,71 ($\underline{\text{CH}}_2\text{-Et}$); 14,68 ($\underline{\text{CH}}_3\text{-Et}$). **FT-IR/ATR (cm⁻¹)**: 1617 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=N}}$). **UV-Vis** (Acetonitrila, 6,50x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹): 252 (4,24), 353 (3,69)

Figura 8: Estrutura do ligante (5) = (2,6-Dietil).

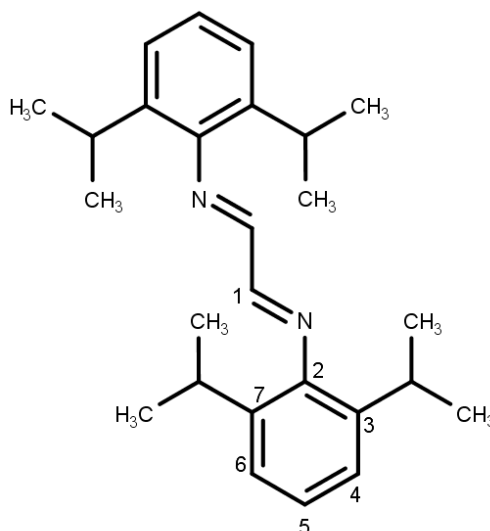


Fonte: O autor.

3.5.6 Síntese do ligante (1E,2E)-N1,N2-bis[2,6-bis(propan-2-il)fenil]etano-1,2-diimina. (2,6-*i*Pr)

O ligante foi obtido na forma de cristais amarelos. Rendimento: (m= 3,9462 g) 63,51%. **CHN calculado para C₂₀H₂₄N₂ (%)** (exp.): C 82,93 (84,51) %, H 9,64 (10,21) %, N 7,44 (7,33) %. **RMN ¹H (CDCl₃; 400,13 MHz) ppm**: 8,13 (*s*, H-1); 7,66 – 7,01 (*m*, H-4, H-5, H-6); 2,97 (*sept*, *J* = 6,87 Hz, $\underline{\text{CH}}\text{-}i\text{Pr}$) (*i*Pr= isopropil); 1,24 (*d*, *J* = 6,87 Hz, $\underline{\text{CH}}_3\text{-}i\text{Pr}$). **RMN ¹³C (CDCl₃; 100,62 MHz) ppm**: 163,14 (C-1); 148,05 (C-2); 136,74 (C-3, C-7); 125,16 (C-5); 123,22 (C-4, C-6); 28,08 ($\underline{\text{CH}}\text{-}i\text{Pr}$); 23,42 ($\underline{\text{CH}}_3\text{-}i\text{Pr}$). **FT-IR/ATR (cm⁻¹)**: 1626 ($\nu_{\text{C=N}}$). **UV-Vis** (Acetonitrila, 10,02x10⁻⁵ mol L⁻¹), λ (nm) (log ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹): 254 (4,02), 354 (3,41).

Figura 9: Estrutura do ligante (6) = (2,6-iPr).

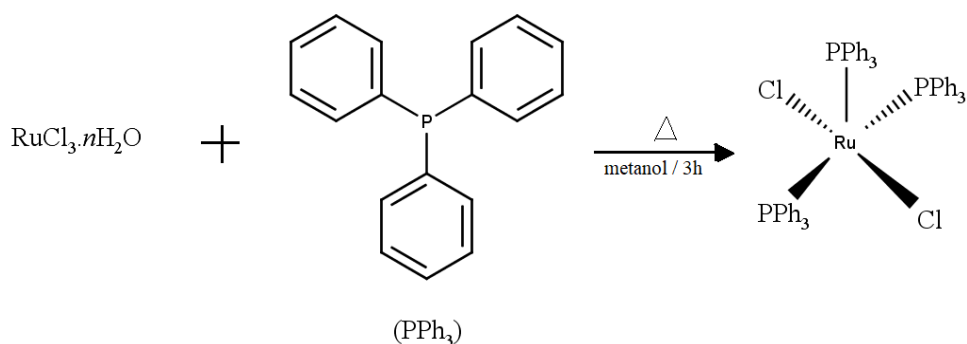


Fonte: O autor.

3.6 Síntese do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo precursor foi preparado conforme descrito por Wilkinson e Stepheson¹⁷ e exemplificado no Esquema 2. Em um balão de fundo redondo, adicionou-se $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2,0g; 7,6 mmol) em 100 mL de metanol que foi refluxado por 15 minutos. Em seguida, resfriou-se a solução e acrescentou-se trifenilfosfina (PPh_3) (11,05g; 45,1mmol), colocando-se na sequência a mistura resultante em refluxo por 3 horas. Observou-se a formação de um produto marrom escuro durante o resfriamento, o qual foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado com metanol e seco sob vácuo. Rendimento 7,92g (99%).

Esquema 2: Representação da reação de síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

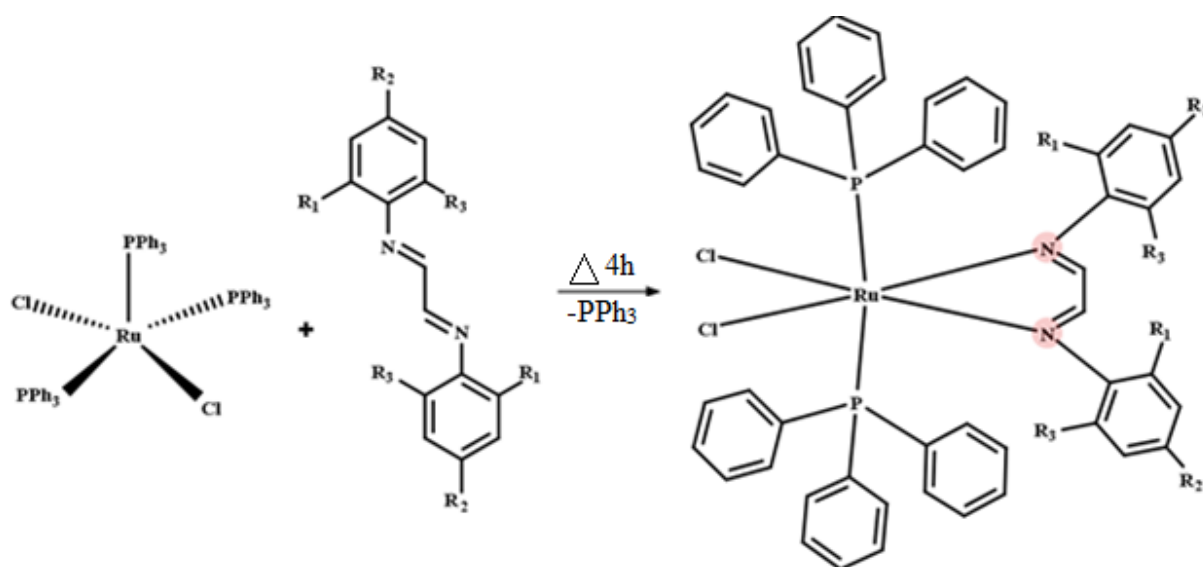


Fonte: Estruturas confeccionadas no software MarvinSketch pelo autor.

3.7 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$

A rota sintética para a síntese dos complexos com fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$ é descrita como se segue: Em um tubo Schlenk de 100 mL contendo 8 mL de tolueno, foram adicionados (0,0750 g ; 78,2 μmol) do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, e 93,8 μmol do respectivo ligante diimínico (numa proporção de 1:1,2 – precursor:ligante). O sistema foi mantido sob atmosfera inerte, agitação mecânica e refluxo por 4 horas. Posteriormente, foi adicionado *n*-hexano (15 mL) para precipitação do complexo, sob banho de gelo. O precipitado resultante foi filtrado por cânula, lavado com *n*-hexano (5 mL) três vezes e seco sob vácuo.

Esquema 3: Rota de síntese dos complexos.



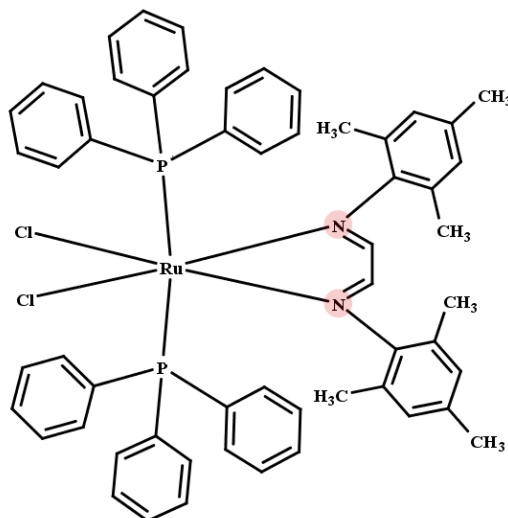
Complexo	R_1	R_2	R_3
1 = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$	CH_3	CH_3	CH_3
2 = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$	CH_3	CH_3	H
3 = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$	CH_3	H	CH_3

Fonte: Estruturas confeccionadas no software MarvinSketch pelo autor.

3.7.1 Síntese do complexo (1) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$

Obtido na forma de um pó verde-azulado. Rendimento: 0,044 g. (58,67%) **IV** (cm^{-1}): 1607($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). **UV-Vis** (CH_2Cl_2 , $9,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), λ (nm) ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 362 (2,69), 408 (2,59), 654 (3,87). **VC** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HTBA}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$): E_{ox} : 536,1 mV, E_{red} : 454,0 mV, $E_{1/2}$: 495 mV.

Figura 10: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.



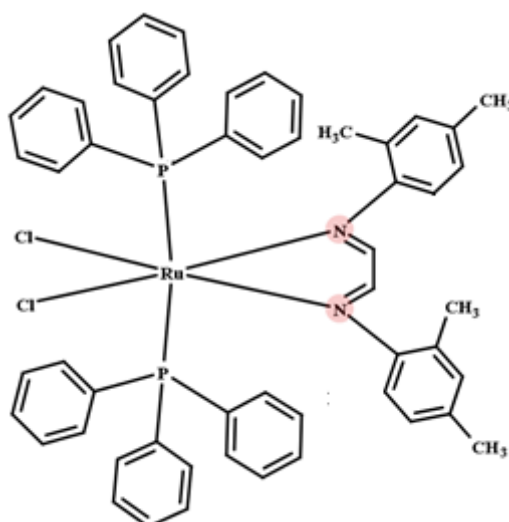
Fonte: Estrutura confeccionada no software MarvinSketch pelo autor.

3.7.2 Síntese do complexo (2) = $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$

Obtido na forma de um pó roxo. Rendimento: 0,0320 g (42,67%) **IV** (cm^{-1}): 1610($\nu_{\text{C=N}}$).

UV-Vis (CH_2Cl_2 , $4,58 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}), λ (nm) ($\log \epsilon$, $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 229 (4,52), 410 (3,38), 537 (2,32), 710 (3,73) **VC** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HTBA}$ 0,1 mol L^{-1}): E_{ox} : 586,7 mV, E_{red} : 480,0 mV, $E_{1/2}$: 533 mV.

Figura 11: Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$.

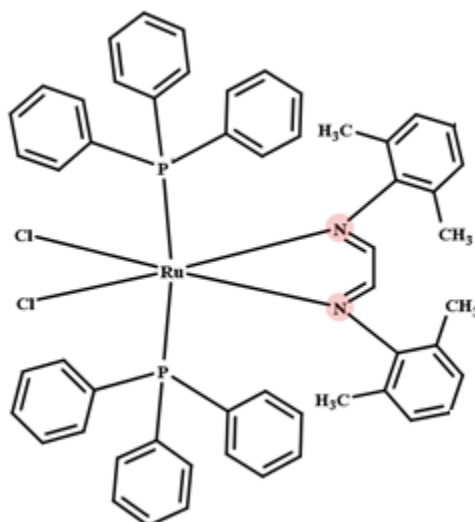


Fonte: Estrutura confeccionada no software MarvinSketch pelo autor.

3.7.3 Síntese do complexo (3) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)]

Obtido na forma de um pó azul-esverdeado. Rendimento: 0,0252 g (33,60%) **IV** (cm⁻¹): 1617($\nu_{C=N}$). UV-Vis (CH₂Cl₂, 5,08x10⁻⁴ mol L⁻¹), λ (nm) (log ϵ , L mol⁻¹ cm⁻¹): 230, 358, 410, 647 (4,04). **VC** (CH₂Cl₂/HTBA 0,1 mol L⁻¹): E_{ox} : 578,7 mV, E_{red} : 456,3 mV, $E_{1/2}$: 517 mV.

Figura 12: Estrutura do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].



Fonte: Estrutura confeccionada no software MarvinSketch pelo autor.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Ligantes Diimínicos

4.1.1 Análise Elementar

Os resultados das análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes 2,4,6-Trime, 2,6-Dime e 2,4-Dime forneceram uma indicação de suas fórmulas moleculares, que por sua vez são condizentes com as estruturas propostas. Os ligantes 4-Me e 2,6-Dietil apresentaram uma %C experimental abaixo do esperado para as suas estruturas propostas e o ligante 2,6-iPr apresentou uma %C e %H experimental acima do esperado, essas diferenças podem estar atribuídas à presença de impurezas. Vale ressaltar que todos os ligantes foram submetidos a etapas de recristalização: cada ligante sintetizado foi misturado à 10 mL de etanol a fim de se fazer uma solução saturada. Essa solução foi aquecida até a total dissolução do composto e posterior tratamento com banho de gelo e filtração a vácuo. A Tabela 1 apresenta os dados da análise elementar para os ligantes diimínicos.

Tabela 1: Dados de análise elementar para os ligantes diimínicos.

Composto	% C teor.	% C exp.	% H teor.	%H exp.	%N teor.	%N exp.
2,4,6-Trime	82,15	81,87	8,27	8,43	9,58	9,29
2,6-Dime	81,78	81,67	7,63	7,82	10,60	10,31
2,4-Dime	81,78	81,88	7,63	7,86	10,60	10,39
4-Metil	81,32	79,10*	6,82	6,80	11,85*	11,21
2,6-Dietil	82,45	81,14*	8,81	8,98	8,74	8,40
2,6-<i>i</i>Pr	82,93	84,51*	9,64*	10,21	7,44	7,33

Os valores demarcados com * são aqueles que estão fora da faixa de erro da técnica (0,4%). Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

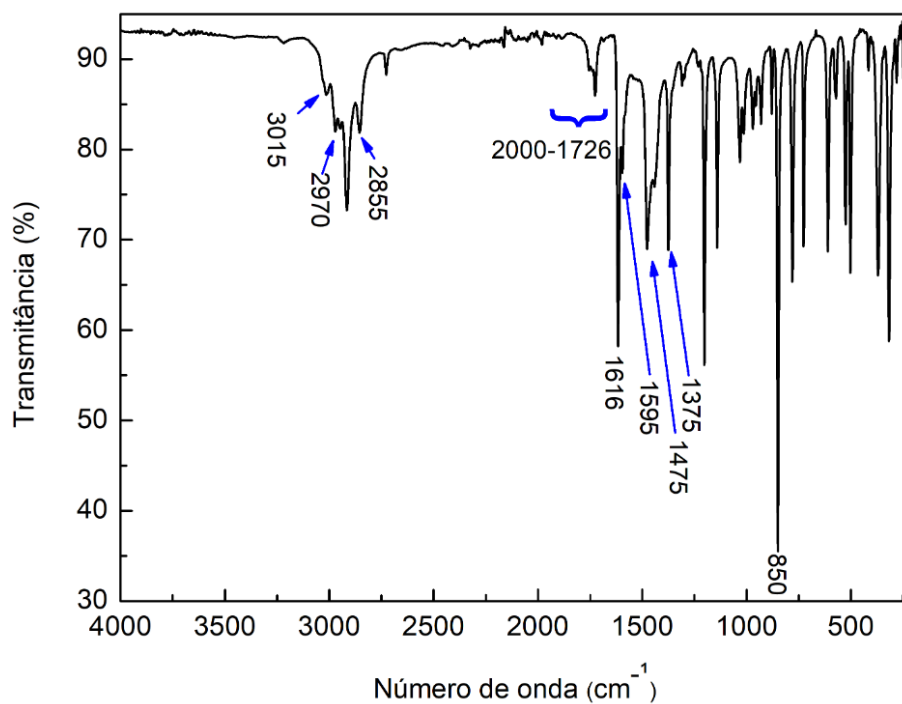
Os espectros de absorção na região do Infravermelho dos ligantes sintetizados apresentaram modos vibracionais consistentes¹⁸ com as estruturas propostas e foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} .

Os estiramentos das ligações C=N ocorrem na região entre 1613 e 1626 cm^{-1} como uma banda fina e de intensidade forte, ou média-forte (para os ligantes 2,4-Dime e 4-Me). Para o ligante 2,4-Dime, é observado um ombro em 1609 cm^{-1} , indicando a perda de simetria C_{2v} deste composto e adição de mais um modo vibracional. Os estiramentos das ligações C-H (sp^3) dos agrupamentos metila ocorrem na região entre 2853 e 2970 cm^{-1} como bandas de intensidade fraca e os estiramentos assimétrico e simétrico dos agrupamentos metila ocorrem na região entre 1440 e 1375 cm^{-1} como bandas de intensidade média. Já as bandas de intensidade média entre 1595 e 1475 cm^{-1} representam estiramentos do anel (C=C). As bandas de intensidade fraca que aparecem entre 3067 e 3007 cm^{-1} representam os estiramentos das ligações C-H (sp^2 aromático).¹⁸

Para a região central dos espectros, 1300-900 cm^{-1} , tem-se a impressão digital dos compostos. As bandas de intensidade média que estão entre 900-690 cm^{-1} , são referentes às várias deformações angulares assimétricas das ligações C-H (sp^2) no plano do anel, exceto as bandas de intensidade muito forte que se localizam entre 850 e 758 cm^{-1} , estas são referentes às deformações angulares assimétricas fora do plano do anel das ligações C-H (sp^2).¹⁸

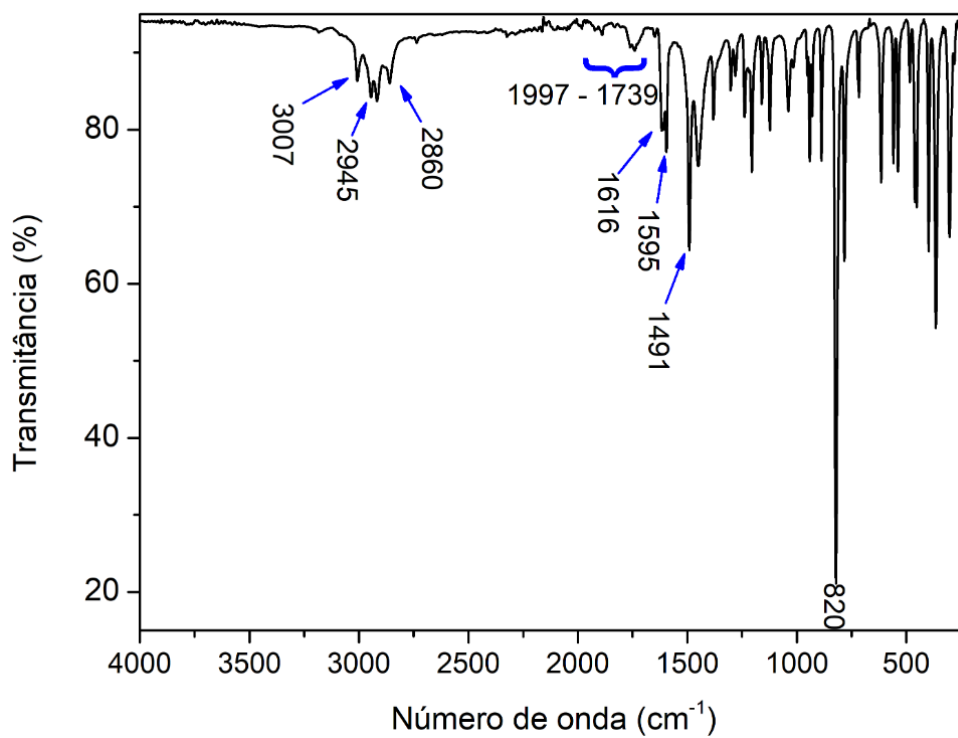
As bandas harmônicas que ocorrem entre 2000 e 1675 cm^{-1} confirmam os padrões de substituição dos anéis aromáticos dos seis ligantes sintetizados. Os espectros vibracionais na região do IV para os ligantes sintetizados estão apresentados a seguir.

Figura 13: Espectro IV do ligante (1) = (2,4,6-Trime).



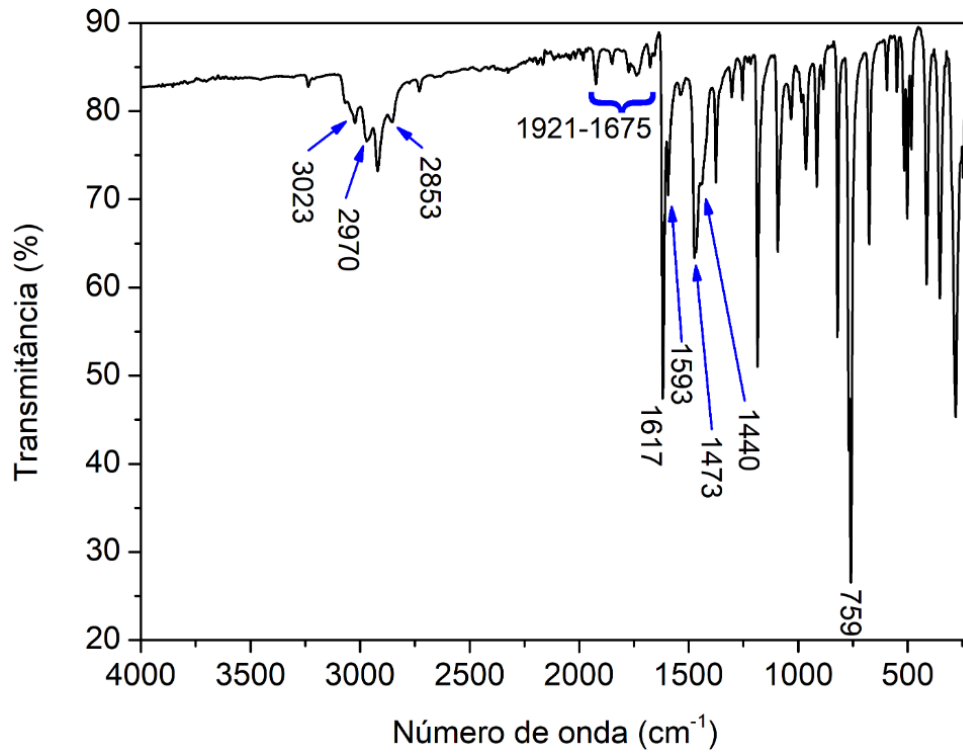
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 14: Espectro IV do ligante (2) = (2,4-Dime).



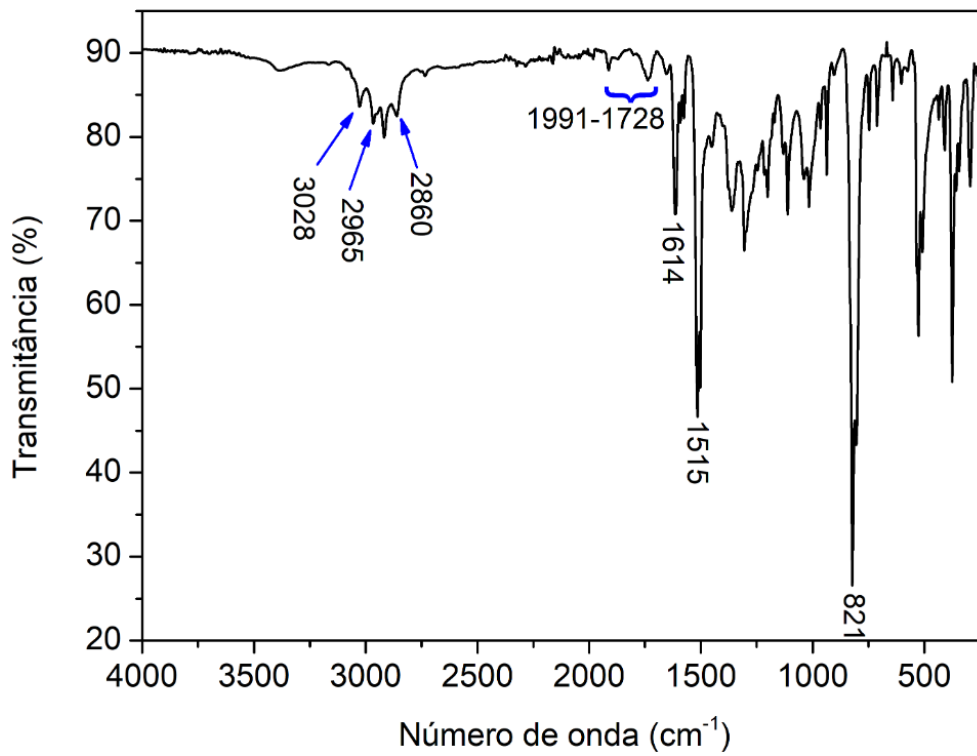
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 15: Espectro IV do ligante (3) = (2,6-Dime).



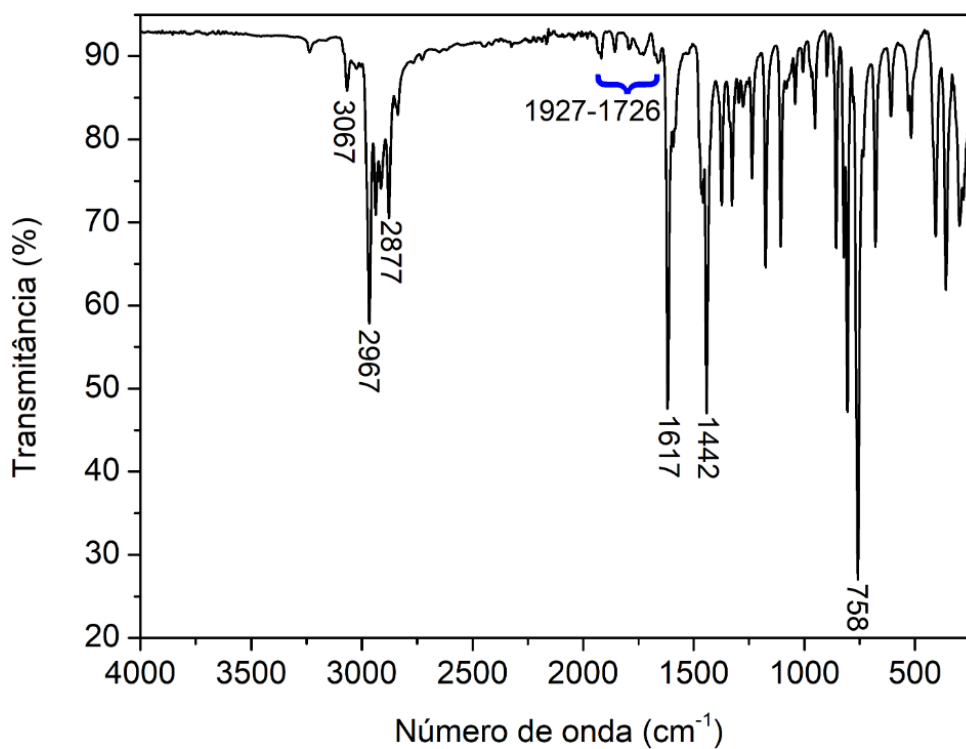
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 16: Espectro IV do ligante (4) = (4-Me).



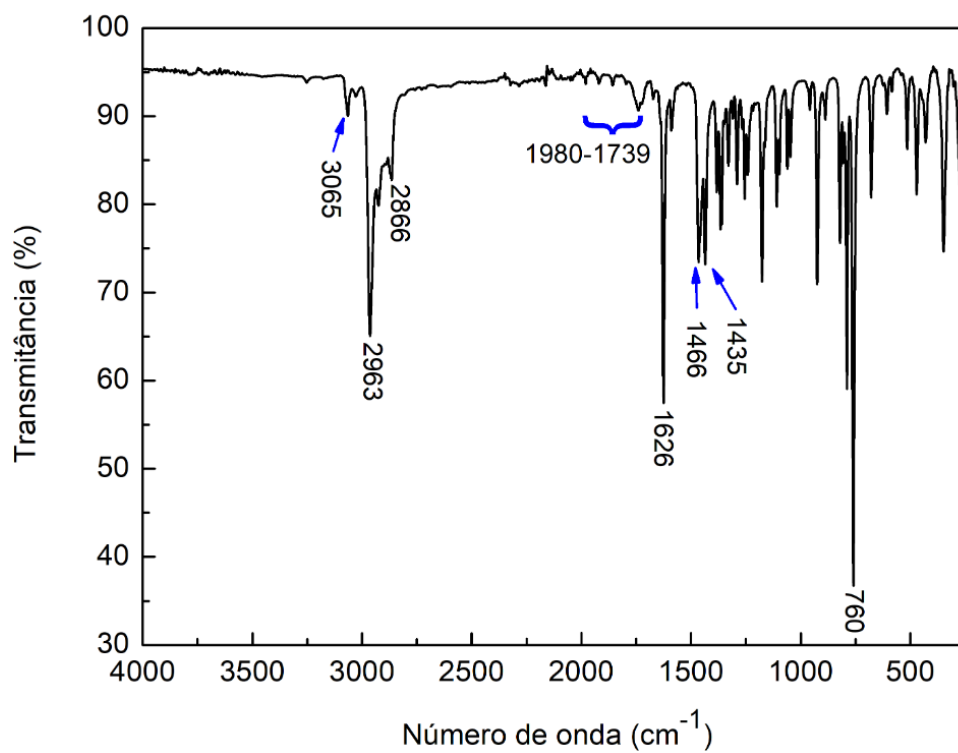
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 17: Espectro IV do ligante (5) = (2,6-Dietil).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 18: Espectro IV do ligante (6) = (2,6-iPr).



Fonte: Dados da Pesquisa.

As frequências dos principais modos vibracionais dos ligantes estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de espectroscopia na região do infravermelho para os ligantes diimínicos.

Composto	ν C=N (cm ⁻¹)	ν C=C (cm ⁻¹)	ν C-H (cm ⁻¹)	ν C-H (cm ⁻¹)
2,4,6-Trime	1616	1595	2970, 2916, 2855 (<i>sp</i> ³)	3015 (<i>sp</i> ²)
2,6-Dime	1617	1593	2970, 2919, 2853 (<i>sp</i> ³)	3023 (<i>sp</i> ²)
2,4-Dime	1616, 1609	1595	2945, 2917, 2860 (<i>sp</i> ³)	3007 (<i>sp</i> ²)
4-Me	1614	1591	2965, 2916, 2860 (<i>sp</i> ³)	3028 (<i>sp</i> ²)
2,6-Dietil	1617	1591	2967, 2937, 2914, 2877, 2875 (<i>sp</i> ³)	3067 (<i>sp</i> ²)
2,6-<i>i</i>Pr	1626	1589	2963, 2926, 2904, 2891, 2866 (<i>sp</i> ³)	3065 (<i>sp</i> ²)

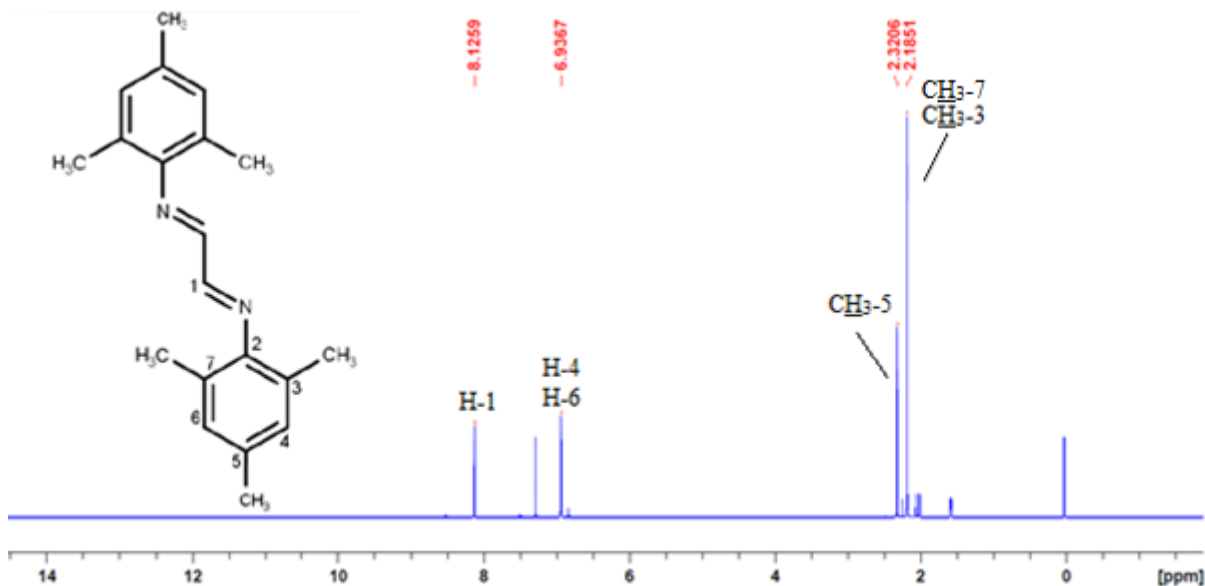
Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de Próton, RMN ¹H

Os espectros de RMN ¹H dos ligantes sintetizados foram obtidos em CDCl₃ como solvente. Para o hidrogênio imínico (H-1), foram observados singletos com deslocamentos químicos variando entre 8,44 e 8,11 ppm. Sinais referentes aos hidrogênios aromáticos são encontrados entre 7,72 e 6,50 ppm.¹⁸

No espectro da Figura 19, para o ligante (2,4,6-Trime), é possível observar um singlete em 8,13 ppm, que pode ser atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao C-1, pois o efeito indutivo do átomo de nitrogênio mais eletronegativo atrai os elétrons da ligação C-H para si, desblindando esse átomo de hidrogênio e aumentando seu deslocamento químico em relação aos outros hidrogênios da molécula.¹⁸ Também foram observados deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios das ramificações de cadeia aberta. Observa-se um singlete em 6,94 ppm referente aos hidrogênios aromáticos das posições *meta* do anel (H-4 e H-6). Observa-se também um singlete em 2,32 ppm referente aos hidrogênios da metila da posição *para* do anel (CH₃-5) e um singlete em 2,19 ppm referente aos hidrogênios das metilas, quimicamente equivalentes, das posições *orto* do anel (CH₃-3 e CH₃-7).¹⁸

Figura 19: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (1) = (2,4,6-Trime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

As atribuições de deslocamento químico, multiplicidade e constantes de acoplamento, determinadas para os demais ligantes estão dispostos nas Tabelas 3 e 4. Os espectros de RMN ^1H dos demais ligantes sintetizados podem ser visualizados a seguir. A ampliação desses espectros está apresentada no Apêndice A.

Os diferentes valores de deslocamento químico observados para o H-1 na Tabela 3, mostram que o substituinte 4-Metil tem o maior efeito retirador de densidade eletrônica sobre a ligação $\text{C}=\text{N}$, deixando o H-1 imínico mais desblindado.

Tabela 3: Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ^1H .

Composto	H-1	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7
2,4,6-Trime	8,13 (s)	-	6,94 (s)	-	6,94 (s)	-
2,6-Dime	8,11 (s)	-	7,08 (d) $J = 7,50 \text{ Hz}$	6,99 (t) $J = 7,50 \text{ Hz}$	7,08 (d) $J = 7,50 \text{ Hz}$	-
2,4-Dime	8,31 (s)	-	7,07 (s)	-	6,93 (d) $J = 8,07 \text{ Hz}$	7,02 (d) $J = 8,07 \text{ Hz}$
4-Metil	8,44 (s)	7,72- 6,50 (m)	7,72-6,50 (m)	-	7,72-6,50 (m)	7,72-6,50 (m)

2,6-Diet	8,15 (<i>s</i>)	-	7,17-7,09 (<i>m</i>)	7,17-7,09 (<i>m</i>)	7,17-7,09 (<i>m</i>)	-
2,6-<i>i</i>Pr	8,13 (<i>s</i>)	-	7,66 – 7,01 (<i>m</i>)	7,66 – 7,01 (<i>m</i>)	7,66 – 7,01 (<i>m</i>)	-

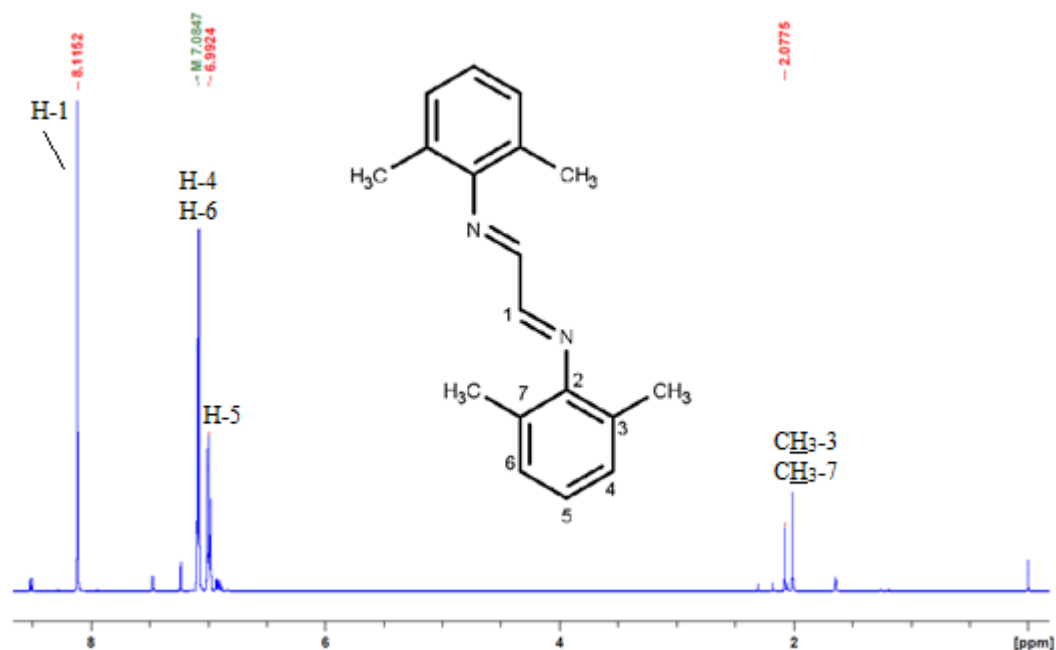
s = singleteo; *d* = dubleteo; *t* = tripleteo; *m* = multipleteo; *J* = constante de acoplamento. Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 4: Valores de deslocamento químico (ppm) e multiplicidade para os grupos funcionais dos ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ¹H.

Composto	CH₃-3	CH₃-5	CH₃-7	CH₂-<i>Et</i>	CH₃-<i>Et</i>	CH-<i>i</i>Pr	CH₃-<i>i</i>Pr
2,4,6-Trime	2,19 (<i>s</i>)	2,32	2,19 (<i>s</i>)	-	-	-	-
2,6-Dime	2,08 (<i>s</i>)	-	2,08 (<i>s</i>)	-	-	-	-
2,4-Dime	2,33 (<i>s</i>)	2,37 (<i>s</i>)	-	-	-	-	-
4-Metil	-	2,42 (<i>s</i>)	-	-	-	-	-
2,6-Dietil	-	-	-	2,55 (<i>q</i>) <i>J</i> = 7,53 Hz	1,20 (<i>t</i>) <i>J</i> = 7,53 Hz	-	-
2,6-<i>i</i>Pr	-	-	-	-	-	2,97 (<i>sept</i>) <i>J</i> = 6,87 Hz	1,24 (<i>d</i>) <i>J</i> = 6,87 Hz

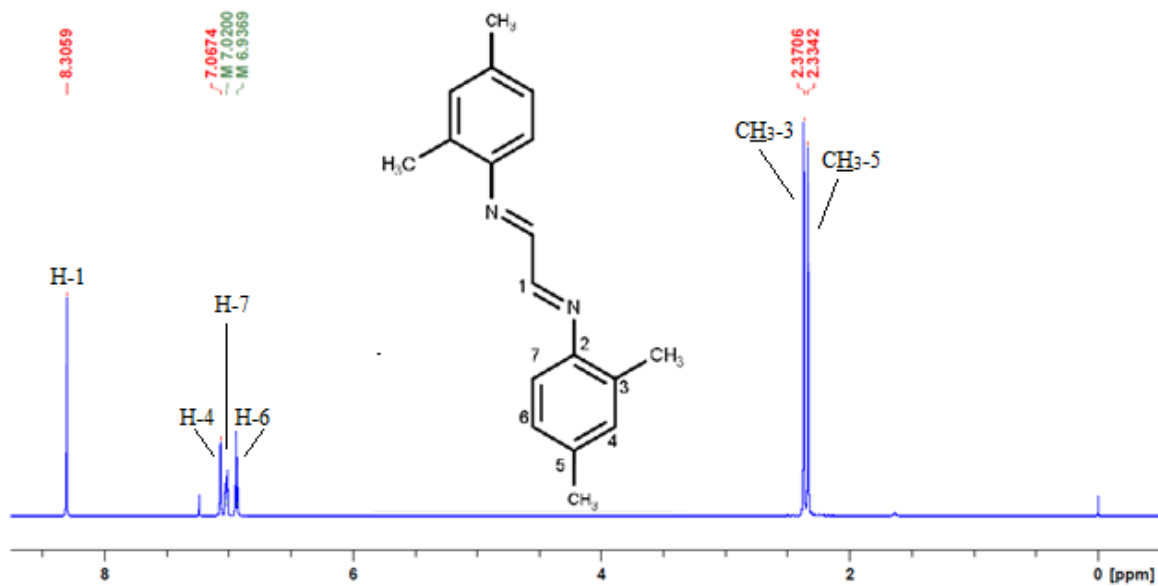
s = singleteo; *d* = dubleteo; *t* = tripleteo; *sept* = septeto; *J* = constante de acoplamento; *et* = etil; *i*Pr = isopropil. Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 20: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,6-Dime).

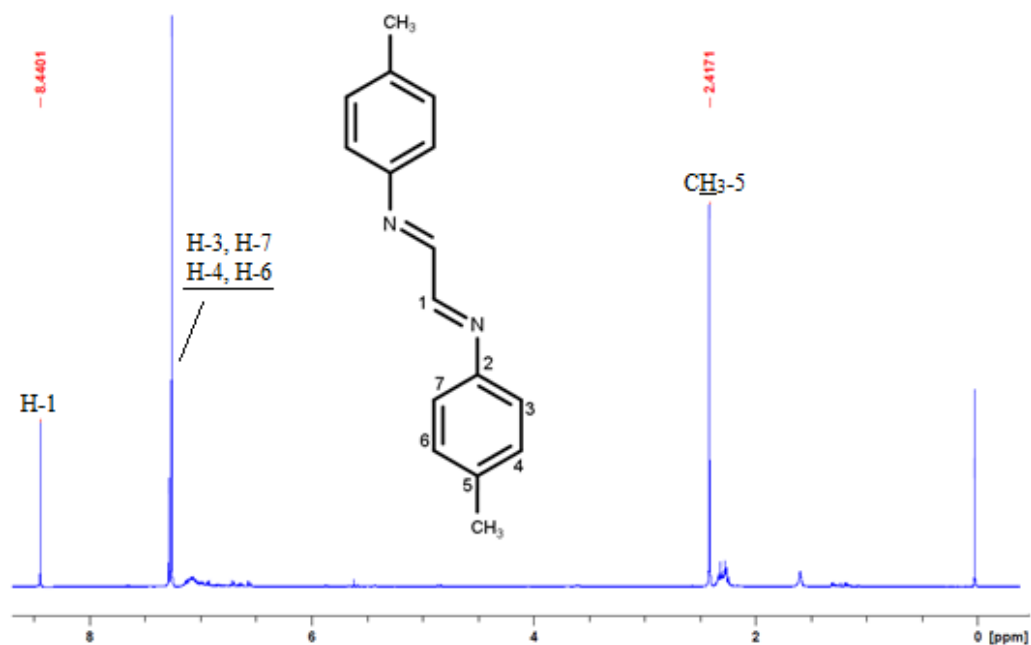


Fonte: Dados da Pesquisa.

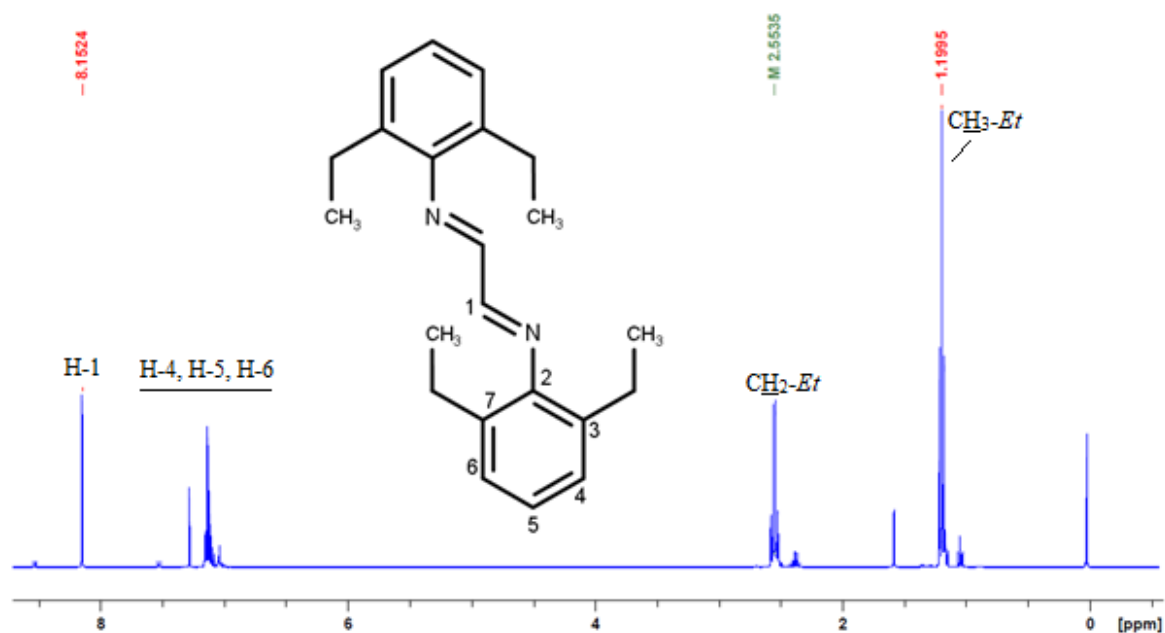
Figura 21: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 500,13 MHz) do ligante (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

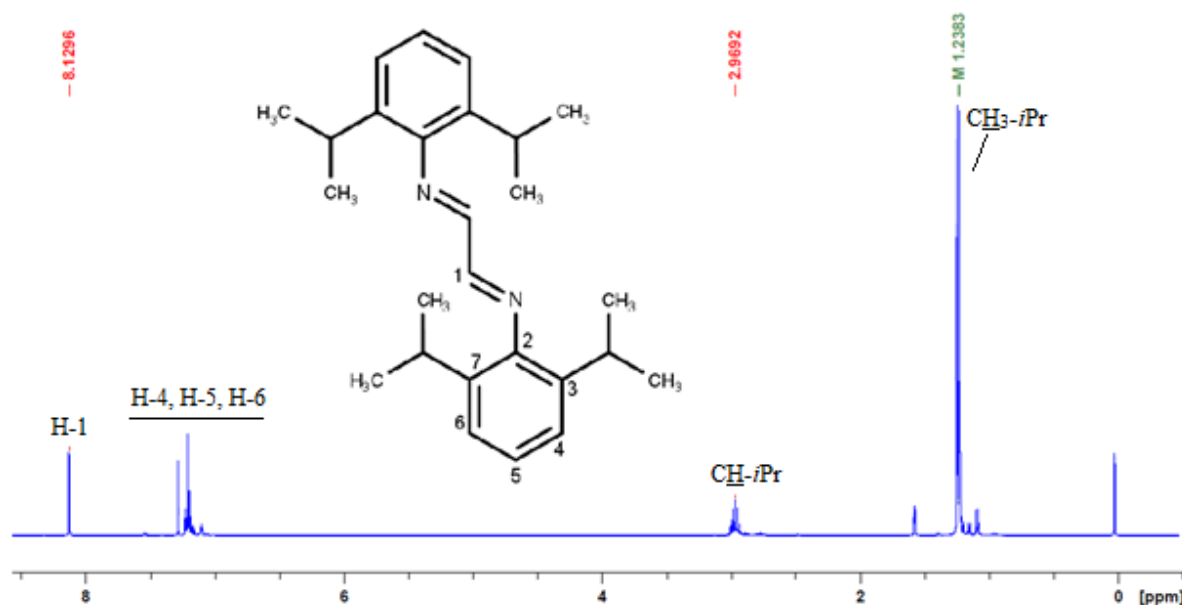
Figura 22: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (4-Me).

Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 23: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (2,6-Dietil).

Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 24: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 ; 400,13 MHz) do ligante (2,6-iPr).



Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono, RMN ^{13}C

Os espectros de RMN ^{13}C dos ligantes sintetizados foram obtidos em CDCl_3 como solvente. Para os carbonos imínicos (C-1) foram observados sinais entre 163,50 e 159,00 ppm. Sinais referentes aos carbonos aromáticos (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 e C-7) foram observados entre 149,89 e 117,06 ppm.¹⁸ Também foram observados deslocamentos químicos referentes aos carbonos das ramificações de cadeia aberta.

No espectro da Figura 25, para o ligante (2,4,6-Trime), observa-se que o sinal do carbono mais desblindado (C-1) aparece em 163,50 ppm, pois o efeito indutivo do átomo de nitrogênio mais eletronegativo diminui a densidade eletrônica em torno do carbono imínico. O sinal de menor intensidade do espectro, que aparece em 147,48 ppm, é referente ao carbono (C-2) que está diretamente ligado ao átomo de nitrogênio mais eletronegativo.¹⁸

O pico em 134,29 ppm é referente ao carbono (C-5) e o sinal que aparece em 129,02 ppm é referente aos carbonos (C-4) e (C-6) e sua intensidade pode estar relacionada com o fato de serem quimicamente equivalentes. O pico em 126,58 ppm é referente aos carbonos (C-3) e (C-7). O pico menor em 20,80 ppm é referente ao carbono metílico (CH₃-5) da posição *para* do anel e o pico maior em 18,24 ppm é referente aos carbonos metílicos (CH₃-3) e (CH₃-7) das posições *orto* do anel aromático.¹⁸

Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4,6-Trime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

As atribuições de deslocamento químico determinadas para os demais ligantes estão dispostas nas Tabela 5 e 6. Os espectros de RMN ^{13}C para estes ligantes estão apresentados a seguir.

Tabela 5: Valores de deslocamento químico (ppm) para os ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ^{13}C .

Composto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
2,4,6-Trime	163,50	147,46	129,02	126,58	134,29	126,58	129,02
2,6-Dime	163,46	149,89	128,31	126,44	124,79	126,44	128,31
2,4-Dime	159,00	147,04	133,11	131,43	137,31	127,35	117,06
4-Metil	159,09	147,57	121,36	130,05	138,15	130,05	121,36
2,6-Dietil	163,21	149,28	132,35	126,55	125,02	126,55	132,35
2,6-<i>i</i>Pr	163,14	148,05	136,74	123,22	125,16	123,22	136,74

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 6: Valores de deslocamento químico (ppm) para os grupos funcionais dos ligantes diimínicos a partir da análise por RMN ^{13}C .

Composto	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-3}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-5}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-7}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-et}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-et}$	$\underline{\text{C}}\text{H-}i\text{Pr}$	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-}i\text{Pr}$
2,4,6-Trime	18,24	20,80	18,24	-	-	-	-
2,6-Dime	18,23	-	18,23	-	-	-	-
2,4-Dime	21,01	17,76	-	-	-	-	-
4-Metil	-	21,18	-	-	-	-	-
2,6-Dietil	-	-	-	24,71	14,68	-	-
2,6-<i>i</i>Pr	-	-	-	-	-	28,08	23,42

et = etil; *iPr* = isopropil. Fonte: Dados da Pesquisa.

Ao se analisar os resultados apresentados na Tabela 5, é possível observar que os valores de deslocamento químico para o átomo C-3 são levemente influenciados pelos grupos substituintes.

Para o caso onde os ligantes apresentam somente grupos metila como substituintes, a discussão pode se basear nos efeitos observados ao se analisar os ligantes (4-Metil), (2,4-Dime) e (2,4,6-Trime), uma vez que todos eles possuem em comum um agrupamento metila na posição *para* do anel. Como podemos ver, a diferença entre o (2,4-Dime) e (2,4,6-Trime) está na ausência de uma metila ligada ao átomo C-7. Pode-se então tomar como referência o sinal observado em 121,26 ppm para o C-3 do ligante (4-Metil), que neste caso não possui metilas ligadas ao C-3 e nem ao C-7, o que deixa o C-3 mais blindado, já que o hidrogênio é menos eletronegativo que um átomo de carbono da metila.

No caso do ligante (2,4-Dime), onde há a ausência de uma metila ligada ao átomo C-7, o singleto de referência é deslocado para 133,11 ppm, apontando que a metila desblinda fortemente o átomo C-3. Já no caso do (2,4,6-Trime), onde temos metilas ligadas aos átomos C-3 e C-7, observa-se um efeito de desblindagem menos intenso sobre o átomo C-3, que tem o sinal deslocado para 126,58 ppm.

Finalmente, para o caso dos ligantes que possuem os grupos metil, etil e isopropil ligados aos átomos C-3 e C-7, foi observado uma variação de 4 ppm dependendo da quantidade

de átomos de carbono presentes nesses agrupamentos, como mostra a Tabela 7. Os ligantes apresentados na Tabela 7 são: (4-Metil), (2,6-Dime), (2,6-Dietil) e (2,6-*i*Pr).

Tabela 7: Deslocamentos químicos observados para os átomos C-3 quando ligados a diferentes substituintes.

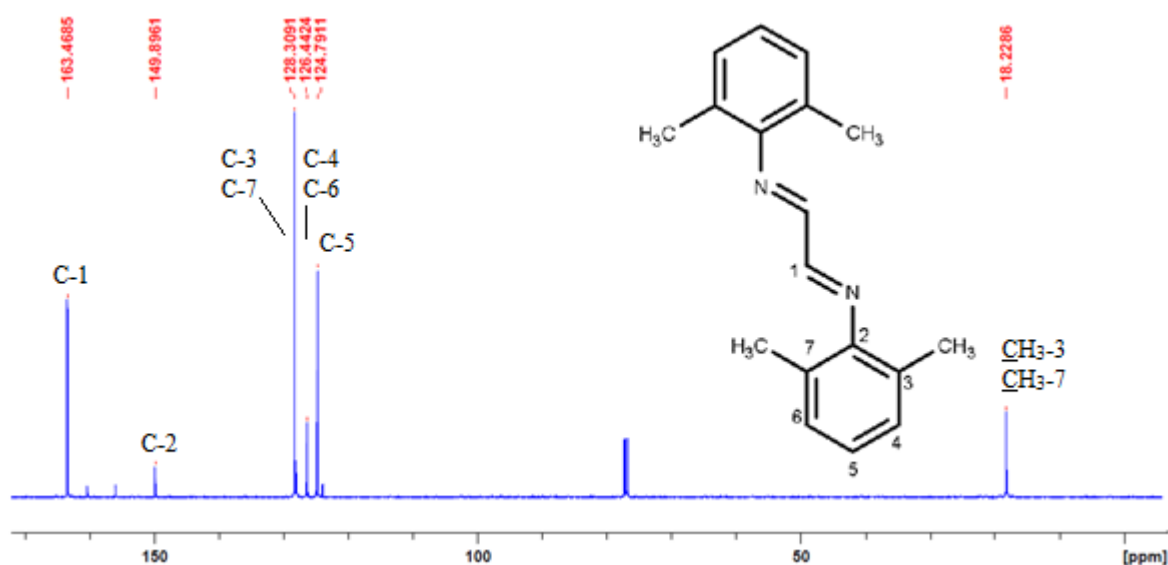
Grupos substituintes ligados ao C-3	Quantidade de átomos de Carbono nos grupos	Deslocamentos químicos observados para os átomos C-3
Hidrogênio	0	121 ppm
Metil	1	128 ppm
Etil	2	132 ppm
Isopropil	3	136 ppm

Fonte: O autor.

Como mostra a Tabela 7, o agrupamento isopropil é o que mais desblinda o átomo C-3, seguindo a ordem:

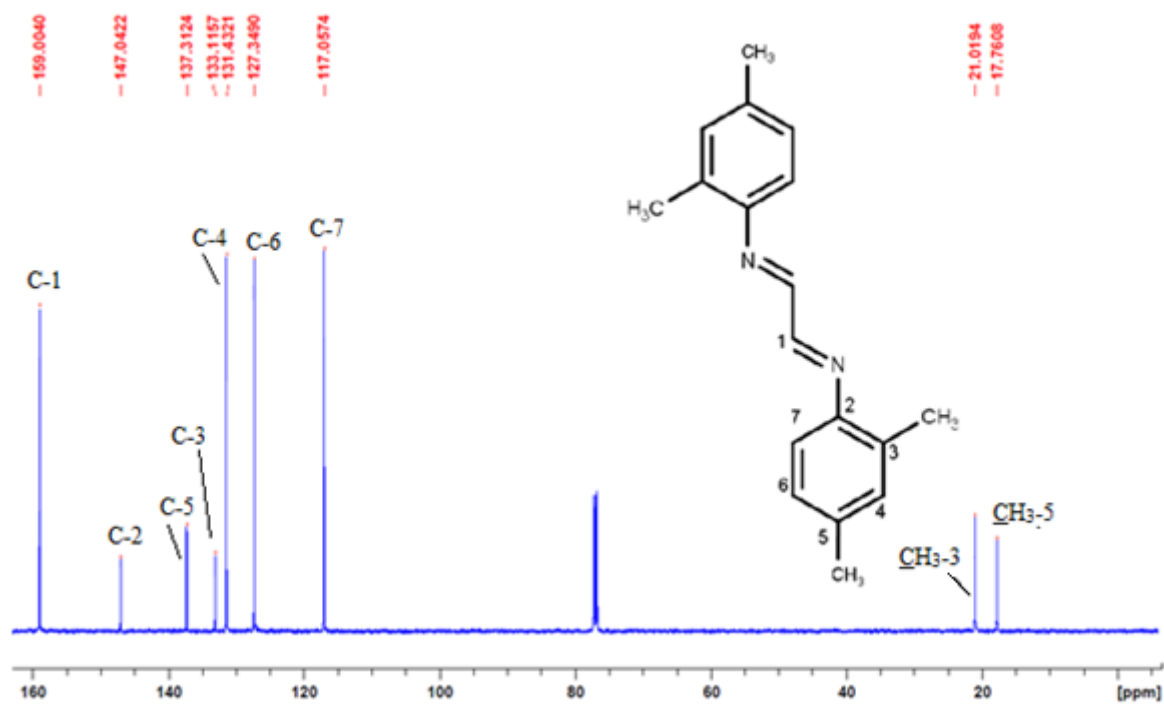
Isopropil > etil > metil > hidrogênio

Figura 26: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,6-Dime).



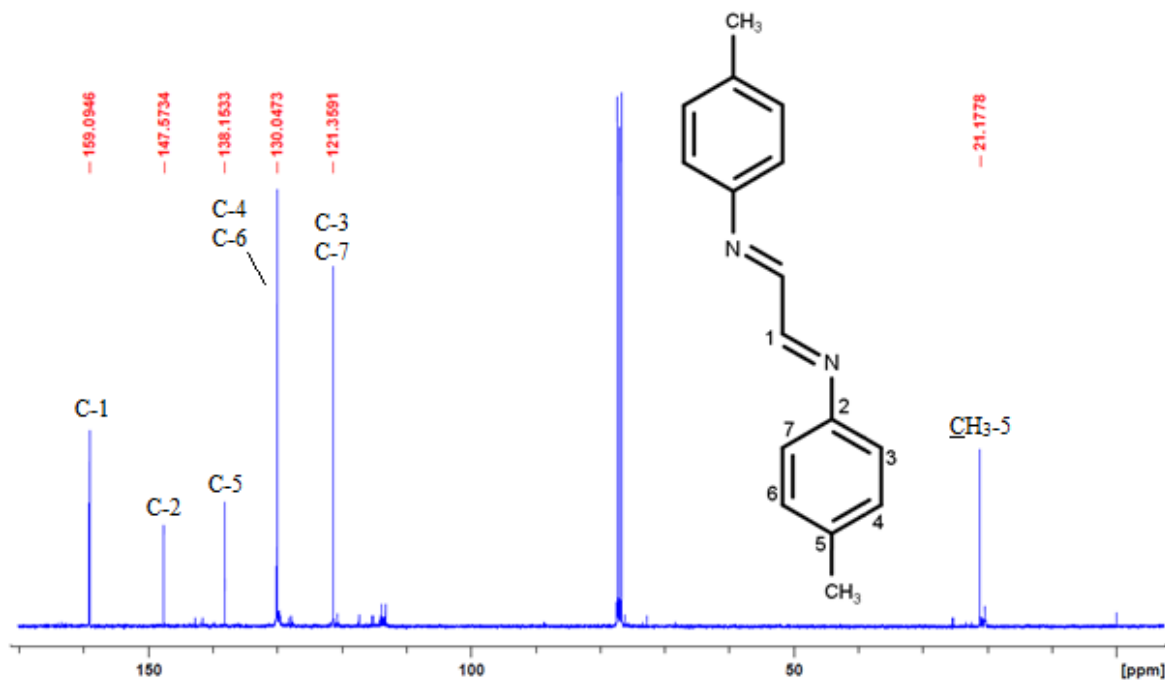
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 27: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 125,75 MHz) do ligante (2,4-Dime).



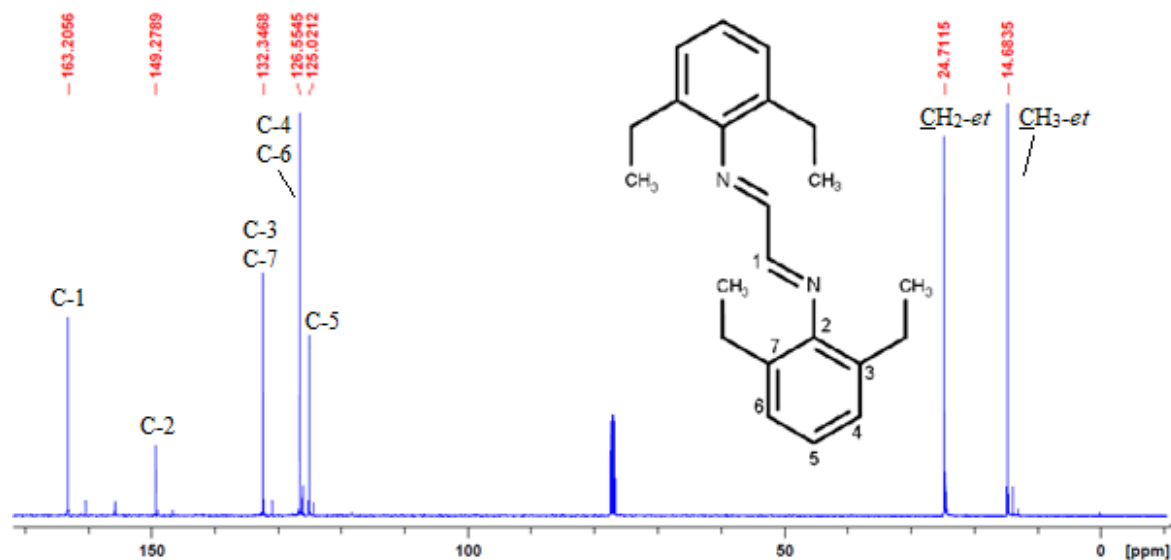
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 28: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100,62 MHz) do ligante (4-Me).



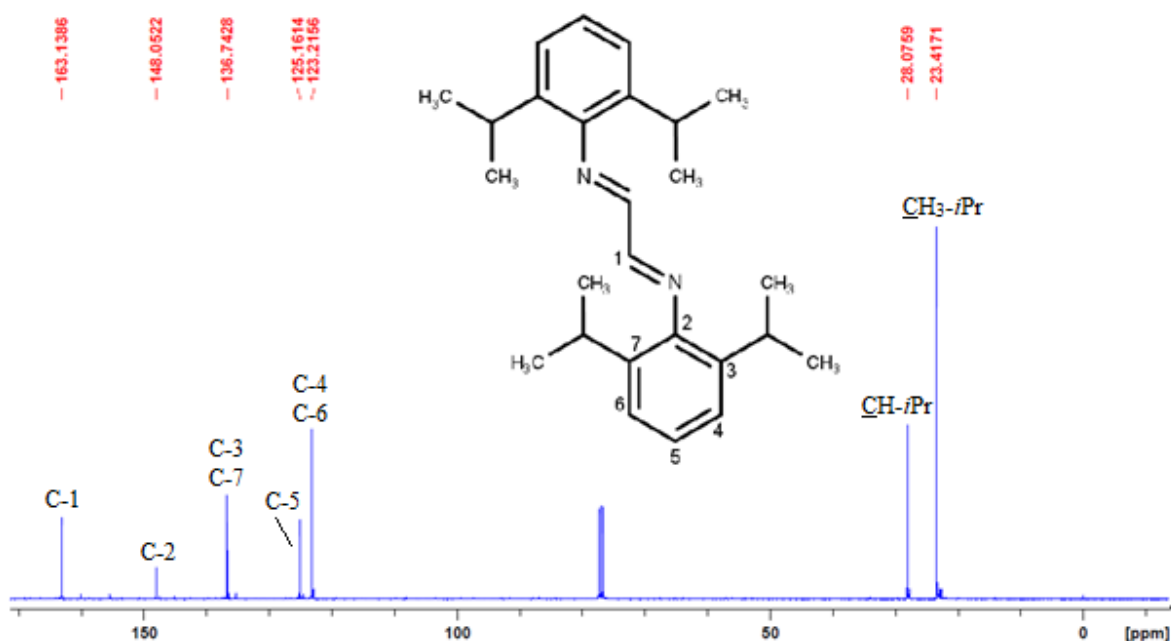
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 29: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100,62 MHz) do ligante (2,6-Diet).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 30: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 100,62 MHz) do ligante (2,6-iPr).



Fonte: Dados da Pesquisa.

4.1.5 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV/Vis

Para os ligantes, os espectros de absorção eletrônica na região do UV/Vis mostram transições do tipo intra-ligante (IL), que aparecem como bandas originadas de transições que envolvem tanto os elétrons π do anel como os elétrons da dupla ligação C=N. Essas transições acontecem quando esses elétrons absorvem pacotes energia, com valores quantizados, ao ponto de serem promovidos de um estado de mais baixa energia (estado fundamental) para um estado

de mais alta energia (estado excitado), sendo que essa energia absorvida é exatamente igual à diferença de energia entre esses dois estados energéticos.¹⁸

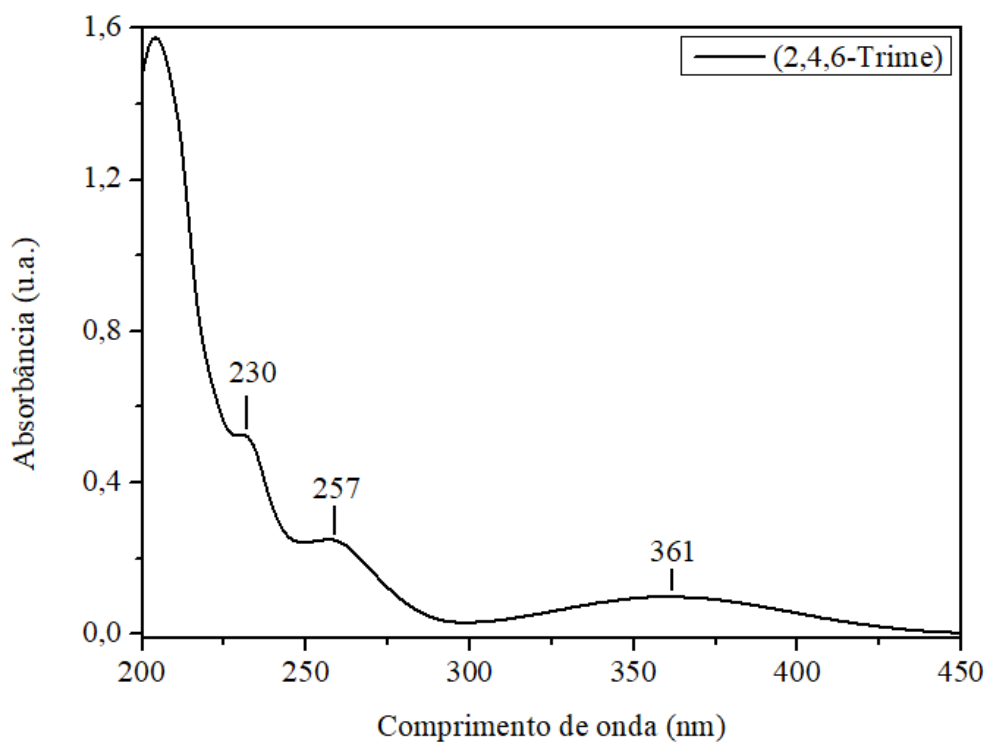
A quantidade de luz monocromática absorvida por uma solução de um dado composto num determinado comprimento de onda (λ) pode ser expressa em termos de uma constante, representada por (ϵ), chamada coeficiente de absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).¹¹ Os valores de (ϵ) obtidos nas análises espectroscópicas das soluções dos ligantes, em acetonitrila, foram tratados com logaritmo e estão dispostos na Tabela 8.¹⁹

Tabela 8: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes diimínicos.

Ligante livre	Concentração (mol L ⁻¹)	λ (nm)	Log ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Tipo de transição
2,4,6-Trime	4,16x10 ⁻⁵	204	4,60	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		230	4,13	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		257	3,81	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		361	3,41	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
2,6-Dime	4,00x10 ⁻⁵	251	3,78	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		355	3,32	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
2,4-Dime	4,24x10 ⁻⁵	228	3,94	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		245	3,90	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		279	3,89	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		357	3,93	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
4-Metil	--	249	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		292	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		350	--	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
2,6-Dietil	6,50x10 ⁻⁵	252	4,24	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		353	3,69	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)
2,6- <i>i</i> Pr	10,02x10 ⁻⁵	254	4,02	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
		354	3,41	IL _{C=N} ($\pi \rightarrow \pi^*$)

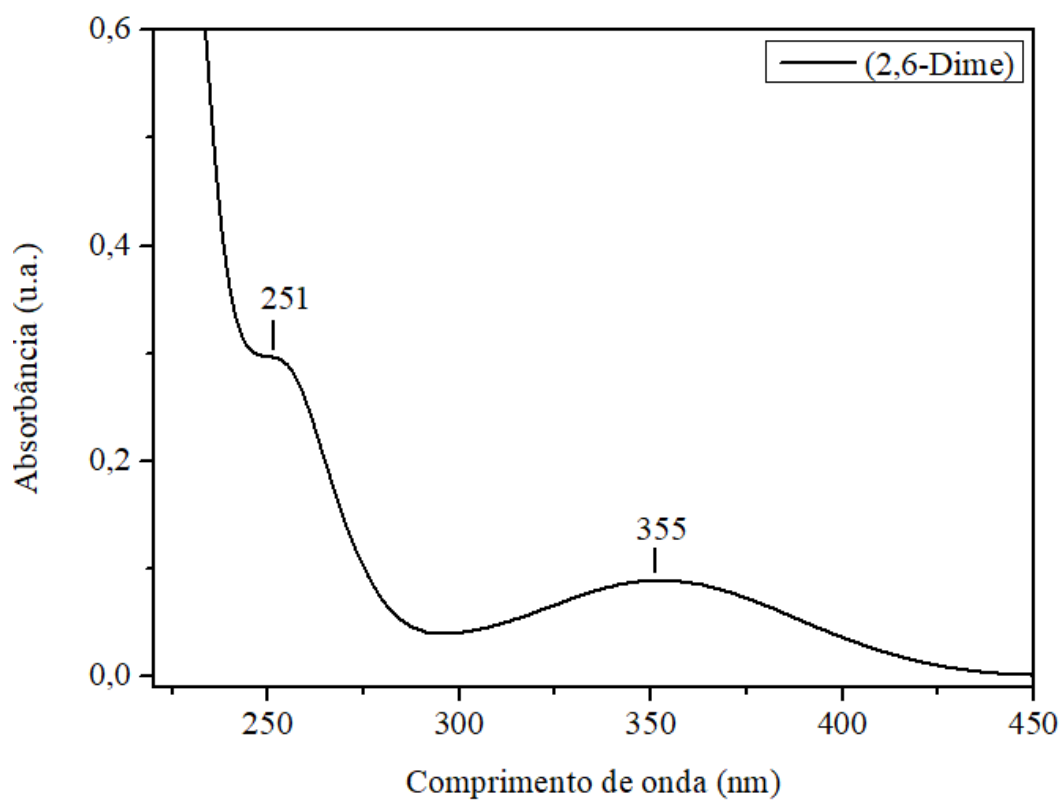
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 31: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4,6-Dime) a $4,16 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



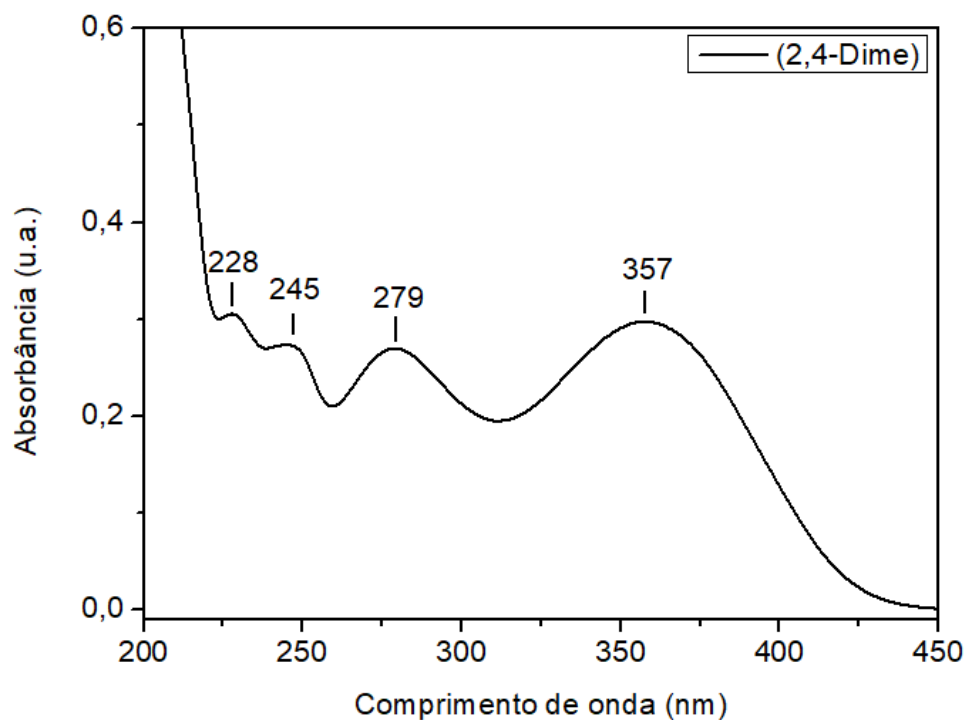
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 32: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-Dime) a $4,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



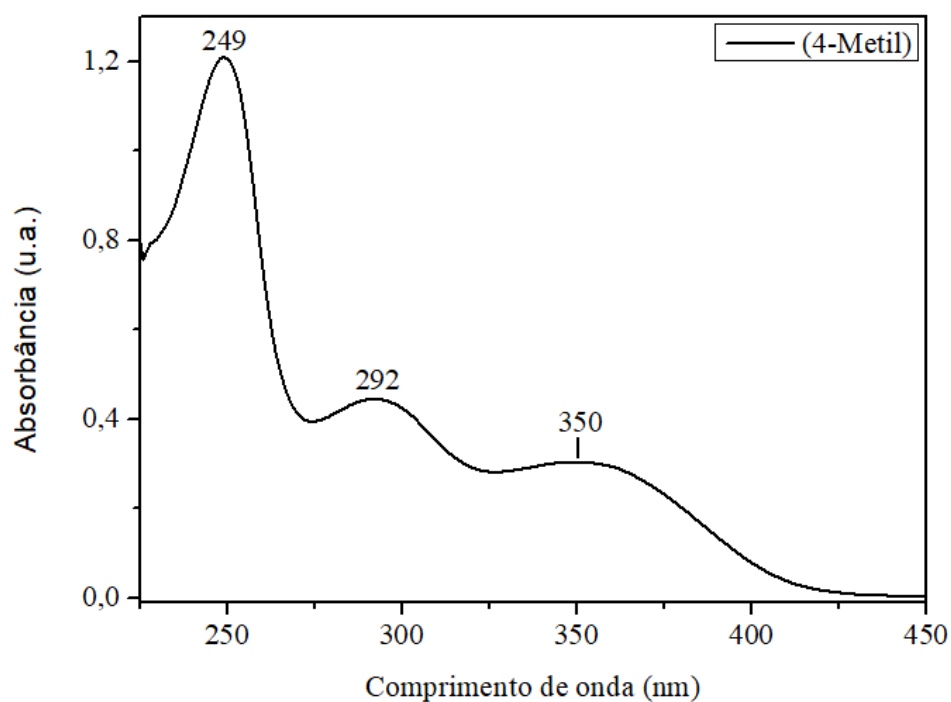
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 33: Espectro UV-Vis para o ligante (2,4-Dime) a $4,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila.



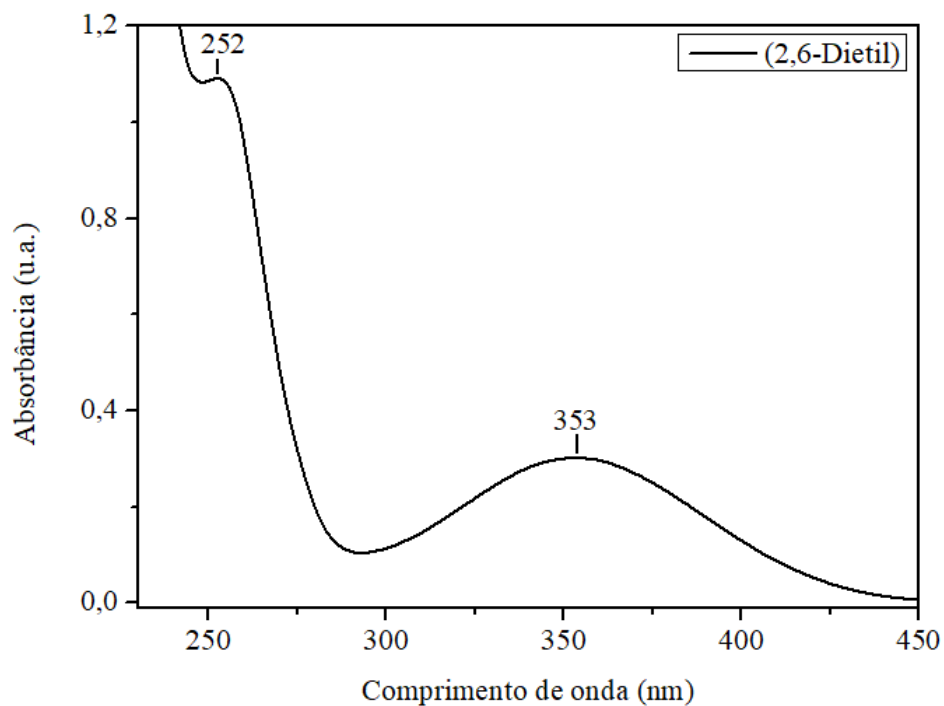
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 34: Espectro UV-Vis para o ligante (4-Metil) em acetonitrila (análise qualitativa).



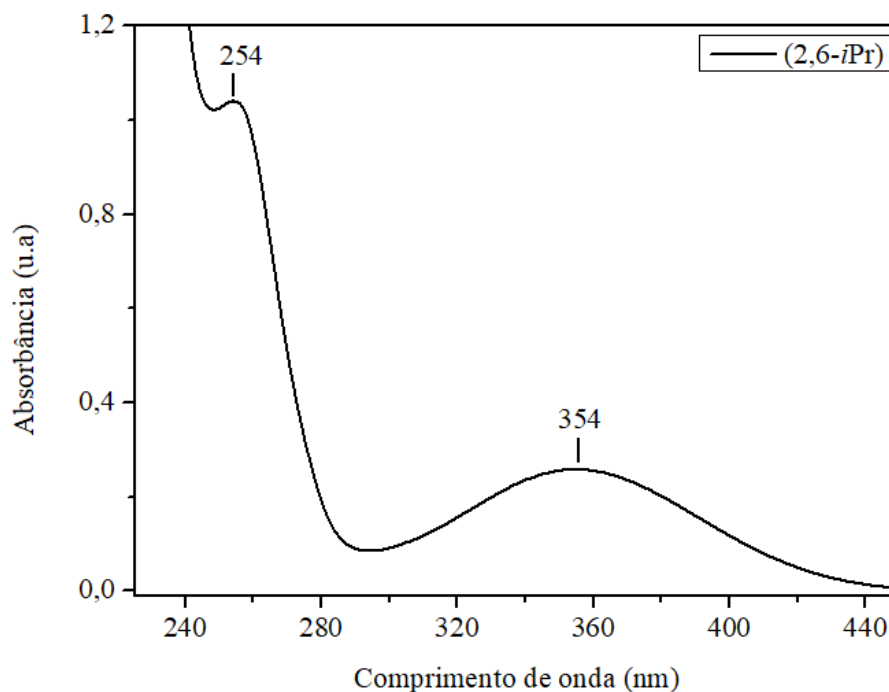
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 35: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-Dietil) a $6,50 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 36: Espectro UV-Vis para o ligante (2,6-*i*Pr) a $10,020 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em acetonitrila.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Ao se comparar os espectros, observa-se que todas as bandas aparecem na região do UV e que a presença de substituintes nas posições *orto* do anel, ocasiona a ocorrência de duas

bandas facilmente observáveis. No caso do ligante 4-Metil, nota-se a presença de 3 bandas, mesmo com a ausência de substituintes *orto*. Já os ligantes 2,4,6-Trime e 2,4-Dime apresentam 4 bandas.

No caso do ligante 2,4,6-Trime, uma transição de mais alta energia aparece próximo a 200 nm. É razoável afirmar que esta transição só ocorreu para este ligante devido à presença das três metilas doadoras de densidade eletrônica, que acabam estabilizando os orbitais π^* do anel.

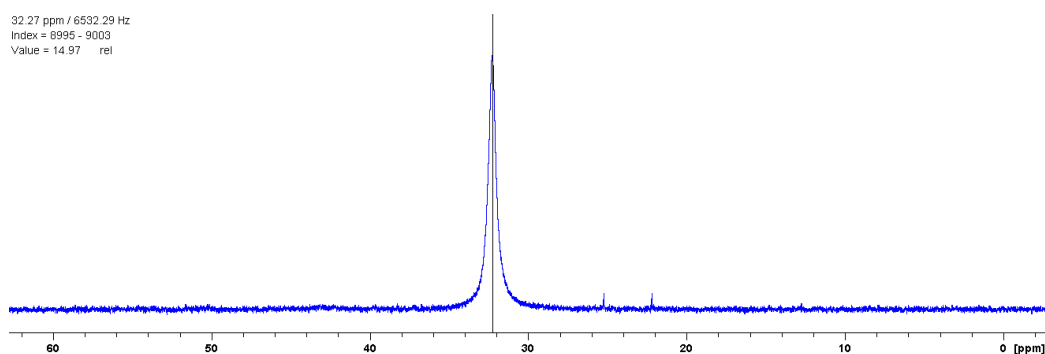
Para o caso do ligante 2,4-Dime, pode-se atribuir o maior número de bandas, em relação ao 2,6-Dime, devido à perda de simetria C_{2v} do ligante 2,4-Dime.

4.2 Caracterização dos Complexos

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

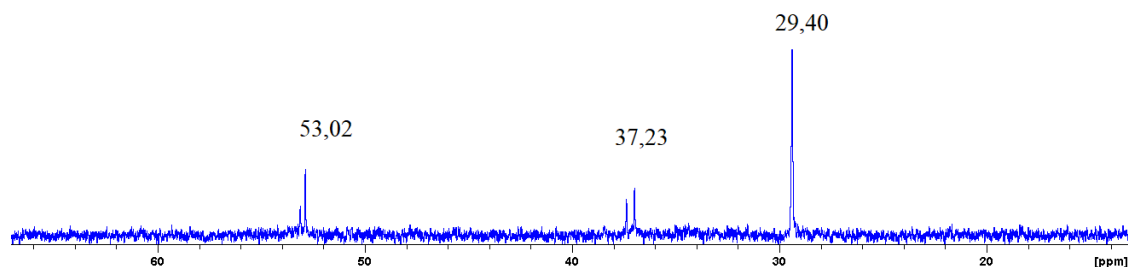
Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ foram obtidos em CDCl_3 como solvente. Para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$ (Figura 37) é possível observar apenas um singlete, com deslocamento químico igual a 32,27 ppm. Este resultado mostra que os fósforos são magneticamente equivalentes e estão *trans* um ao outro.^{4,20} Para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ é observado um singlete em 29,40 ppm, referente aos fósforos magneticamente equivalentes, que também estão *trans* um ao outro. Além do singlete, são observados outros picos de menor intensidade, que podem indicar possíveis isômeros presentes em solução. Portanto, na estrutura dos complexos os átomos de fósforo estão na posição *trans* e os cloros estão *cis* um ao outro, porém esses cloros estão *trans* ao ligante diimínico. Esses resultados estão de acordo com os cálculos de TD-DFT (seção 4.2.4), que mostram uma transferência de carga Ru-Cl para o ligante diimínico, que no caso de outra estrutura, não seria observada.

Figura 37: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; 202,45 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 38: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 ; 202,45 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$.



Fonte: Dados da Pesquisa.

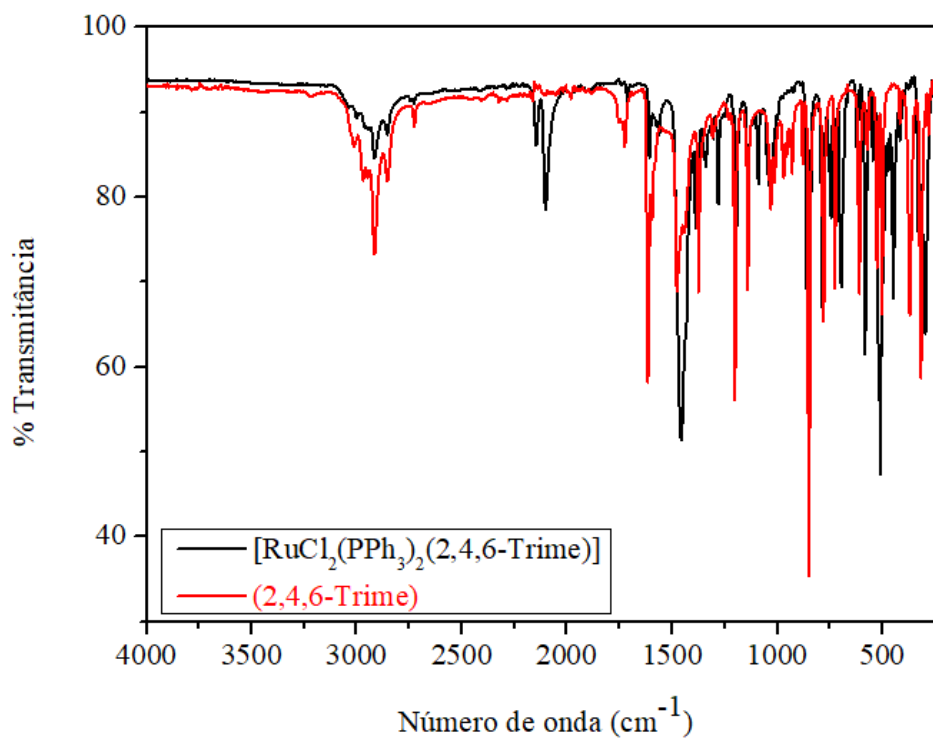
4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do Infravermelho dos ligantes diimínicos foram comparados com os dos respectivos complexos. Os modos vibracionais são consistentes com as estruturas propostas.²⁰ Os espectros foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . Os estiramentos das ligações C=N, que ocorrem na região entre 1616 e 1617 cm^{-1} para os ligantes livres, sofreram um deslocamento para um número de onda menor (entre 1588 e 1617 cm^{-1}), que está de acordo com o efeito de retrodoação do centro metálico de rutênio para o ligante diimínico ($d\pi \rightarrow \pi^*$), seguido pela diminuição de suas intensidades relativas para os complexos. Esses processos sugerem a coordenação dos ligantes diimínicos ao rutênio. A diminuição da intensidade das bandas está relacionada às mudanças de simetria e graus de liberdade entre as duas espécies. A Figura 39 representa o espectro vibracional na região do IV do 2,4,6-Trime e seu respectivo complexo. Já a Figura 40 representa o espectro vibracional na região do IV com ampliação de 3300 a 2500 cm^{-1} .

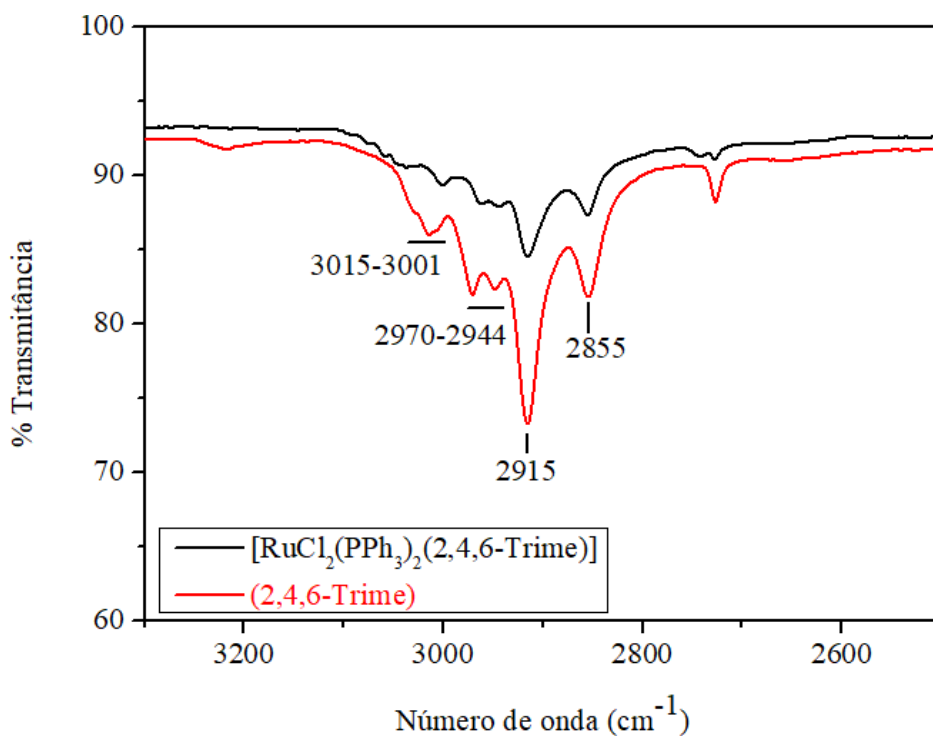
Os estiramentos das ligações C-H (sp^3) dos agrupamentos metila que ocorrem na região entre 2970 e 2962 cm^{-1} (para o ligante livre), como bandas de intensidade fraca, foram deslocadas para a região entre 2948 e 2944 cm^{-1} para o complexo. Os estiramentos assimétrico e simétrico dos agrupamentos metila, para o ligante livre, que ocorrem em 1441 e 1374 cm^{-1} como bandas de intensidade média (Figura 41), também foram deslocadas, mas para 1435 e 1389 cm^{-1} , respectivamente.

A Figura 41 representa o espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1800 a 1300 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.

Figura 39: Espectro IV para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.

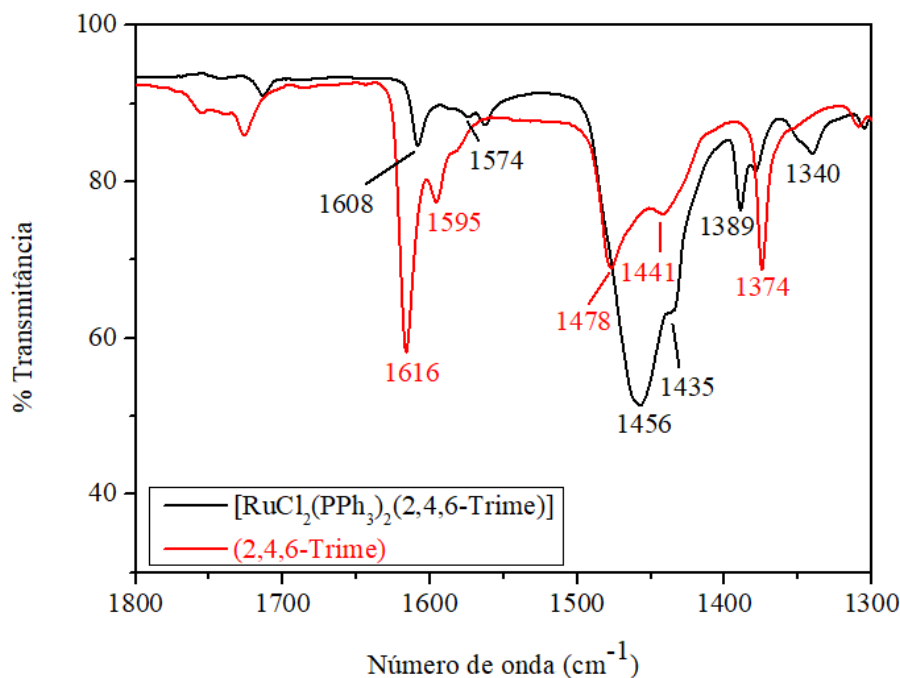


Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 40: Espectro IV com ampliação de 3300 a 2500 cm⁻¹ para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 41: Espectro IV com ampliação de 1800 a 1300 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.

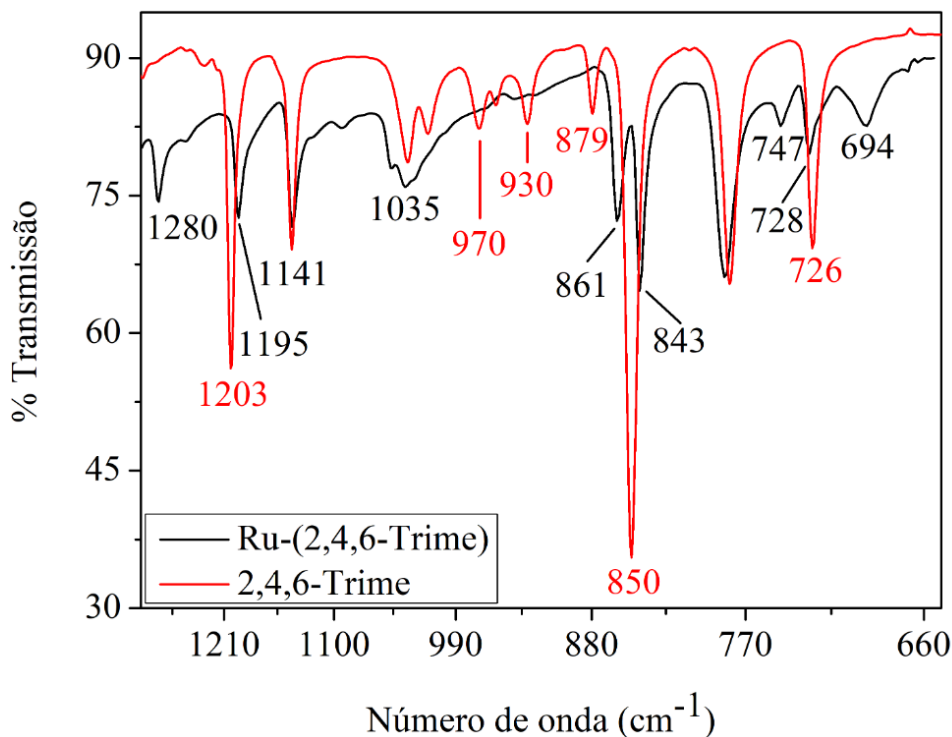


Fonte: Dados da Pesquisa.

As bandas de intensidade média (para o ligante; Figura 38) em 1595 e 1478 cm^{-1} que representam estiramentos do anel (C=C) foram deslocadas para 1574 e 1456 cm^{-1} e a de intensidade fraca que aparece em 3015 cm^{-1} foi deslocada para 3001 cm^{-1} para o complexo (Figura 40), estas representam os estiramentos das ligações C-H (sp^2 aromático).

A Figura 42 representa o espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1300 a 650 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo. Para a região central do espectro, 1300-900 cm^{-1} , tem-se a impressão digital dos compostos. As bandas de intensidade média que estão entre 900-690 cm^{-1} , são referentes às várias deformações angulares assimétricas das ligações C-H (sp^2) no plano do anel, exceto as bandas de intensidades mais fortes que se localizam entre 850 e 758 cm^{-1} , estas são referentes às deformações angulares assimétricas fora do plano do anel das ligações C-H (sp^2), porém, no espectro do complexo, algumas bandas referentes à deformações das ligações C-H foram encobertas pelas bandas de estiramento das PPh₃ (que dominam em intensidade devido à maior quantidade de anéis aromáticos) na região próxima a 789 e 747 cm^{-1} .²⁰

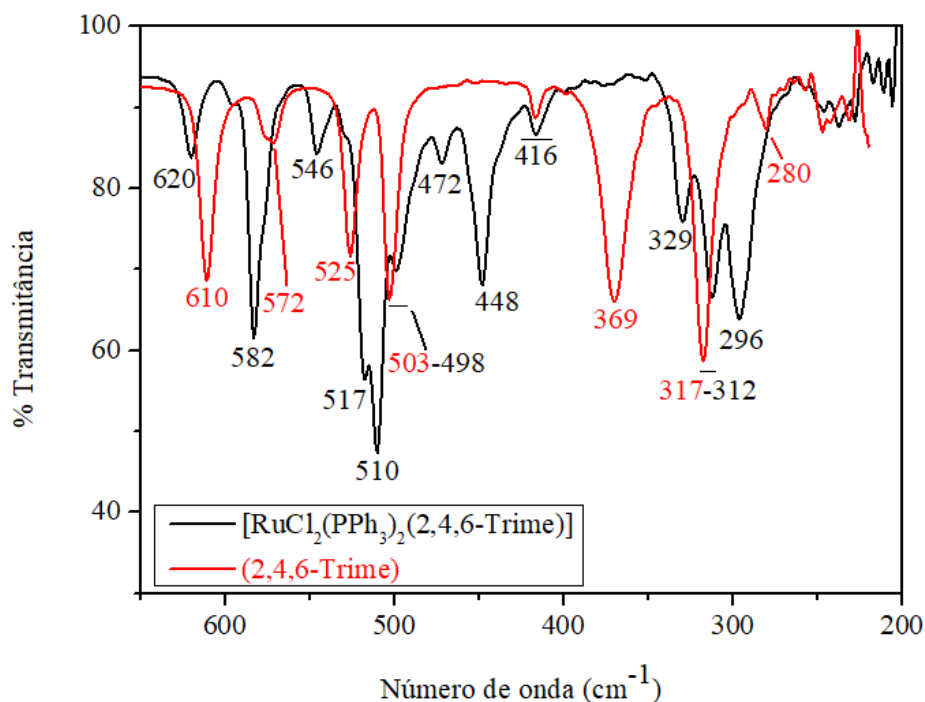
Figura 42: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 1300 a 650 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

A Figura 43 representa o espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo. Neste espectro é possível observar que o estiramento da ligação Ru-P ocorre como uma banda forte, com a presença de um ombro, na região entre 517 a 510 cm^{-1} .²¹ As vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações Ru-N podem ser observadas como duas bandas: uma de intensidade média-fraca em 472 cm^{-1} e outra em 448 cm^{-1} , de intensidade média.²⁰ Os estiramentos das ligações Ru-Cl também foram observados como duas bandas, de intensidade média-forte, em 329 cm^{-1} (estiramento simétrico) e 296 cm^{-1} (estiramento assimétrico), indicando que os cloros estão em posição *cis* quando coordenados ao rutênio.²²

Figura 43: Espectro vibracional na região do IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante (2,4,6-Trime) e seu respectivo complexo.



Fonte: O autor.

As frequências dos principais modos vibracionais dos ligantes e dos complexos estão dispostos nas Tabela 9 e 10. Os espectros para os demais compostos estão apresentados logo a seguir.

Tabela 9: Dados de espectroscopia na região do IV para os ligantes diimínicos e seus respectivos complexos.

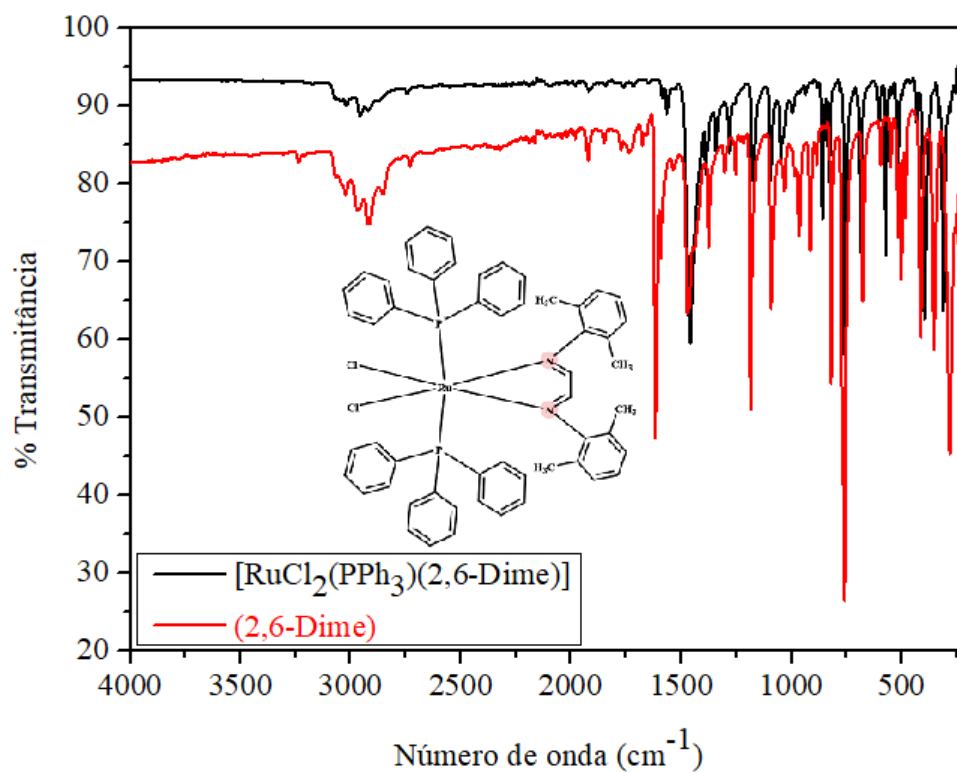
Composto	ν C=N (cm^{-1})	ν C=C (cm^{-1})	ν C-H (sp^3) (cm^{-1})	ν C-H (sp^2) (cm^{-1})	ν C-P (cm^{-1})
2,4,6-Trime	1616	1595	2970, 2916, 2855	3015	--
[Ru-(2,4,6-Trime)]	1607	1574	2964, 2912, 2852	3001	747, 694
2,6-Dime	1617	1593	2970, 2919, 2853	3023	--
[Ru-(2,6-Dime)]	1588	1565	2959, 2920	3020	756, 686
2,4-Dime	1616, 1609	1595	2945, 2917, 2860	3007	--
[Ru-(2,4-Dime)]	1612, 1587	1572	2949, 2915, 2856	3003	743, 694

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 10: Dados de espectroscopia na região do IV para os complexos.

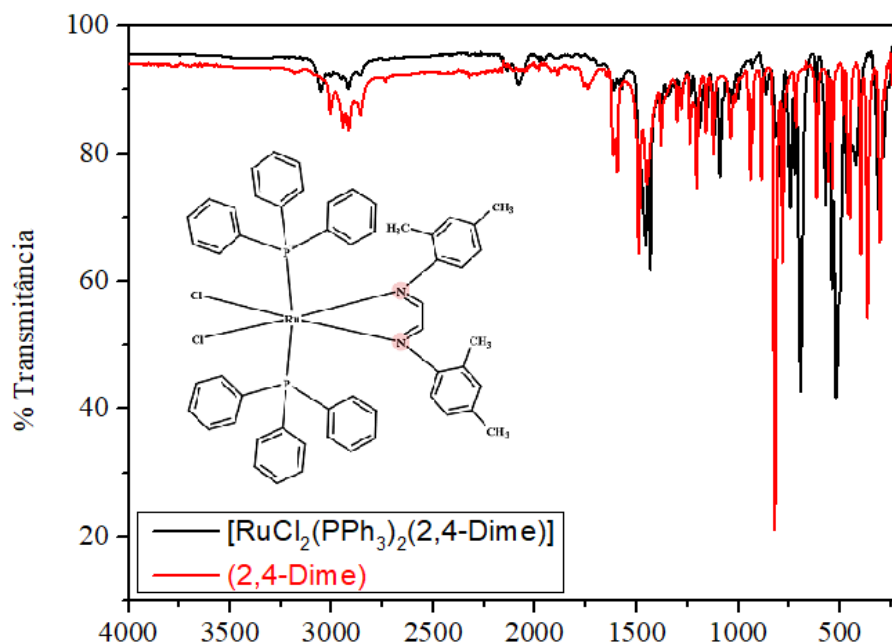
Composto	ν Ru-P (cm^{-1})	ν Ru-N (cm^{-1})	ν Ru-Cl (cm^{-1})	ν P-C
[Ru-(2,4,6-Trime)]	517, 510	472, 448	329, 296	1090
[Ru-(2,6-Dime)]	518	431	331, 291	1095
[Ru-(2,4-Dime)]	520, 511	468, 422	315, 288	1090

Fonte: O autor.

Figura 44: Espectro IV do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)] e seu respectivo ligante.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 45: Espectro IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Para os complexos que possuem os ligantes (2,4-Dime) e (2,6-Dime), ampliou-se o espectro IV nas regiões entre 1700 a 650 cm^{-1} e 650 a 200 cm^{-1} , que estão apresentados no Apêndice B.

4.2.3 Estudo eletroquímico dos complexos através de voltametria cíclica (VC)

As análises eletroquímicas por voltametria cíclica foram úteis para comparar a densidade eletrônica do centro metálico, em função da variação dos ligantes diimínicos coordenados, além de se obter informações sobre a isomeria dos complexos.

As varreduras que foram realizadas no sentido anódico com potencial inicial em 0V apresentaram um pico, no geral, que pode ser atribuído ao processo de oxidação do Ru^{II} ao Ru^{III} e as de sentido catódico apresentaram também um pico, que pode ser atribuído ao processo de redução do Ru^{III} ao Ru^{II} . O processo de oxidação-redução é quasi-reversível, uma vez que as varreduras nas direções catódica e anódica originam o mesmo número de picos, onde a diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico é próximo do valor ideal de $59/n\text{ mV}$ ($n=1$ elétron envolvido em cada processo) e a razão da corrente de pico anódico e catódico (em módulo), I_a/I_c , ficou próxima à unidade para cada complexo.²³

Os valores de potencial de meia onda ($E_{1/2}$), corrente anódica (I_a) e catódica (I_c) e potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) para o par redox ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) dos complexos

sintetizados estão apresentados na Tabela 11. Esses parâmetros eletroquímicos foram extraídos dos voltamogramas apresentados pelas Figuras 46, 47 e 48.

Tabela 11: Dados de Voltametria Cíclica para os complexos diimínicos de Rutênio II.

Complexo	E_{ox} (mV)	E_{red} (mV)	I_a (μ A)	I_c (μ A)	$ I_a/I_c $	$E_{1/2}$ (mV)
Ru-(2,4,6-Trime)	536,1	454,0	144,02	-157,84	0,91	495
Ru-(2,6-Dime)	578,7	456,3	219,65	-245,77	0,89	517
Ru-(2,4-Dime)	586,7	480,0	78,98	-90,25	0,88	533

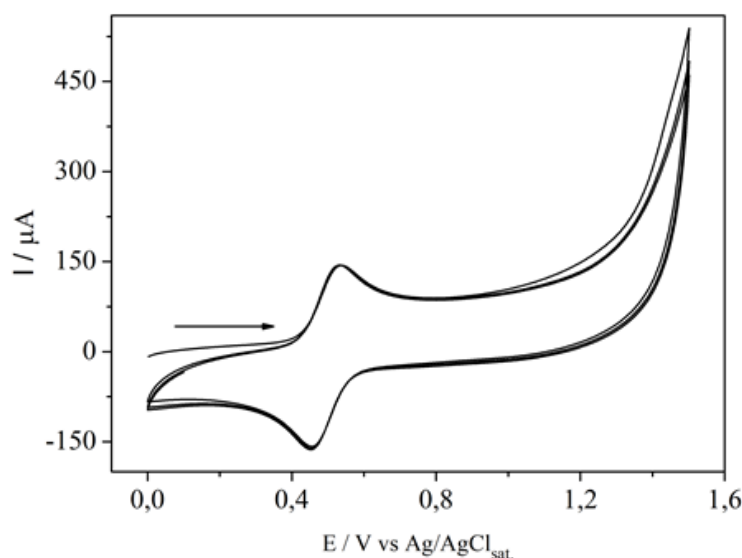
Condições gerais: Velocidade de varredura = 100 mV s⁻¹, eletrodo de trabalho e contra eletrodo de Pt, eletrodo de referência de Ag/AgCl, 0,1 mol L⁻¹ de HTBA (eletrólito suporte), em meio de CH₂Cl₂ (previamente deaerado em atmosfera de Argônio), célula com capacidade para 5 mL. **Fonte:** Dados da Pesquisa.

As diferenças nos valores de $E_{1/2}$ podem estar relacionados ao caráter básico dos ligantes diimínicos, uma vez que o aumento da basicidade do ligante diminui o potencial de oxidação (E_{ox}) devido à sua maior capacidade para doar sigma, ou seja, é mais fácil oxidar o complexo contendo ligantes mais básicos.^[14] Neste caso, o (2,4,6-Trime) é o mais doador sigma (mais básico) entre os ligantes utilizados na coordenação com o Ru, ao passo que o ligante (2,4-Dime) é o que menos doa. Isso pode ser explicado com base no efeito indutivo das metilas, que parecem doar mais densidade eletrônica quando estão localizadas nas posições orto do anel.

Estudos de pKa envolvendo os três ligantes mostraram que na primeira protonação, o ligante (2,4,6-Trime) é ligeiramente mais básico que os outros, seguindo a ordem: (2,4,6-Trime; pKa = 9,16) > (2,4-Dime; pKa = 8,91) > (2,6-Dime; pKa = 8,90). Para a segunda protonação, há um caráter básico crescente na ordem (2,4-Dime; pKa = 4,04) > (2,4,6-Trime; pKa = 3,72) > (2,6-Dime; pKa = 3,68); que pode ser atribuído à ausência de um grupo substituinte na posição *orto* do anel para o ligante (2,4-Dime). Esses resultados indicam que quanto maior o valor do pKa, maior a facilidade do ligante em doar elétrons (já que o ácido conjugado é mais fraco). Os experimentos realizados para o estudo desses pKa's estão apresentados de uma forma mais completa no Apêndice C e foram realizados pela Vitória B. Messias, ex-aluna de iniciação científica do nosso grupo de pesquisa.

Analisando-se os valores de $E_{1/2}$, o complexo Ru-(2,4-Dime) foi o que apresentou o maior valor. Essa diferença observada em relação aos valores de $E_{1/2}$ dos outros complexos indica um maior caráter π -aceptor para o ligante (2,4-Dime).

Figura 46: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1} .

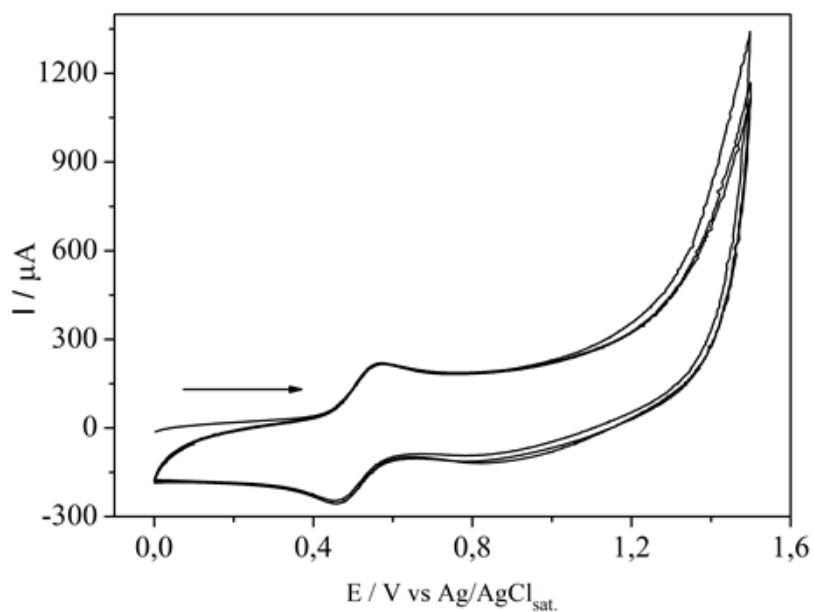


Fonte: Dados da Pesquisa.

Os baixos valores de potencial estão de acordo para uma estrutura monomérica, com geometria trans, quando comparado com complexos similares com fórmula $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{N-N})]$ $\{\text{N-N} = \text{bipy} (0,42\text{V}), \text{ ou phen} (0,43\text{V})\}$.²⁰ A posição das fosfinas influencia diretamente os valores de potencial de oxidação do centro metálico, pois além de serem capazes de doar sigma fortemente, as fosfinas também são retiradoras de densidade eletrônica. Dessa forma, quando em trans as fosfinas criam uma forte competição pela densidade eletrônica do centro metálico, dificultando a interação de retrodoação, que deixa o centro metálico mais rico em elétrons, facilitando, portanto, o processo de oxidação.²⁰

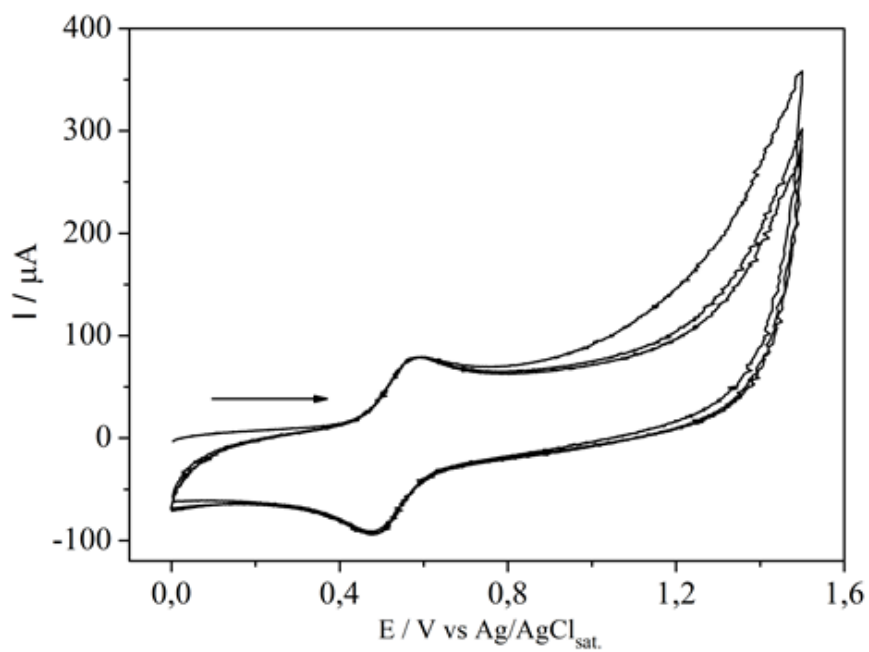
Os Voltamogramas obtidos para os demais complexos estão apresentados a seguir.

Figura 47: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1} .



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 48: Voltamograma cíclico registrado do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Trime})]$, em CH_2Cl_2 , contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HTBA, com velocidade de varredura a 100 mV s^{-1} .



Fonte: Dados da Pesquisa.

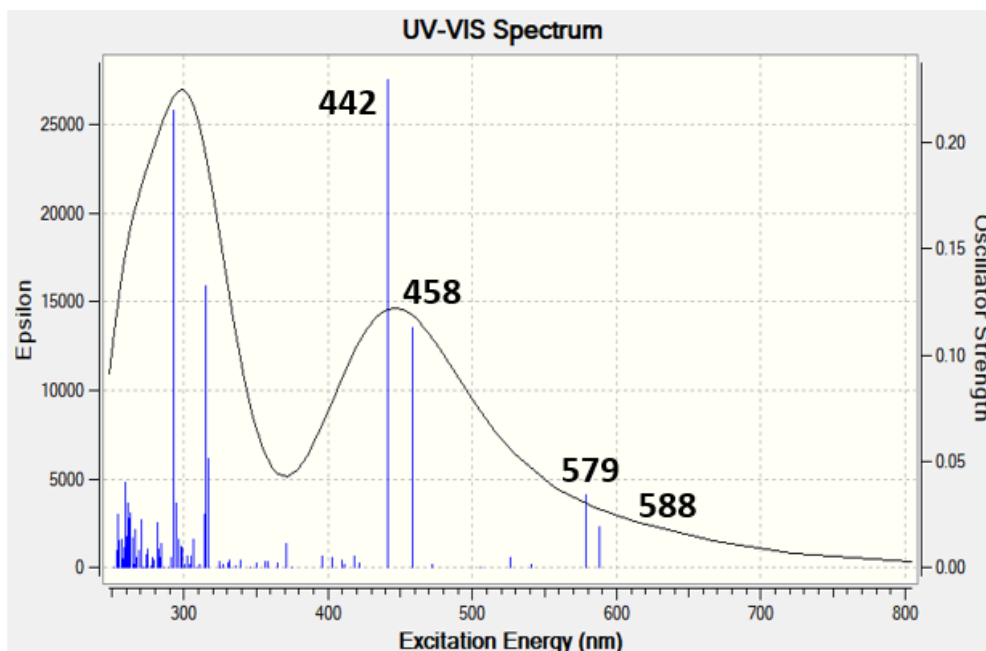
4.2.4 Cálculos de TD-DFT para os complexos

A análise dos orbitais moleculares de fronteira tem sido usada para entender as propriedades espectroscópicas, como absorção eletrônica e espectros de emissão/excitação. Os cálculos de TD-DFT aqui apresentados foram realizados pelo Prof. Dr. Leonardo Tsuyoshi Ueno, do Instituto de Tecnologia da Aeronáutica - ITA. As imagens dos orbitais de fronteira estão apresentadas no Apêndice D.

4.2.4.1 UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$

Para os espectros UV/Vis calculados com TD-DFT, foram usadas quatro bases funcionais: M06HF, WB97XD, B3LYP e CAMB3LYP, obtendo-se um espectro UV/Vis para cada funcional. O único espectro que apresentou transição na região de 600 nm foi o calculado utilizando-se a funcional B3LYP (Figura 49). Então, nesta seção serão apresentados somente os resultados obtidos com esta funcional, já que se aproxima mais dos espectros obtidos experimentalmente.

Figura 49: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.



Fonte: O autor.

A Tabela 12 apresenta a composição dos orbitais de interesse, com a contribuição percentual de cada fragmento: um átomo de Ru, os dois átomos de cloro (Cl), os dois ligantes (PPh_3) e um ligante (2-4-6-Trime).

Tabela 12: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)].

Composição dos orbitais	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual
	1-Ru	2-(Cl)	2-(PPh ₃)	1-(2,4,6-Trime)
237 _(HOMO-5)	4.23%	7.97%	33.93%	53.87%
238 _(HOMO-4)	3.78%	13.11%	48.26%	34.85%
239 _(HOMO-3)	4.19%	78.93%	11.83%	5.05%
240 _(HOMO-2)	48.86%	33.15%	5.53%	12.45%
241 _(HOMO-1)	59.57%	29.55%	5.40%	5.48%
242 _(HOMO)	68.92%	25.54%	1.04%	4.50%
243 _(LUMO)	12.81%	0.70%	3.04%	83.44%
244 _(LUMO+1)	46.67%	5.05%	44.75%	3.52%
245 _(LUMO+2)	30.78%	7.96%	45.81%	15.46%
246 _(LUMO+3)	7.05%	1.90%	87.00%	4.05%
247 _(LUMO+4)	21.11%	4.54%	63.96%	10.39%

Fonte: O autor.

Com os dados da Tabela 12 e ao se analisar o espectro da Figura 46, tem-se que para a transição em 588 nm o estado excitado não é descrito por uma simples transição eletrônica. Nesse caso, três configurações descrevem melhor esse estado excitado. Em todas elas os elétrons estão, basicamente, indo de orbitais que estão centrados no rutênio e nos cloros (HOMO-2, HOMO-1 e HOMO) para o ligante (2,4,6-Trime). O valor em porcentagem indica

qual configuração é mais importante. Nesse caso, a que tem uma contribuição maior é do HOMO-1 para LUMO+1, contribuindo com 42%. O mesmo vale para a transição em 579, mas nesse caso duas configurações são as mais importantes. As transições em 458 e 442 nm correspondem basicamente a transições entre ligantes, sendo bem descritos por uma única configuração. A transição em 458 nm é basicamente uma transição HOMO-4 para LUMO, enquanto que em 442 nm é HOMO-5 para LUMO.

A Tabela 13 descreve as transições eletrônicas envolvidas, mostrando as configurações importantes e as contribuições de cada orbital envolvido.

Tabela 13: Transições calculadas, energias envolvidas, configurações importantes e contribuições orbitais para o UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$.

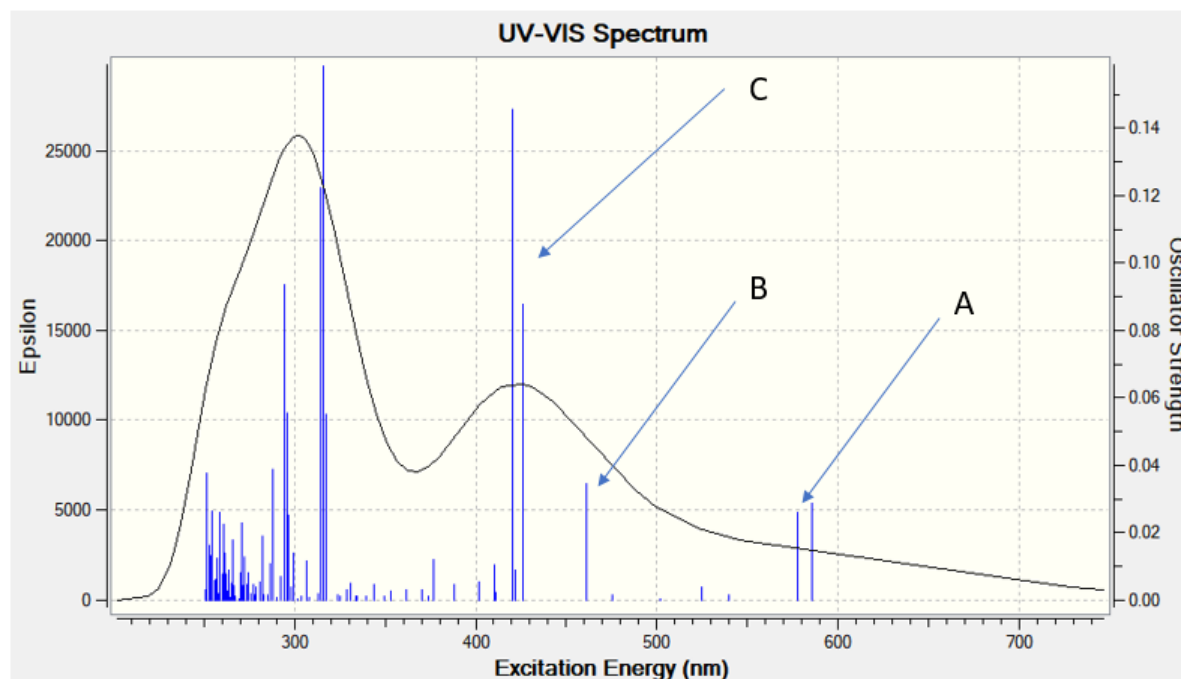
Comprimento de onda (nm)	f energia (eV)	Transição calculada (contribuição em %)	Tipo de transição (contribuição em %)
588	$\frac{0,0190}{2,1085}$	HOMO-2 → LUMO (25%)	$\text{Ru}_{(49\%)} + (\text{Cl})_{(33\%)} \rightarrow (2,4,6\text{-Trime})_{(83\%)}$
		HOMO-1 → LUMO+1 (42%)	$\text{Ru}_{(60\%)} + (\text{Cl})_{(30\%)} \rightarrow \text{Ru}_{(47\%)} + (\text{PPh}_3)_{(45\%)}$
		HOMO → LUMO+1 (20%)	$\text{Ru}_{(69\%)} + (\text{Cl})_{(26\%)} \rightarrow \text{Ru}_{(67\%)} + (\text{PPh}_3)_{(45\%)}$
579	$\frac{0,0346}{2,1427}$	HOMO-2 → LUMO (52%)	$\text{Ru}_{(49\%)} + (\text{Cl})_{(33\%)} \rightarrow (2,4,6\text{-Trime})_{(83\%)}$
		HOMO-1 → LUMO+1 (36%)	$\text{Ru}_{(60\%)} + (\text{Cl})_{(30\%)} \rightarrow \text{Ru}_{(47\%)} + (\text{PPh}_3)_{(45\%)}$
458	$\frac{0,1127}{2,7042}$	HOMO-4 → LUMO (66%)	$(2,4,6\text{-Trime})_{(35\%)} + (\text{PPh}_3)_{(48\%)} \rightarrow (2,4,6\text{-Trime})_{(83\%)}$
442	$\frac{0,2291}{2,8065}$	HOMO-5 → LUMO (68%)	$(2,4,6\text{-Trime})_{(54\%)} + (\text{PPh}_3)_{(34\%)} \rightarrow (2,4,6\text{-Trime})_{(83\%)}$

Fonte: O autor.

4.2.4.2 UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)]

Na Figura 50, apresenta-se o espectro obtido utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ.

Figura 50: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].



As letras A, B e C correspondem aos valores de comprimento de onda para as transições mais importantes observadas na região do visível: A (586 e 578 nm), B (461 nm) e C (426 e 420 nm). Fonte: O autor.

Tabela 14: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].

Composição dos orbitais	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual
	1-Ru	2-(Cl)	2-(PPh ₃)	1-(2,6-Dime)
225 _(HOMO-8)	9.18%	9.22%	28.16%	53.44%
227 _(HOMO-7)	9.77%	4.22%	25.35%	60.65%
228 _(HOMO-6)	0.90%	1.74%	19.58%	77.78%
229 _(HOMO-5)	6.12%	13.00%	35.22%	45.66%

230 _(HOMO-3)	5.76%	11.77%	74.94%	7.53%
232 _(HOMO-2)	47.91%	33.57%	5.84%	12.68%
233 _(HOMO-1)	59.37%	29.86%	5.63%	5.14%
234 _(HOMO)	68.51%	26.34%	1.19%	3.96%
235 _(LUMO)	13.22%	0.73%	3.12%	82.93%
236 _(LUMO+1)	46.83%	5.22%	44.35%	3.61%

Fonte: O autor.

No espectro da Figura 50, a transição que ocorre em 586 nm é descrita como um estado excitado que contém três configurações. Nestas configurações, os elétrons estão, basicamente, indo de orbitais que estão centrados no rutênio e nos cloros (HOMO-2, HOMO-1 e HOMO) para o ligante (2,6-Dime). A configuração mais importante é a que vai do HOMO-2 para o LUMO, com uma contribuição de 20%. O mesmo vale para a transição em 578 nm, que possui duas configurações importantes. As transições em 461, 426 e 420 nm correspondem a transições entre ligantes. Os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energias envolvidas nas transições, para o UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,6-Dime)].

Comprimento de onda (nm)	f <i>energia (eV)</i>	Transição calculada (contribuição em %)	Tipo de transição (contribuição em %)
586 ^A	$\frac{0,0288}{2,1171}$	HOMO-2 → LUMO (20%)	Ru _(48%) + (Cl) _(34%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-1 → LUMO+1 (15%)	Ru _(59%) + (Cl) _(30%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(44%)
		HOMO → LUMO+1 (10%)	Ru _(69%) + (Cl) _(26%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(45%)

578 ^A	$\frac{0,0261}{2,1454}$	HOMO-2 → LUMO (20%)	Ru _(42%) + (Cl) _(34%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-1 → LUMO+1 (24%)	Ru _(59%) + (Cl) _(30%) → Ru _(47%) + (PPh ₃) _(44%)
461 ^B	$\frac{0,0345}{2,6881}$	HOMO-3 → LUMO (47%)	(2,6-Dime) _(7%) + (PPh ₃) _(75%) → (2,6-Dime) _(83%)
426 ^C	$\frac{0,0879}{2,9073}$	HOMO-5 → LUMO (45%)	(2,6-Dime) _(46%) + (PPh ₃) _(35%) → (2,6-Dime) _(83%)
420 ^C	$\frac{0,1457}{2,9506}$	HOMO-8 → LUMO (7%)	(2,6-Dime) _(53%) + (PPh ₃) _(28%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-7 → LUMO (27%)	(2,6-Dime) _(61%) + (PPh ₃) _(25%) → (2,6-Dime) _(83%)
		HOMO-6 → LUMO (11%)	(2,6-Dime) _(78%) + (PPh ₃) _(20%) → (2,6-Dime) _(83%)

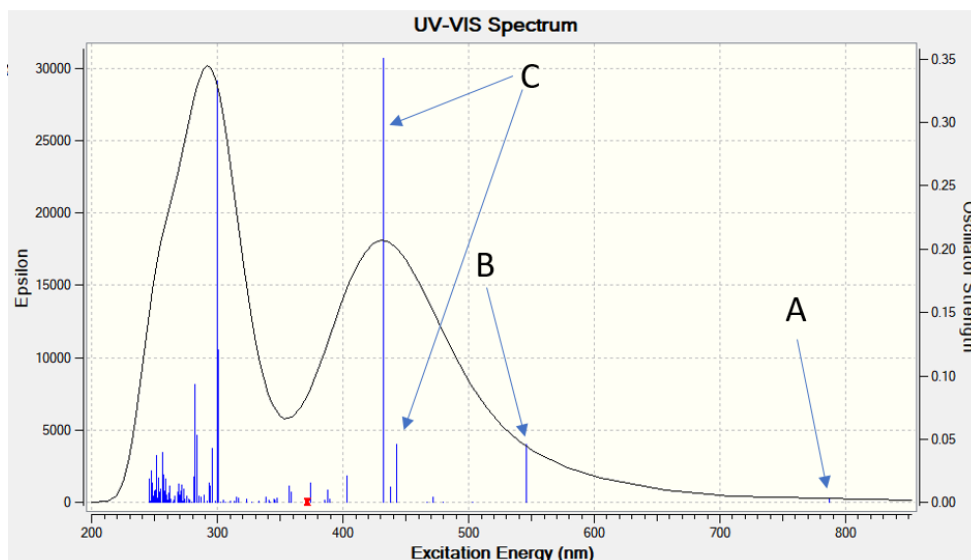
Assim como no Espectro da Figura 50: ^A = transições em 578 e 586 nm; ^B = transição em 461 nm e ^C = transições entre 426 e 420 nm.

4.2.4.3 UV/Vis calculado para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)]

O espectro da Figura 51, obtido utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ, apresenta uma transição em 787 nm, com configuração única, com contribuição de 48%, descrita como sendo do HOMO-1 para LUMO. Nesta transição, os elétrons passam dos orbitais HOMO-1 do Ru e do Cl para o orbital LUMO do ligante (2,4-Dime). A transição em 546 nm também possui uma única configuração, que é descrita como sendo do HOMO-2 para LUMO, com contribuição de 46%. Nesta, os elétrons presentes nos orbitais HOMO-2 do Ru e do Cl transitam para o orbital LUMO do ligante diimínico. A transição em 438 nm também possui uma única configuração, com contribuição de 30%, onde os elétrons estão indo do orbital HOMO-2 para o orbital LUMO+1 dos ligantes fosfínicos e do Ru. As transições em 443 e 432 nm correspondem a transições entre ligantes e podem ser descritas em 4 configurações importantes: no caso da transição em 443 nm, a configuração mais importante é a HOMO-3 → LUMO, que possui 30%

de contribuição; no caso da transição em 432 nm, a configuração que mais contribui (33%) é descrita como HOMO-4 para LUMO. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Figura 51: Espectro UV/Vis calculado, utilizando a funcional B3LYP-cc-pVDZ- para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$.



As letras A, B e C correspondem aos valores de comprimento de onda para as transições mais importantes observadas na região do visível: A (787 nm), B (546 nm) e C (443, 438 e 432 nm). Fonte: O autor.

Tabela 16: Valores calculados (TD-DFT / B3LYP-cc-Pvdz) para composição dos orbitais e contribuição percentual para cada fragmento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$.

Composição dos orbitais	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual	Contribuição percentual
	1-Ru	2-(Cl)	2-(PPh ₃)	1-(2,4-Dime)
229 _(HOMO-4)	6.02%	7.36%	46.09%	40.53%
230 _(HOMO-3)	5.48%	7.65%	43.21%	43.67%
232 _(HOMO-2)	42.43%	36.94%	8.93%	11.70%
233 _(HOMO-1)	60.17%	25.07%	4.59%	10.17%
234 _(HOMO)	68.36%	27.20%	1.29%	3.14%

235 _(LUMO)	13.87%	1.03%	2.95%	82.15%
236 _(LUMO+1)	36.32%	3.89%	55.44%	4.35%
239 _(LUMO+2)	44.64%	9.70%	21.24%	24.42%

Fonte: O autor.

Tabela 17: Transições calculadas, configurações importantes, contribuições orbitais e energia envolvida em cada transição, para o UV/Vis calculado para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$.

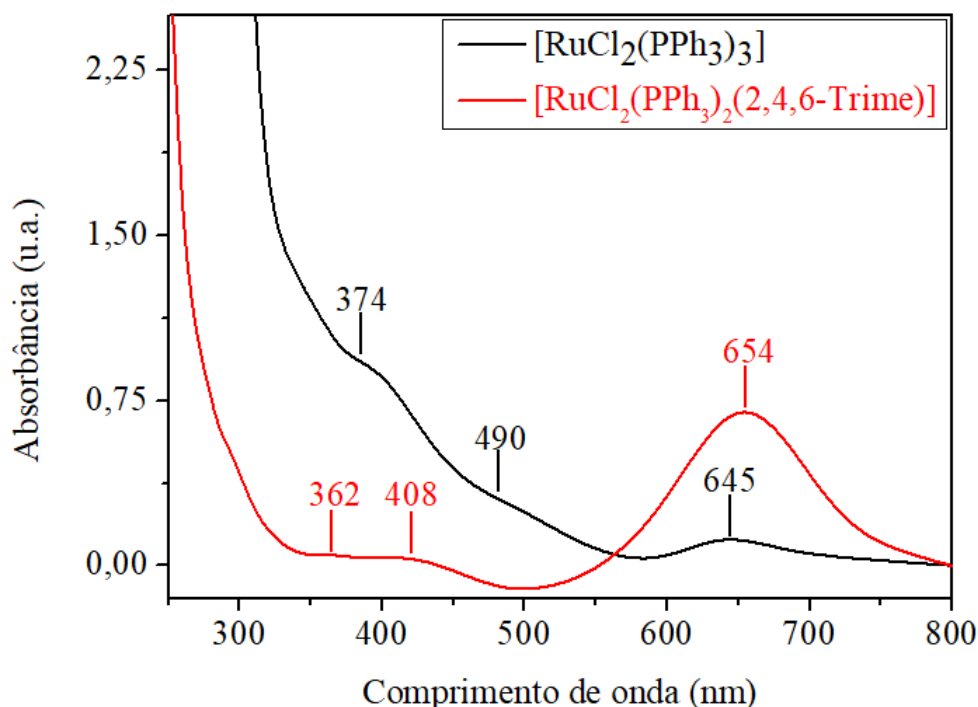
Comprimento de onda (nm)	f <i>energia (eV)</i>	Transição calculada (contribuição em %)	Tipo de transição (contribuição em %)
787 ^A	$\frac{0,0033}{1,5759}$	HOMO-1 → LUMO (48%)	Ru _(60%) + (Cl) _(25%) → (2,4-Dime) _(82%)
546 ^B	$\frac{0,0460}{2,2729}$	HOMO-2 → LUMO (46%)	Ru _(42%) + (Cl) _(37%) → (2,4-Dime) _(82%)
443 ^C	$\frac{0,0461}{2,7996}$	HOMO-4 → LUMO (14%)	(2,4-Dime) _(41%) + (PPh ₃) _(46%) → (2,4-Dime) _(82%)
		HOMO-3 → LUMO (30%)	(2,4-Dime) _(44%) + (PPh ₃) _(43%) → (2,4-Dime) _(82%)
438 ^C	$\frac{0,0124}{2,8309}$	HOMO-2 → LUMO+1 (30%)	Ru _(42%) + (Cl) _(37%) → (PPh ₃) _(55%) + Ru _(36%)
432 ^C	$\frac{0,3504}{2,8707}$	HOMO-4 → LUMO (33%)	(2,4-Dime) _(41%) + (PPh ₃) _(46%) → (2,4-Dime) _(82%)
		HOMO-3 → LUMO (15%)	(2,4-Dime) _(44%) + (PPh ₃) _(43%) → (2,4-Dime) _(82%)

Assim como no Espectro da Figura 51: ^A= transição em 787 nm; ^B= transição em 546 nm e ^C= transições entre 443, 438 e 432 nm.

4.2.5 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis (experimental)

A Figura 52 mostra o espectro de absorção eletrônica para o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$ em solução de CH_2Cl_2 (desaerado por 15 min com argônio).

Figura 52: Espectro UV-Vis para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$, obtidos em diclorometano a $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

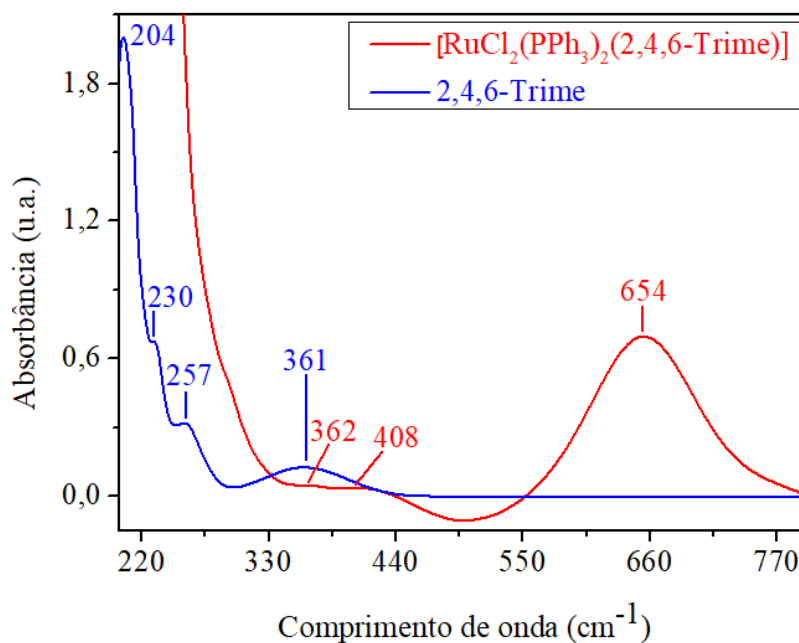


Fonte: Dados da Pesquisa.

A partir do espectro da Figura 52, é possível observar um deslocamento hipsocrômico (para comprimentos de onda menores) das bandas de absorção situadas em 362 e 408 nm do complexo diimínico em relação às bandas situadas em 374 e 490 nm do complexo precursor (o mesmo é observado nos espectros para os complexos contendo 2,4-Dime e 2,6-Dime, que estão apresentados nas Figuras 54 e 55). A essas bandas observadas são atribuídas transferências de carga metal-ligante do tipo $d \rightarrow \pi^*$, conforme esperado pelos cálculos de DT-DFT. Todas as bandas que aparecem abaixo de 300 nm são atribuídas como transições intraligante e entre ligantes, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, devido à presença dos anéis aromáticos.¹⁴ Os valores de coeficiente de absorvidade molar para as transições observadas estão apresentados na Tabela 17. Vale ressaltar, ainda, que todos os complexos sintetizados apresentam configuração eletrônica t_{2g}^6 , de spin baixo, típicas dos complexos de Ru(II), porém transições do tipo d-d não foram observadas nos espectros, que está de acordo com as regras de Laporte.¹⁹

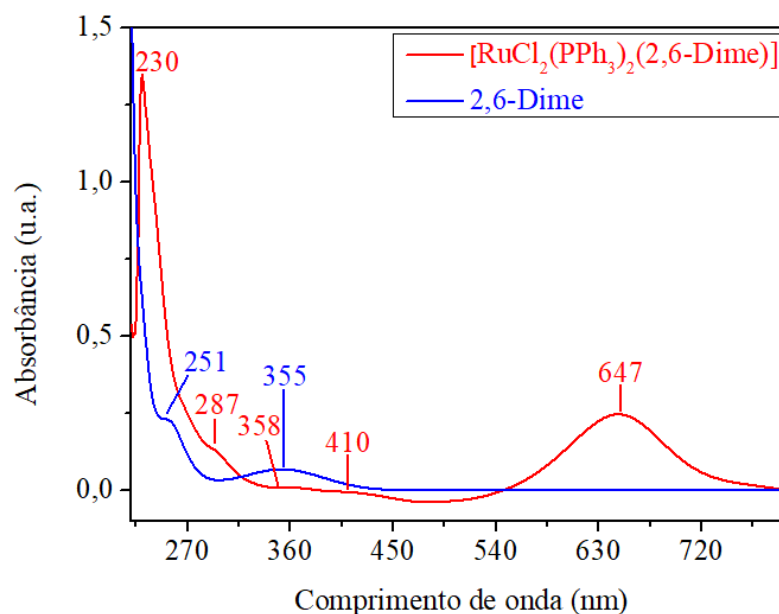
Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis para os complexos diimínicos foram sobrepostos aos dos respectivos ligantes livres, a fim de evidenciar sua coordenação. Os espectros obtidos estão apresentados pelas Figuras 53, 54 e 55.

Figura 53: Espectro UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4,6\text{-Trime})]$ e para o ligante livre (2,4,6-Trime).



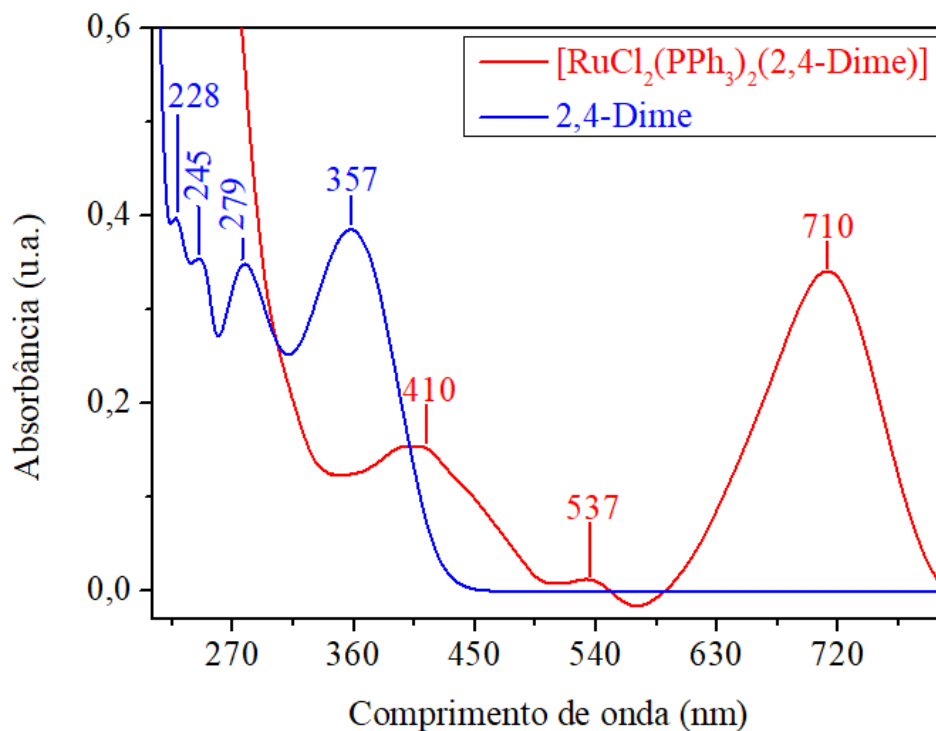
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 54: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 55: Espectro de absorção eletrônica na Região do UV-Vis para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,4\text{-Dime})]$ e seu respectivo ligante.



Fonte: Dados da Pesquisa.

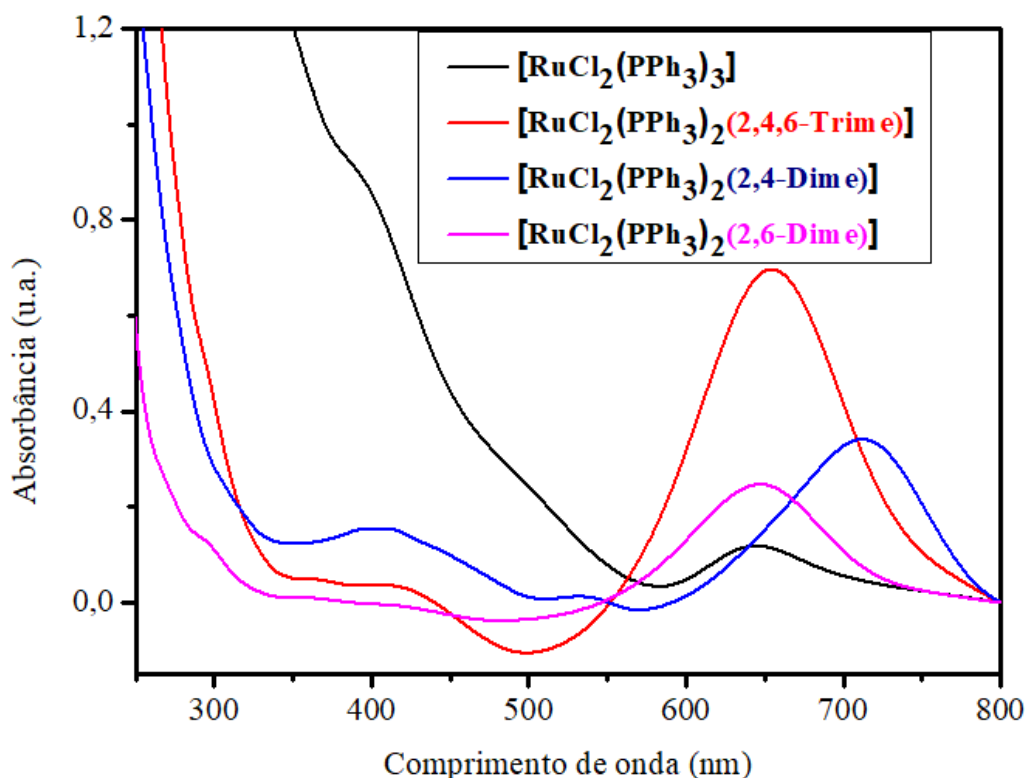
Tabela 18: Dados de espectroscopia na região do UV-Vis para os complexos diimínicos.

Complexo	λ (nm)	$\text{Log } \epsilon$ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Tipo de transição
[Ru-(2,4,6-Trime)]	362	2,69	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	408	2,59	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	654	3,87	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)
[Ru-(2,6-Dime)]	230	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	358	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	410	--	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	647	4,04	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)
[Ru-(2,4-Dime)]	229	4,52	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	410	3,38	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	537	2,32	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)
	710	3,73	TCML ($d \rightarrow \pi^*$)

Fonte: Dados da Pesquisa.

A Figura 56 apresenta a comparação dos espectros para os complexos, incluindo o precursor. Nela, é possível observar que a coordenação dos ligantes diimínicos ao Rutênio afeta diretamente a transição de TCML que ocorre em 645 nm (como uma banda larga) para o complexo precursor. Como apresentado nos cálculos de DFT para os complexos diimínicos, essa transição envolve basicamente Ru-Cl (HOMO-2, HOMO-1 e HOMO) para os ligantes diimínicos (LUMO), com uma menor participação das PPh₃. No Espectro da Figura 56, a banda mais deslocada em relação à do precursor (645 nm) é a de coloração azul, para o complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)]. Logo o ligante (2,4-Dime) desloca a banda de TCML para o menor comprimento de onda, quando comparado aos outros ligantes, apontando a este ligante, um maior caráter π -aceptor, que coincide com os resultados obtidos por voltametria cíclica.¹⁹

Figura 56: Comparação dos espectros UV/Vis do precursor com os complexos diimínicos.

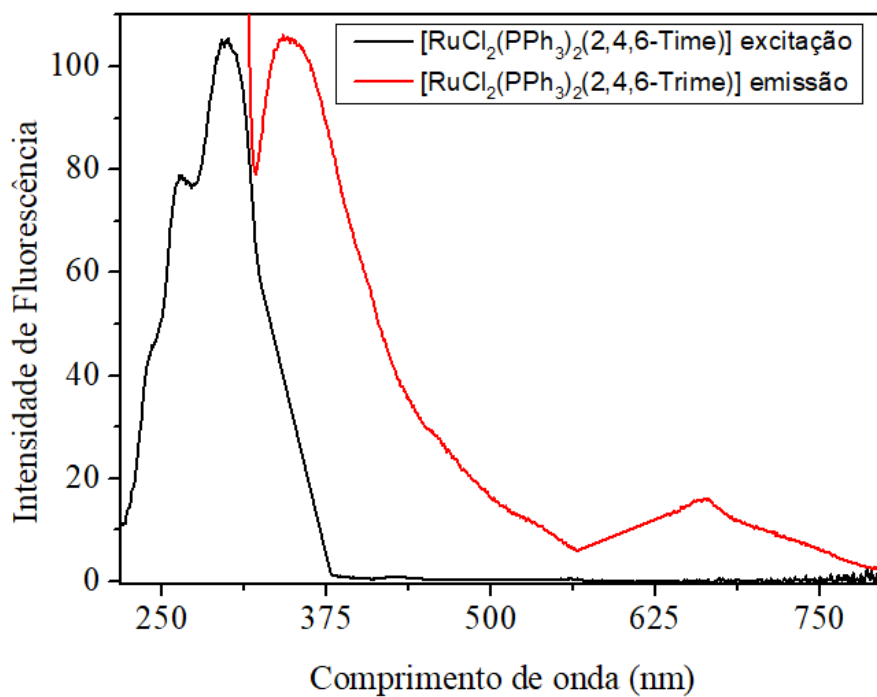


Fonte: Dados da Pesquisa.

4.2.6 Análise de fluorescência dos complexos

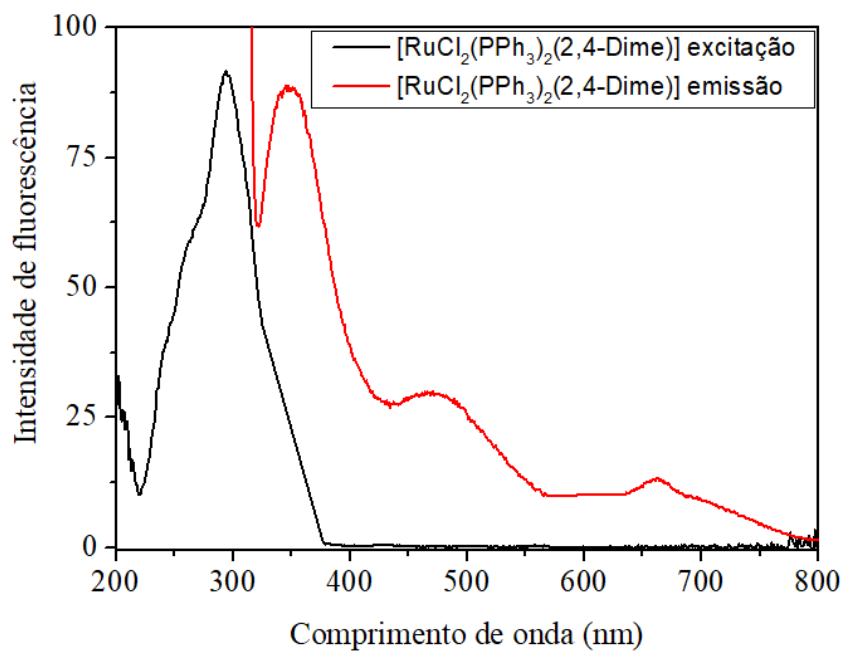
As propriedades luminescentes dos complexos (1) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4,6-Trime)] e (2) = [RuCl₂(PPh₃)₂(2,4-Dime)] foram investigadas a partir da excitação das bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (300 nm), em diclorometano. As Figuras 57 e 58 apresentam os espectros de excitação e emissão obtidos.

Figura 57: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 298 nm para o complexo (1).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 58: Espectro de emissão e excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 294 nm para o complexo (2).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Com a excitação da banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (300 nm), pode-se observar que durante a desativação do singlete excitado há a população de outros estados singletos, os quais mostram a emissão na região do visível. Não foi possível saber se é um decaimento não radiativo (calor) ou radiativo (luz), sendo necessário repetir o experimento variando-se a temperatura das análises.

Os resultados obtidos para as emissões em 345 nm e 348 nm estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Dados calculados/obtidos para emissão em 345, 348 nm.

Complexos	λ_{EXC} (nm)	λ_{EM} (nm)	$E_{ox}(Ru^{II}/Ru^{III})$ (mV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
[Ru-(2,4,6-Trime)]	298	345; 663	0,536	-5,34	-1,74	3,597
[Ru-(2,4-Dime)]	294	348; 470; 663	0,587	-5,39	-1,82	3,566

Da Referência 14: $E_g = 1241/\lambda_{EM}$; $E_{HOMO} = -0,48 - E_{oxi}$; $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$. Fonte: Dados da Pesquisa.

Os valores para o E_{HOMO} e E_{LUMO} ficaram próximos dos valores obtidos pelos cálculos de DFT (Tabela 20). A pequena diferença entre esses valores indica que a simetria local do centro metálico se preserva com os diferentes substituintes do anel.

Tabela 20: Valores para E_{HOMO} e E_{LUMO} , obtidos por TD-DFT e experimentalmente.

Composto	Experimental			TD-DFT		
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO} - E_{HOMO}$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO} - E_{HOMO}$
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4,6-Trime)]	-5,34	-1,74	3,6	-5,32	-2,95	2,37
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,4-Dime)]	-5,39	-1,82	3,57	-5,28	-2,77	2,51
[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2,6-Dime)]	--	--		-5,36	-3,01	2,35

Fonte: Dados da Pesquisa.

5 Conclusão

Os ligantes sintetizados neste trabalho foram caracterizados por diversas técnicas experimentais, tais como análise elementar de CHN, espectroscopia na região do infravermelho médio em módulo de refletância total atenuada (ATR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Próton (RMN ^1H) e de Carbono (RMN ^{13}C) e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível.

Na técnica de análise elementar foi contestado a presença de impurezas para os ligantes 4-Me, 2,6-Diet e 2,6-iPr pois os valores de %C para estes ficaram fora da faixa de erro da técnica (admitindo esta como sendo 0,4%). Porém, os resultados de IV, RMN ^1H e de ^{13}C possibilitaram uma análise mais completa da estrutura desses compostos, que por sua vez mostraram-se condizentes com as estruturas propostas.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho (IV) permitiu identificar os estiramentos e deformações de ligação dos grupos funcionais característicos de cada ligante.

As análises dos espectros de RMN ^1H e de ^{13}C possibilitaram, por meio dos deslocamentos químicos, multiplicidades e cálculos das constantes de acoplamento, comprovar as estruturas propostas para cada um dos ligantes.

Os complexos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível, espectroscopia região do infravermelho médio, voltametria cíclica, estudos de fluorescência e ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado. Além de cálculos usando DT-DFT para um estudo teórico dos espectros de UV/Vis.

As análises por espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível mostraram as transições eletrônicas que ocorrem para cada complexo e os resultados obtidos estão em concordância com os estudos utilizando DT-DFT.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho (IV) permitiu identificar os estiramentos e deformações de ligação dos grupos funcionais característicos de cada complexo. Também foi possível observar que o efeito da retroligação que ocorre entre Ru-N afeta diretamente a força de ligação C=N, diminuindo-a e deslocando as bandas de estiramento das ligações C=N para um menor número de onda em relação ao observado nos espectros para os ligantes livres.

Nas análises por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foi observado somente um singlete para o complexo contendo o ligante 2,4,6-Trime, que sugere uma equivalência magnética entre os fósforos. No

caso do complexo contendo o ligante 2,6-Dime, o espectro obtido mostrou uma possível mistura de isômeros *cis* e *trans*, com nomenclatura direcionada aos cloros.

Os estudos eletroquímicos por VC para os complexos mostraram que a variação dos substituintes aromáticos nos ligantes diimínicos afetam diretamente a densidade eletrônica em torno do centro metálico, influenciando nos valores de potenciais de oxidação e redução. Além disso, a quantidade de processos redox observados nos voltamogramas está de acordo para uma estrutura monomérica e, acompanhado dos baixos valores de potencial de oxidação, pode-se sugerir que os cloros estão *cis* um em relação ao outro.

As análises de luminescência dos complexos mostraram que ao excitar a banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (300 nm), a desativação do singleto excitado permite a população de outros estados singletos, os quais mostram a emissão na região do visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

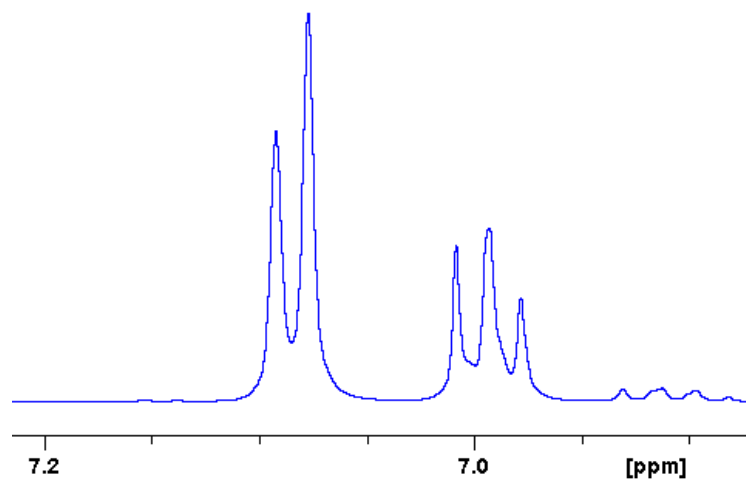
- ¹ SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Rutênio**. Química Nova na Escola, v. 34, n° 2, p. 99-100, 2012.
- ² RAMOS, T. S. **Síntese e Caracterização de Complexos Organometálicos de Rutênio (II) Contendo Ligantes N-N Doadores Aplicados em Catálise Homogênea**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia - Minas Gerais, 2017. 95p.
- ³ CAVARZAN, D. A. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de rutênio (II) com carbonilas, fosfinas, aminas, iminas e hidretos**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. 87p.
- ⁴ NASCIMENTO, R. D.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; DEFLON, V. M.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. **Mixed diphosphine/diamine ruthenium (II) isomers: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones**. Journal of Molecular Structure, v. 1151, p. 277-285, 2017.
- ⁵ BOGADO, A. L. **Complexos Fosfínicos de Rutênio: Hidrogenação, ROMP – Hidrogenação**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal de São Carlos – São Paulo, 2007. 247p.
- ⁶ APPELT, P. **Complexos de rutênio (II) contendo ligantes N-S doadores: síntese, caracterização, reatividade e atividade biológica**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. 91p.
- ⁷ POSSATO, B. **Algumas considerações sobre a síntese de complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos insaturados. Precursores para a formação de novos nitrosilo complexos para aplicações fotoquímicas**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013. 94p.
- ⁸ CAREY, F. A.. **Organic Chemistry**. 4ª ed. Virginia: McGraw-Hill, 2004. p. 672-676.
- ⁹ WANG, C-J. et al. **Ruthenium complexes bearing tridentate 2-(methylthio)phenylsalicylaldimine Schiff-base ligands**. Inorganica Chimica Acta, 2017. 19p.
- ¹⁰ RODRIGUES, C. **Estudo sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo [RuCl₂(P)₂(N)₂] [(P)₂ = mono ou bifosfina; N = piridina ou derivados]**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos – São Paulo, 2010. 128p.
- ¹¹ WIETHAUS, G. **Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, 2010, 193p.

- ¹² ALMEIDA, T. R. **Investigação teórica da agregação de complexos catiônicos de Ir (III) com potencial aplicação em LEEC's e OLED's**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016, 113p.
- ¹³ MARON, A.M.; MAŁECKI, J.G. **Luminescent azide and thiocyanate phosphine complexes of ruthenium(II) with acetonitrile as co-ligand**. *Polyhedron*, 2015, v. 85, p549-559.
- ¹⁴ MARON, A. M.; MAŁECKI, J.G.; SZALA, M. A.; NYCZ, J. E. **Luminescent phosphine ruthenium(II) complexes with 8-hydroxyquinoline derivative ligands**. *Journal of Luminescence*, 2016, v. 169, p765-772.
- ¹⁵ ARMAREGO, W.L.F; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals**. Burthworth/Heinemann, 4th Edition, London,1996.
- ¹⁶ HANS, M.; LORKOWSKI, J.; DEMONCEAU, A.; DELAUDE, L. B. **Efficient synthetic protocols for the preparation of common N-heterocyclic carbene precursors**. *Journal of Organic Chemistry*, 2015, v. 11, p2318-2325.
- ¹⁷ STEPHESON, T.A & WILKINSON, G. **New complexes of ruthenium(II) and ruthenium(III) with diphenylphosphine, triphenylarizine, trichlorostannate, pyridine and other ligands**. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28: 945, 1966.
- ¹⁸ PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- ¹⁹ MIESSLER, G. L.; FICHER, P. J.; DONALD A. T. **Química Inorgânica**. Tradução: Ana Júlia Perrotti-Garcia. – 5ª Ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. Cap 14. p545–560.
- ²⁰ BATISTA, A.; Santiago, O. M.; Donnici, C. L.; Moreira, I. S.; Healy, P. C.; Berners-Price, S. J.; Queiroz, S. L. **Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂ and RuCl₂(PPh₃)₂(N–N) complexes (N=pyridine derivatives and N–N=phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of RuCl₂(PPh₃)₂(phen)**. *Polyhedron*, 2001, 20(17), p2123-2128.
- ²¹ FRANCISCO, T. S. **Complexos fosfínicos de rutênio: síntese, caracterização, imobilização e atividade catalítica**. Tese (Doutorado em Química). Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015, 147p.
- ²² FERRAZ, C. P. **Efeito da acidez- π de ligantes ancilares na atividade de complexos carbonílicos de rutênio em ROMP de norborneno**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - São Carlos, 2010, 107p.
- ²³ SOUZA, P. H. M., **Estudos Eletroquímicos de Complexos de Cu(II) de Antibióticos da Classe das Fluorquinolonas**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte, 2011, 119p.

²⁴ EL-GYAR, S.A.; HAMED, MMA, ABDALLA, EM, MAHMOUD, MR. **Medium effects on the acid dissociation constants of some diimine heterocyclic bases.** Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 1993, v.124 (2), p127-133.

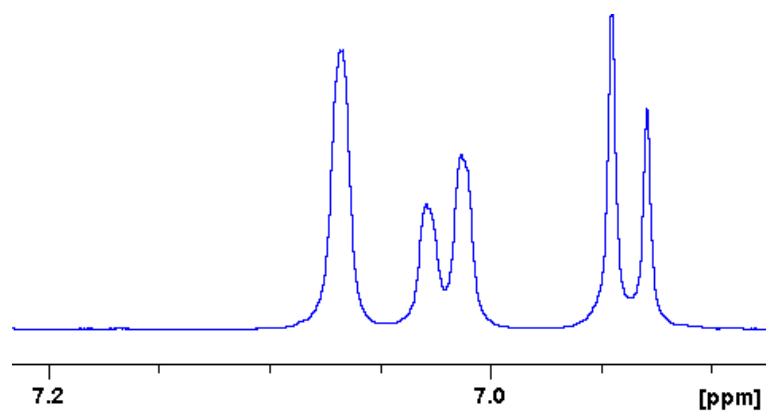
APÊNDICE A: Ampliação dos espectros de RMN ^1H dos ligantes.

Figura 59: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,6-Dime.



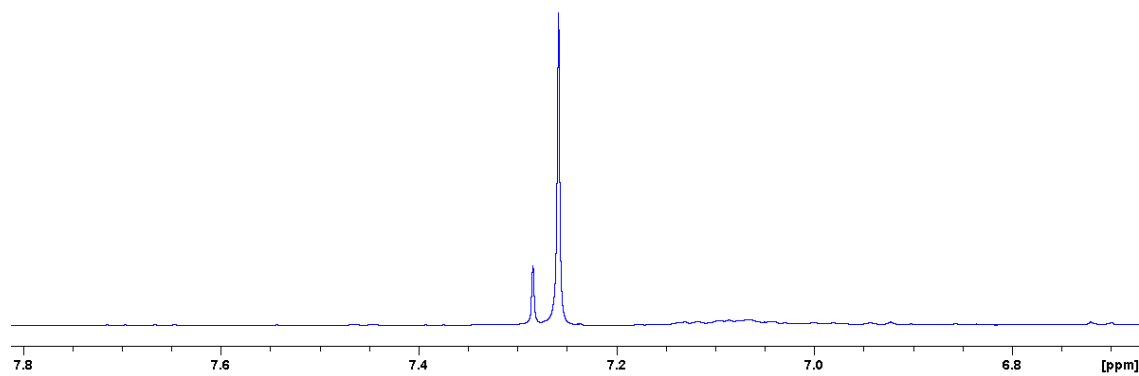
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 60: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,4-Dime.



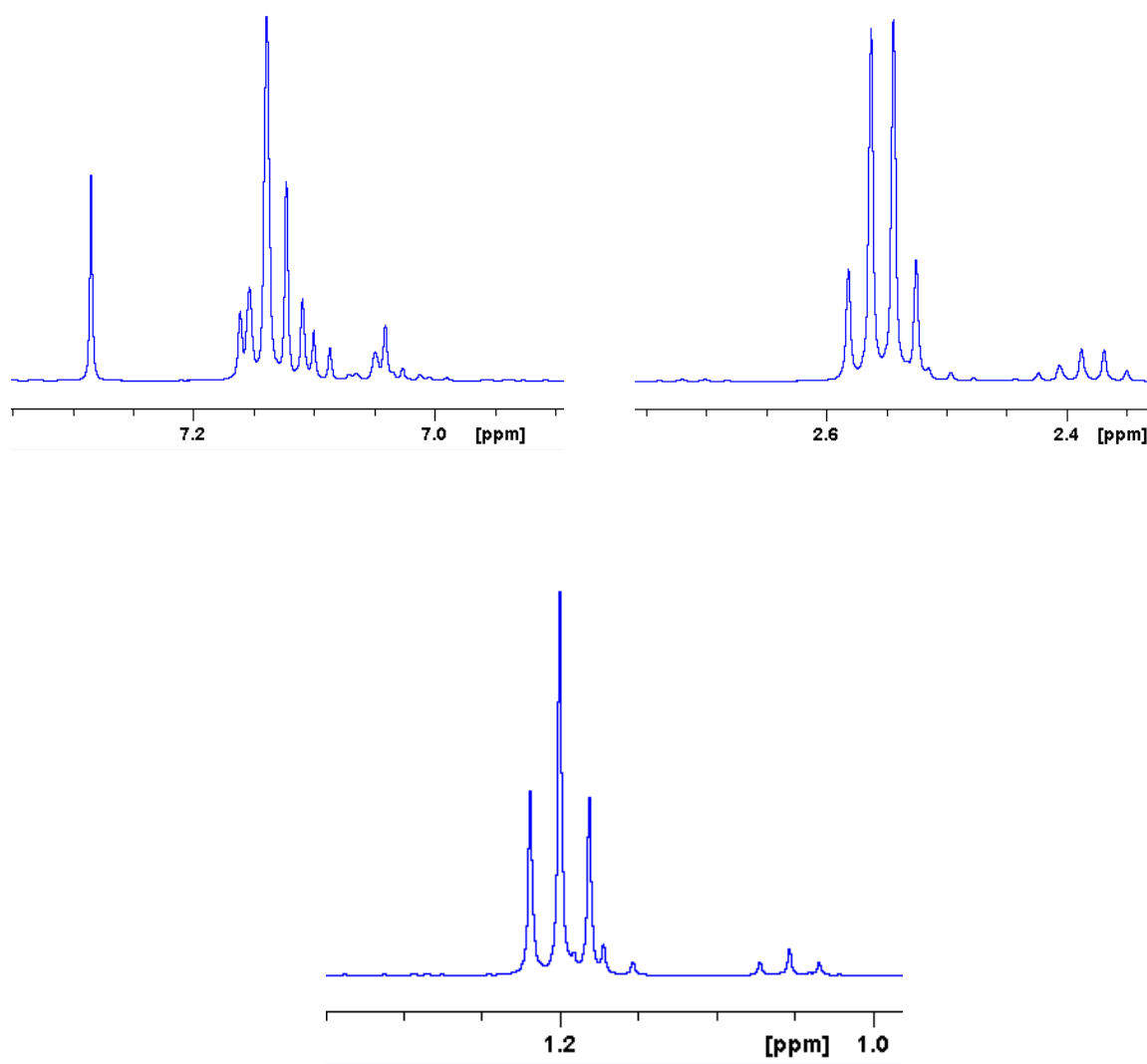
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 61: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 4-Metil.



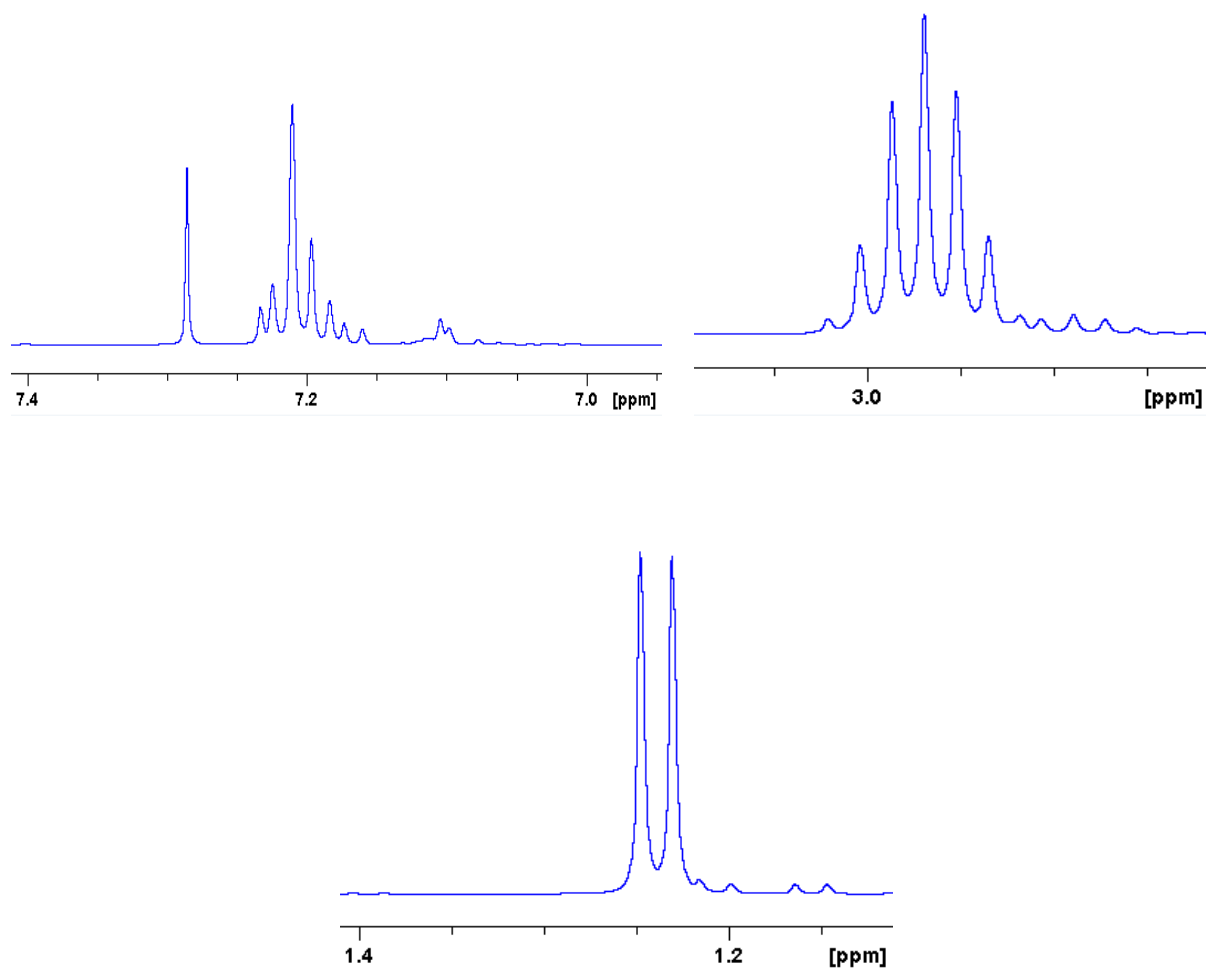
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 62: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,6-Dietil.



Fonte: Dados da Pesquisa.

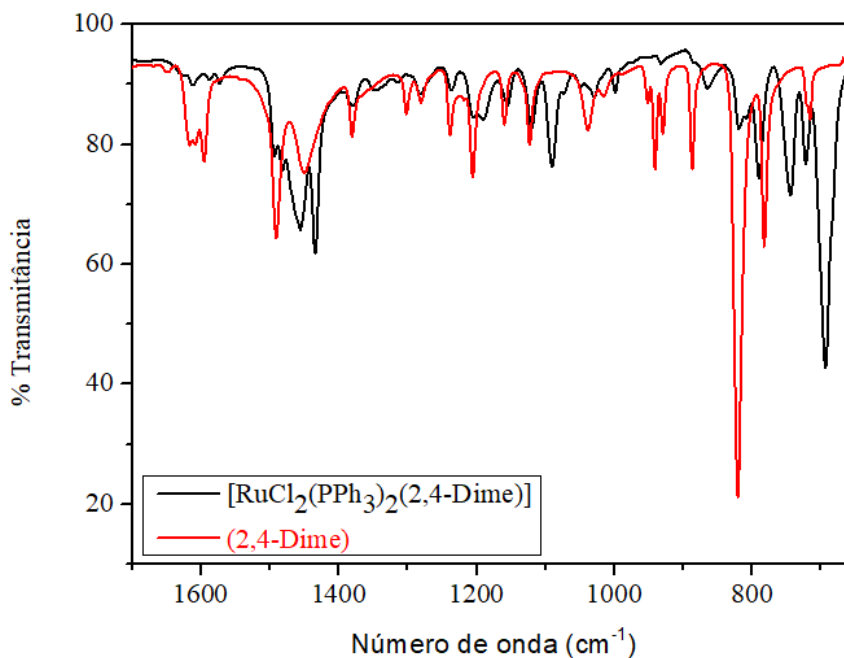
Figura 63: Espectro de RMN ^1H com ampliação para o ligante 2,6-iPr.



Fonte: Dados da Pesquisa.

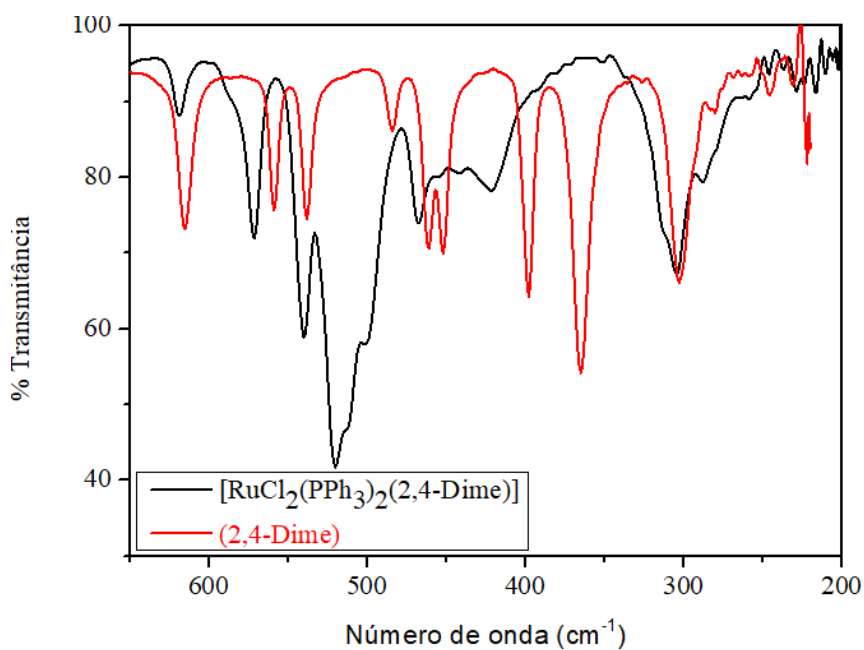
APÊNDICE B: Espectros de IV ampliados nas regiões entre 1700-200 cm^{-1} .

Figura 64: Espectro IV com ampliação de 1700 a 650 cm^{-1} para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.



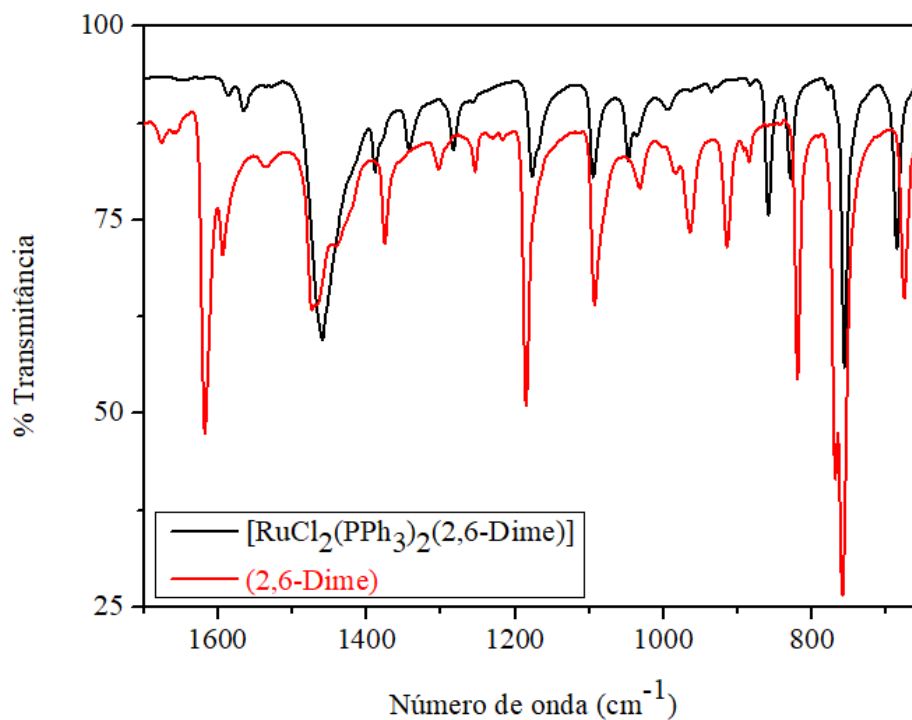
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 65: Espectro IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante 2,4-Dime e seu respectivo complexo.



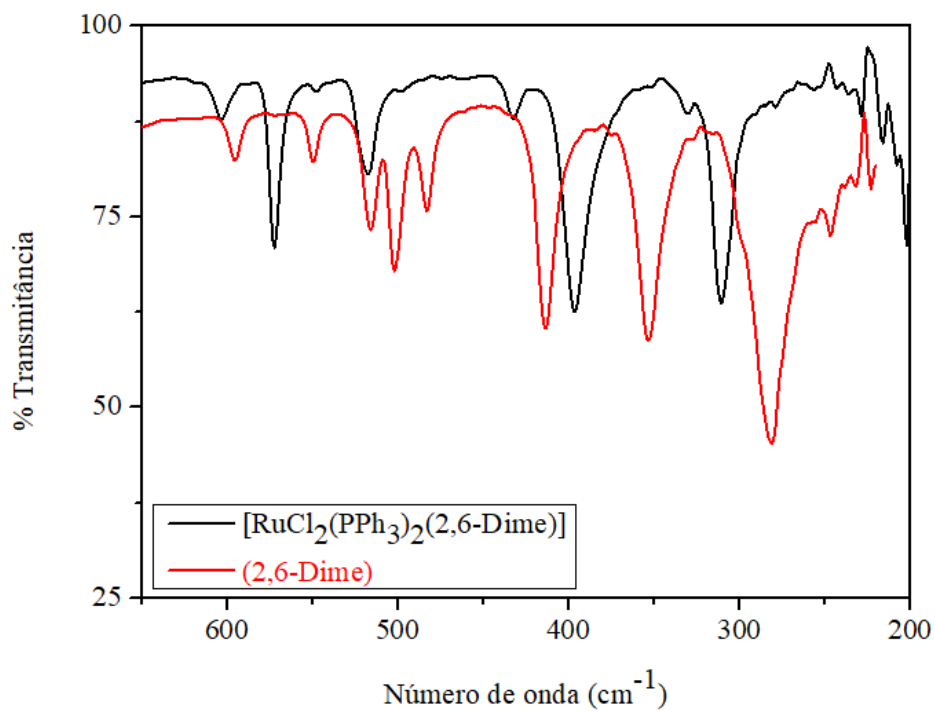
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 66: Espectro IV com ampliação de 1700 a 650 cm^{-1} para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 67: Espectro IV com ampliação de 650 a 200 cm^{-1} para o ligante 2,6-Dime e seu respectivo complexo.

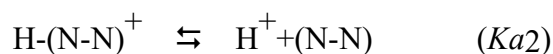
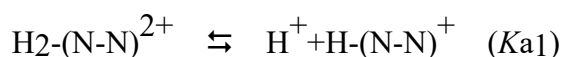


Fonte: Dados da Pesquisa.

APÊNDICE C: Estudos de pKa dos ligantes

Nesta seção está apresentado a metodologia utilizada para a determinação dos valores de pKa das diiminas (utilizadas na síntese dos complexos) a partir da titulação potenciométrica de seus ácidos conjugados.²⁴

O equilíbrio ácido-base da etapa de ionização da forma protonada pode ser representado pelas equações:

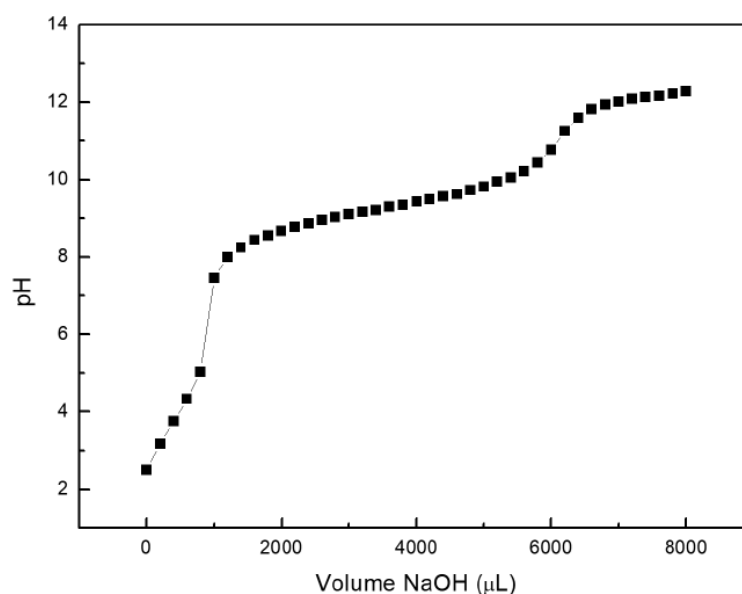


Procedimento:

Preparou-se uma solução de acetronila/água 30 % contendo NH_4BF_4 (109,8 mg; 100 mmol), HBF_4 (13 μL ; 100 μmol) e a diimina ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Essa solução foi transferida para um copo de camada dupla de borosilicato, onde foi agitada por cerca de 15 segundos para a total dissolução dos compostos. Finalmente, mediu-se o pH a cada adição de 200 μL de NaOH ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), previamente padronizado.

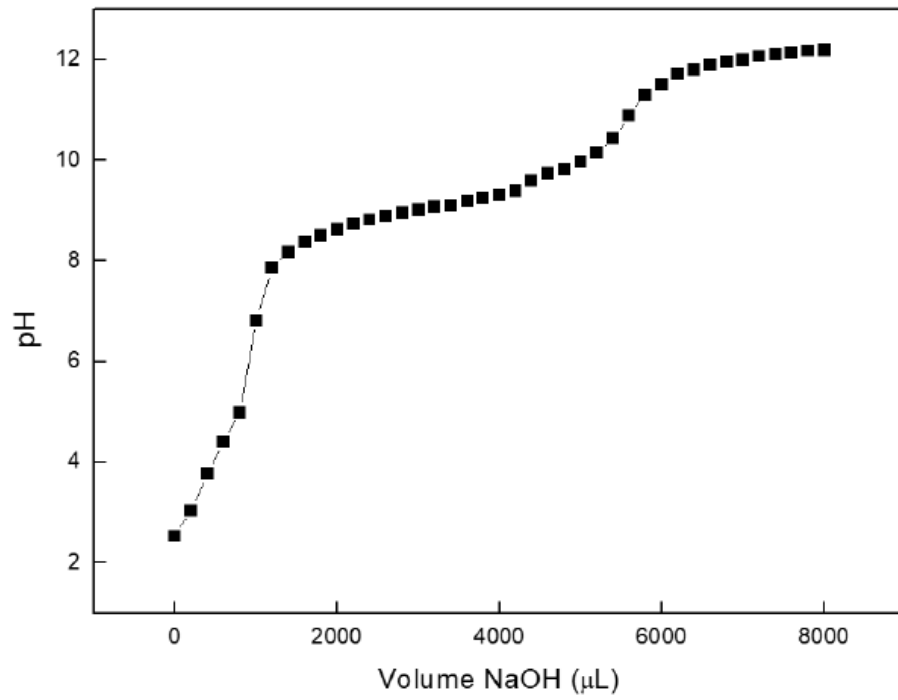
As curvas de titulação obtidas estão apresentadas a seguir.

Figura 68: Curva de titulação do ligante (2,4,6-Trime).



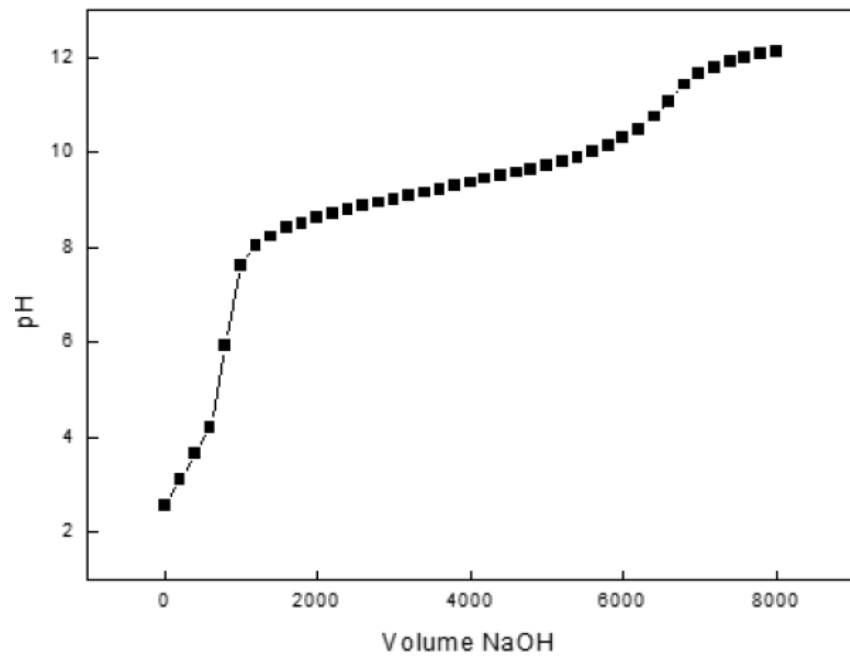
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 69: Curva de titulação do ligante (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

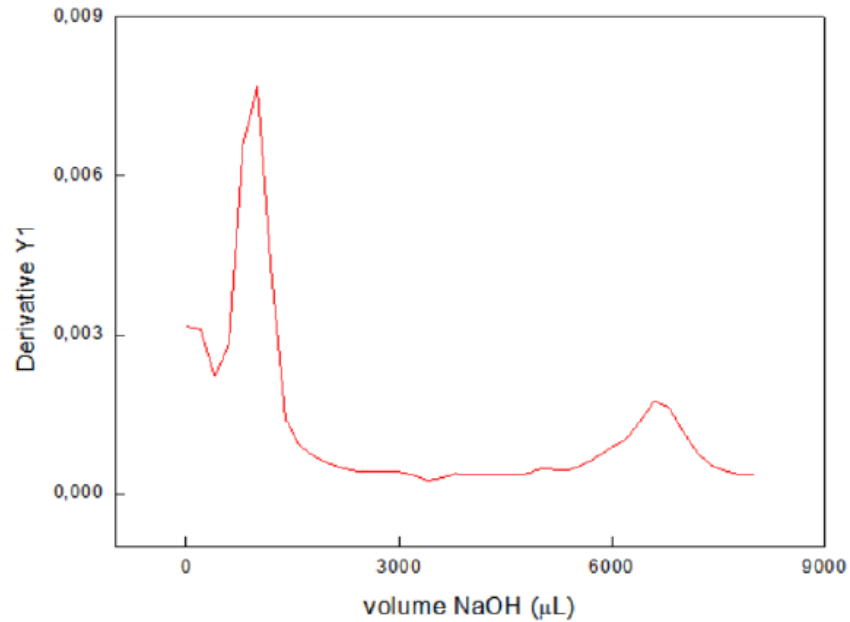
Figura 70: Curva de titulação do ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

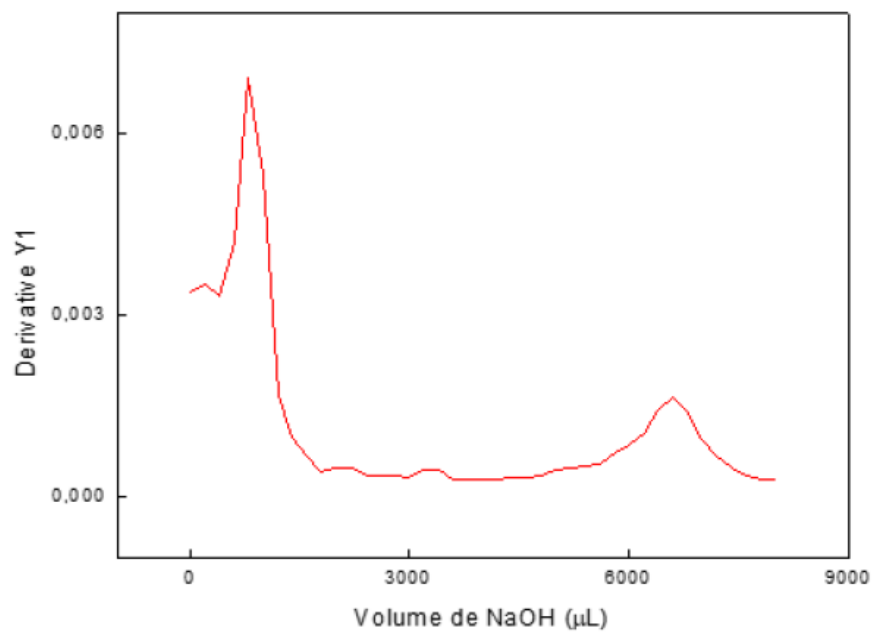
Os gráficos de derivada da curva de titulação mostram os pontos de viragem e estão apresentados a seguir.

Figura 71: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4,6-Trime).



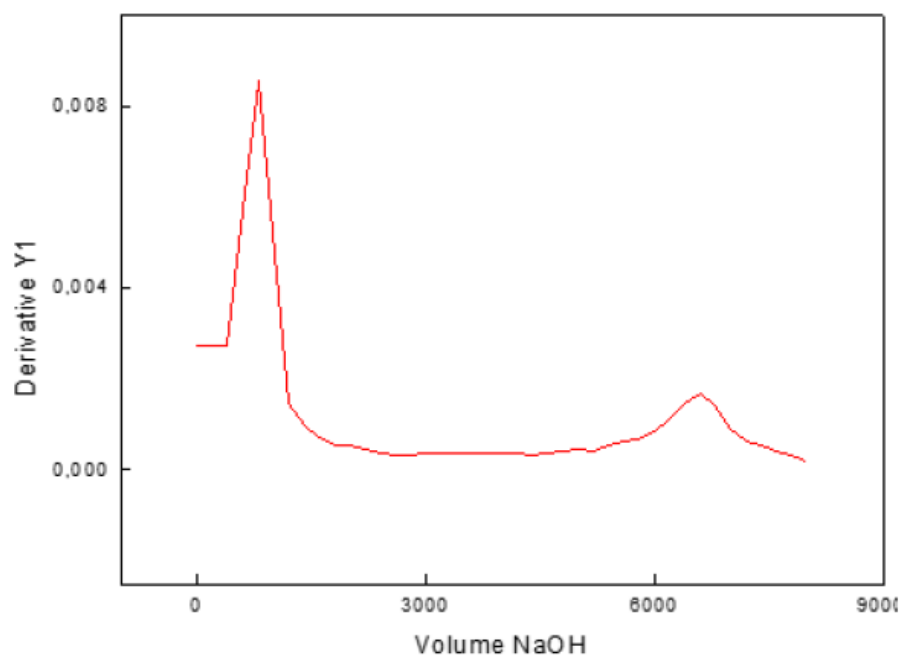
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 72: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,4-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 73: Derivada da curva de titulação para o ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

A Tabela 21 mostra os valores obtidos para o pK_{a1} e pK_{a2} , cada um com o seu respectivo desvio padrão (DP) para 3 triplicatas.

Tabela 21: Valores de pK_{a1} e pK_{a2} e DP para os ligantes.

Diimina	$pK_{a1} \pm DP$	$pK_{a2} \pm DP$
(2,4,6-Trime)	$3,72 \pm 0,052$	$9,16 \pm 0,052$
(2,4-Dime)	$4,04 \pm 0,091$	$8,91 \pm 0,136$
(2,6-Dime)	$3,68 \pm 0,043$	$8,90 \pm 0,160$

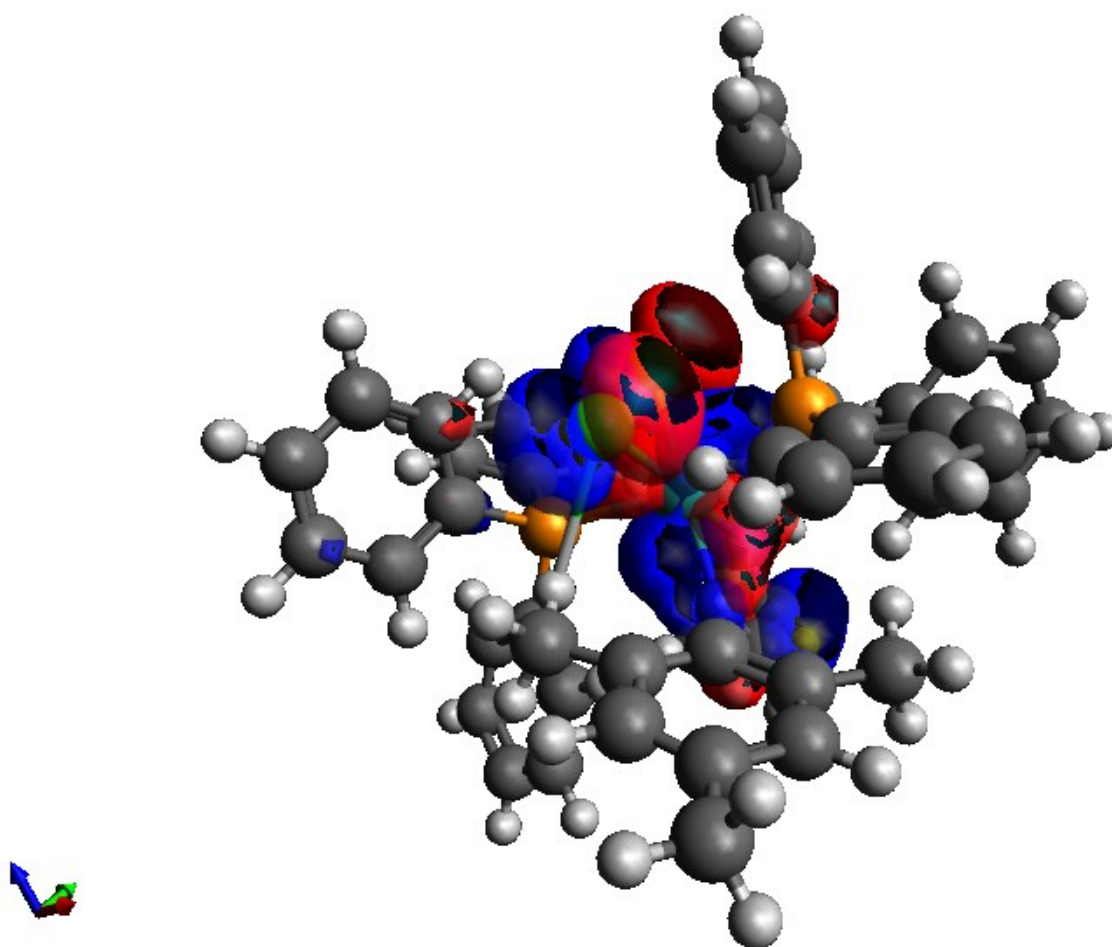
Fonte: Dados da Pesquisa.

APÊNDICE D: Orbitais de fronteira calculados por DFT.

Para as Figuras a seguir, os átomos são identificados como:

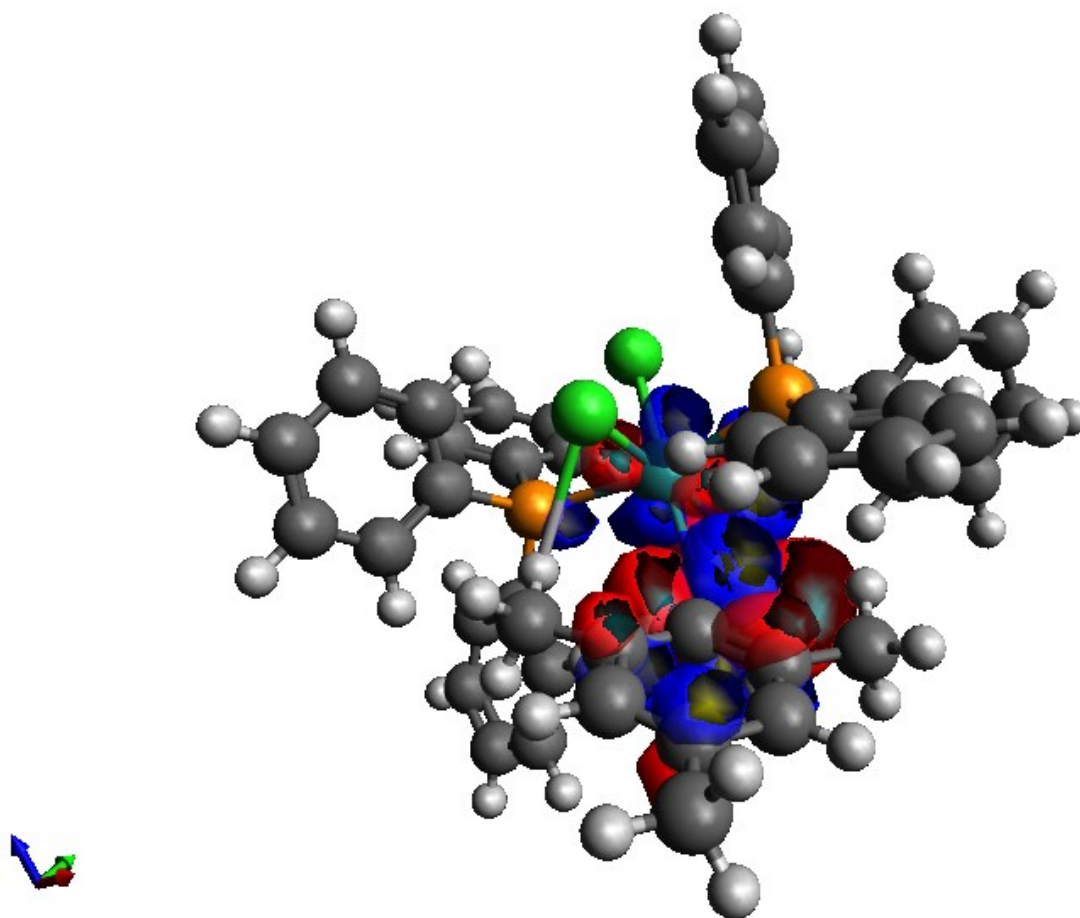
- Verde: Cloro;
- Azul claro: Rutênio;
- Azul escuro: Nitrogênio;
- Laranja: Fósforo;
- Branco: Hidrogênio;
- Cinza: Carbono.

Figura 74: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).



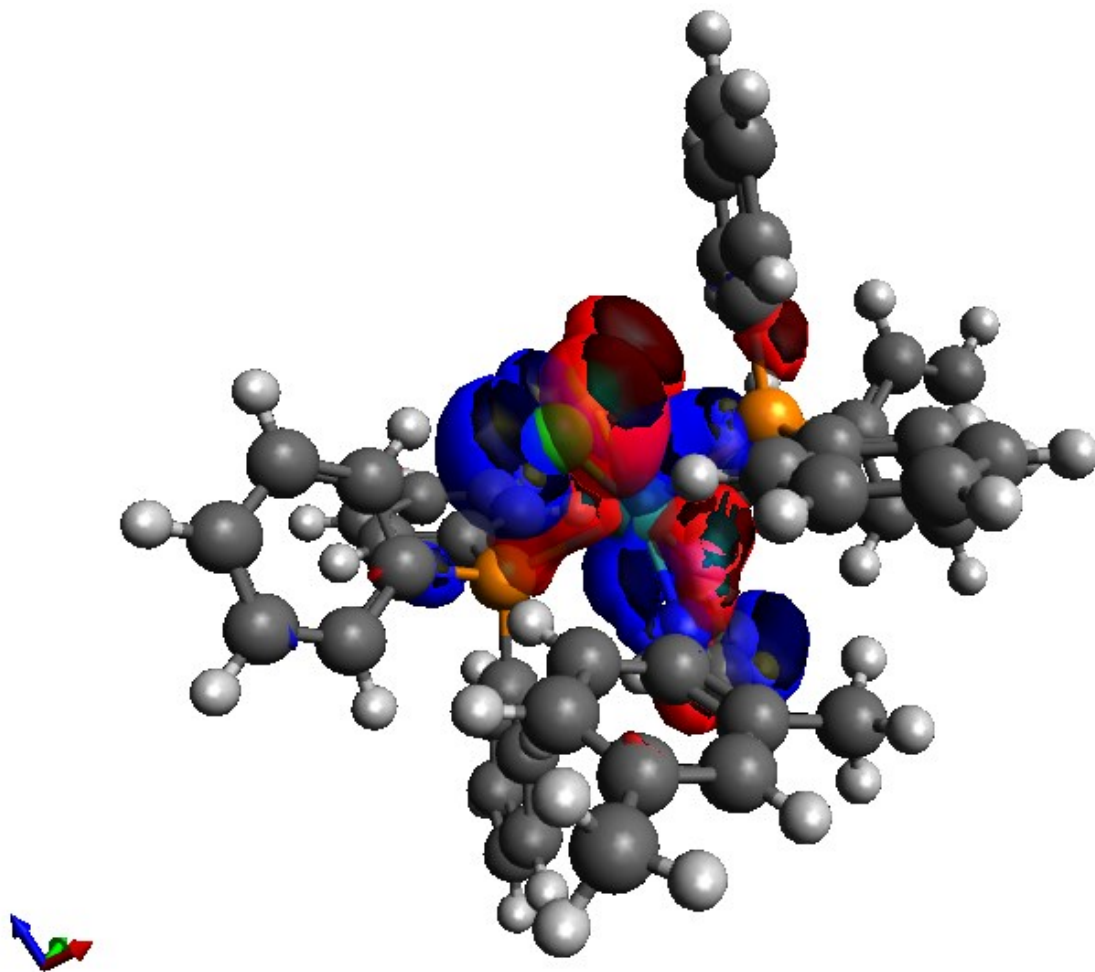
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 75: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4,6-Trime).



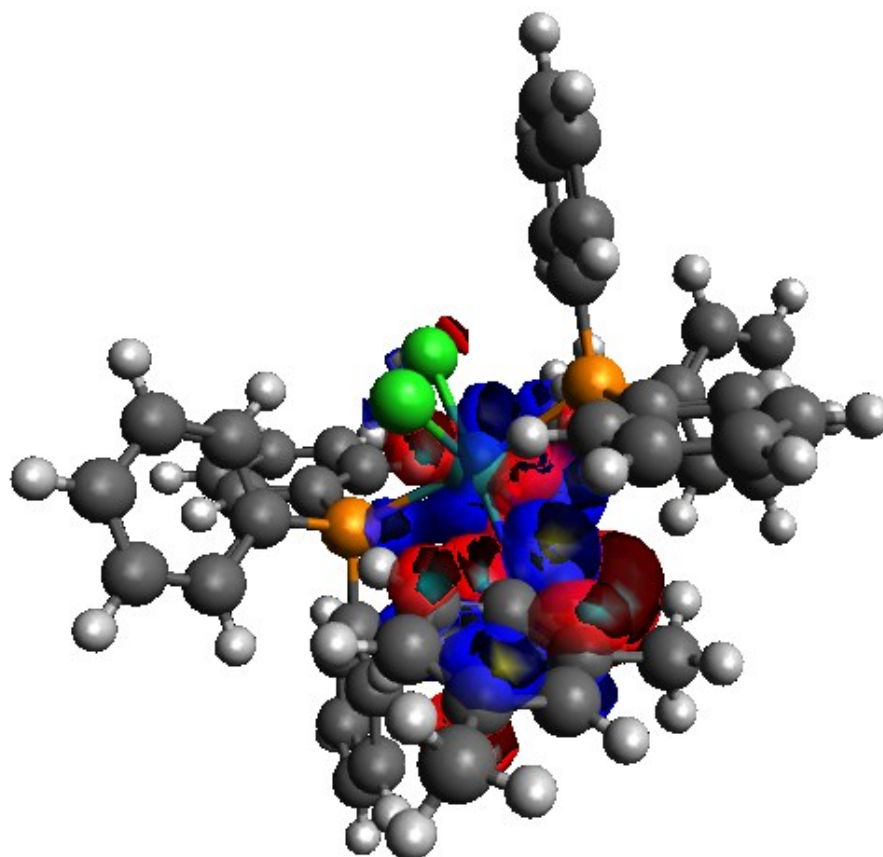
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 76: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).



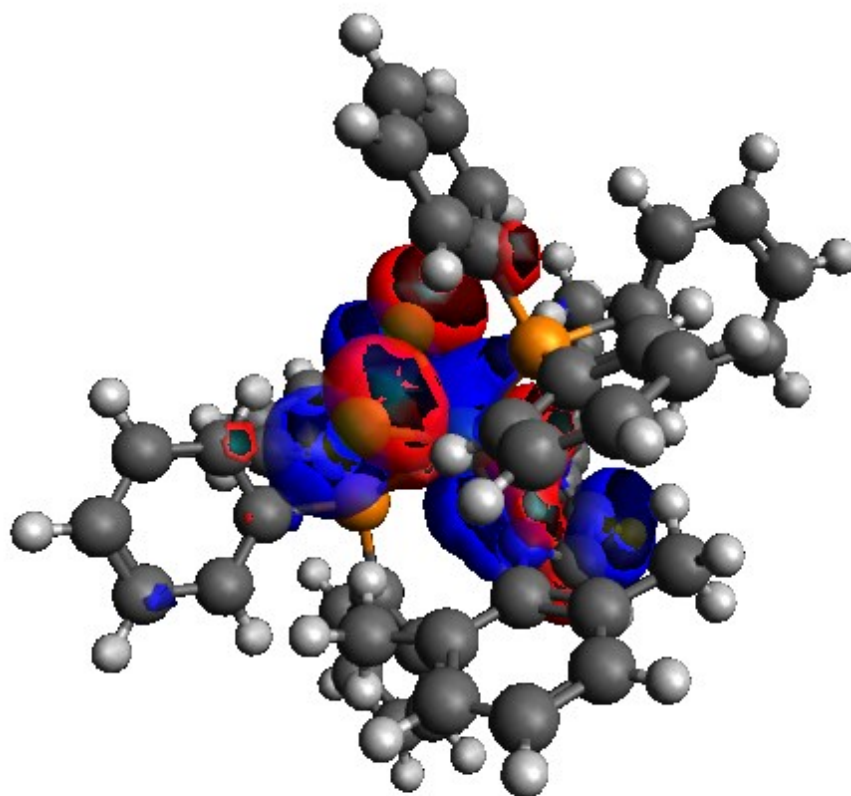
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 77: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,4-Dime).



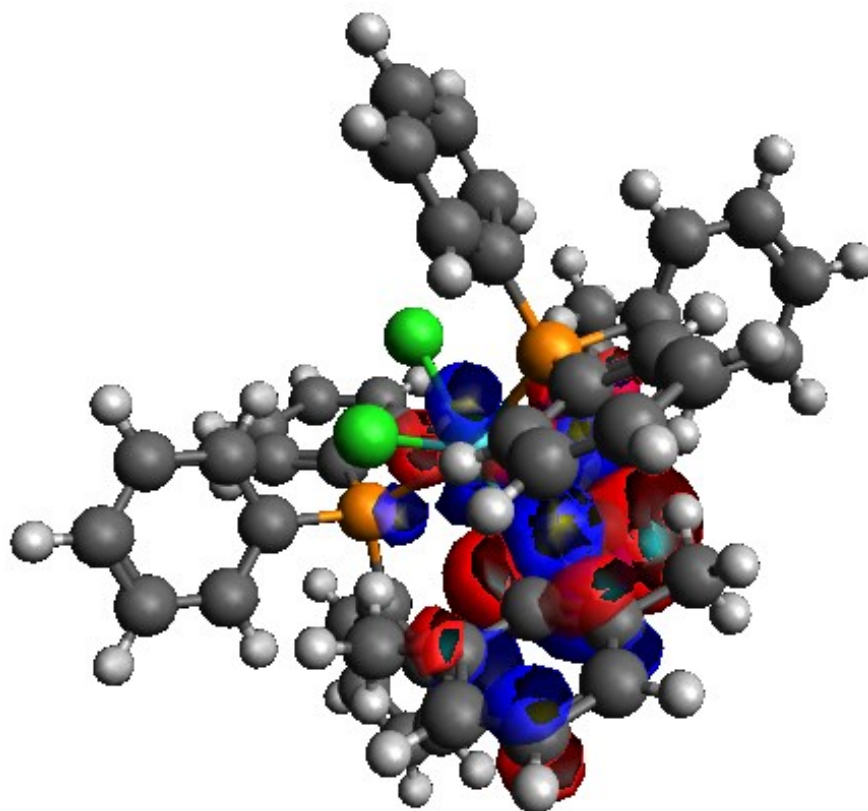
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 78: Orbital HOMO-2 do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 79: Orbital LUMO do complexo contendo o ligante (2,6-Dime).



Fonte: Dados da Pesquisa.