

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS, FOTOQUÍMICAS, FOTOFÍSICAS E
ELETROQUÍMICAS DO COMPLEXO DE Ru(II) *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺, EM QUE
tbbpy = 4,4'-DITERT-BUTIL-2,2'-BIPIRIDINA E 4Apy = 4-AMINOPIRIDINA

Daniel Victor Alves Rezende*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rose Maria Carlos

***Bolsista: CNPq**

São Carlos - SP
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Daniel Victor Alves Rezende, realizada em 28/04/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Rose Maria Carlos (UFSCar)

Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques (UFSCar)

Prof. Dr. José Luiz Silva Sá (UESPI)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À minha querida família, por todo o apoio e ajuda ao longo da minha caminhada.

*“Eu faço da dificuldade a minha motivação.
A volta por cima vem na continuação”.*
(Charlie Brown Jr)

AGRADECIMENTOS

À Deus e a minha família, pelo apoio e ajuda nos momentos de dificuldades e por contribuir e fazer parte dos momentos de felicidades;

À Prof^a. Dr^a. Rose Maria Carlos pela orientação, amizade, oportunidade, paciência e pelo excelente desempenho na realização desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) pelas contribuições fornecidas para a realização deste trabalho;

À Prof^a. Dr^a. Inara de Aguiar pela realização dos cálculos computacionais;

À Prof^a. Dr^a Ivani Aparecida Carlos pela disponibilidade da utilização de equipamentos em seu laboratório;

Aos colegas que fizeram e fazem parte do Laboratório de Fotoquímica Inorgânica e Bioinorgânica - LaFIB/DQ da Universidade Federal de São Carlos;

Aos técnicos do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em especial, Luciana Vizotto e Ademir Aparecido Sertori;

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos pelo apoio institucional;

À todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho;

À CNPq pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

4Apy = 4-Aminopiridina

bpy = 2,2'-bipiridina

CHCl₃ = Clorofórmio

CH₂Cl₂ = Diclorometano

CH₃CN ou ACN = Acetonitrila

CD₃CN = Acetonitrila deuterada

(CD₃)₂CO = Acetona deuterada

cis = isômero de posição em que os ligantes iguais ocupam o mesmo plano

δ_H = deslocamento químico nos espectros de RMN ¹H

DFT = Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, Density Functional Theory)

DMF = dimetilformamida

DMSO = dimetilsulfóxido

ϵ = coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar

E_{ox} = Potencial de oxidação

E_{red} = Potencial de redução

EtOH = Etanol

f = força do oscilador

ϕ_{em} = rendimento quântico de emissão

ϕ_{subs} = rendimento quântico de substituição

HOEtOH = Etilenoglicol

HOMO = do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital

IL = Intraligante

J = constante de acoplamento

λ = comprimento de onda

λ_{ex} = comprimento de onda de excitação

λ_{em} = comprimento de onda de emissão

$\lambda_{m\acute{a}x}$ = comprimento de onda máximo

MLCT = Transferência de Carga do Metal para o Ligante (do inglês, Metal to Ligand Charge Transfer)

LUMO = do inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MC = Centrada(o) no metal (do inglês, *Metal Centre*)

mebpy = 4,4'-di-metil-2,2'-dipiridina

MeOH = Metanol

mg = miligramas

mL = mililitros

mult. = multiplicidade

nm = nanômetros

PBS = Tampão Fosfato Salino (do inglês, Phosphate Buffered Saline)

phen = 1,10-fenantrolina

pK_a = constante de acidez ou constante de dissociação ácida

PTBA = Perclorato de tetrabutílamônio

RMN ¹H = Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Ru²⁺ ou Ru(II) = rutênio com estado de oxidação +2

Ru³⁺ ou Ru(III) = rutênio com estado de oxidação +3

sh = ombro (do inglês, shoulder)

terpy = 2,2':6',2"-terpiridina

tbbpy = 4,4'-di-tert-butil-2,2'-dipiridina

TD-DFT = Teoria do Funcional da Densidade-Dependente do tempo (do inglês, Time-Dependent Density Functional Theory)

UV-Vis = Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível

V = Volts

LISTA DE ABREVIATURAS DOS LIGANTES

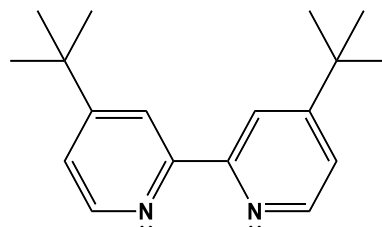
ABREVIATURA

LIGANTE

ESTRUTURA

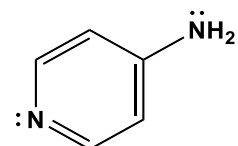
tbbpy

4,4'-di-tert-butil-2,2'-dipiridina



4Apy

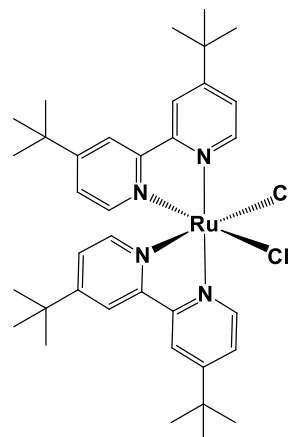
4-Aminopiridina



LISTA DE ABREVIATURAS DOS COMPLEXOS

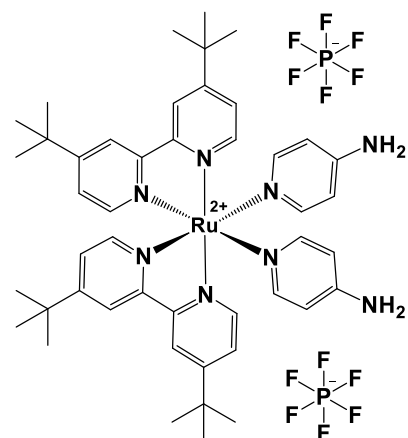
ABREVIATURA	COMPLEXO	ESTRUTURA
-------------	----------	-----------

Ru-Cl

 $cis-[Ru(tbbpy)_2Cl_2]$ 

Ru-4Apy

$cis-[Ru(tbbpy)_2(4Apy)_2]^{2+}$
ou
 $cis-[Ru(tbbpy)_2(4Apy)_2](PF_6)_2$



LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura da geometria octaédrica e distribuição eletrônica dos orbitais 4d para os complexos de Ru ²⁺	1
Figura 1.2 - Representação do diagrama de Jablonski para os complexos de Ru(II). 7	
Figura 3.1 - Esquema de síntese para obtenção dos complexos Ru-Cl e Ru-4Apy..	11
Figura 4.1 - Desenho da molécula Ru-4Apy com os respectivos prótons codificados.	19
Figura 4.2 - Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) dos complexos Ru-Cl e Ru-4Apy em (CD ₃) ₂ CO.....	20
Figura 4.3 - (A) Voltamograma cíclico e (B) de pulso diferencial dos complexos Ru-Cl e Ru-4Apy em 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA (Perclorato de tetrabutilamônio) em CH ₃ CN. [Complexos] = 0,1 mol.L ⁻¹ . Eletrodo de referência Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 m.V.s ⁻¹	21
Figura 4.4 - Espectros de absorção eletrônica dos complexos e dos ligantes em CH ₃ CN.....	23
Figura 4.5 - Espectro de excitação e emissão para o complexo Ru-4Apy em CH ₃ CN.	25
Figura 4.6 - Gráfico da emissão x concentração do complexo Ru-4Apy em CH ₃ CN.	26
Figura 4.7 - Fotólise contínua em λ _{irr} 450 nm. 1 ^a Etapa. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em CH ₃ CN [inserido: gráficos de Absλ _{máx} e Emλ _{máx} vs tempo (min)].	29
Figura 4.8 - Fotólise contínua em λ _{irr} 450 nm. 2 ^a Etapa. Espectros de absorção	

(esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em CH₃CN [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].29

Figura 4.9 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em CH₃CN [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].30

Figura 4.10 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em H₂O [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].31

Figura 4.11 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em H₂O [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].32

Figura 4.12 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em DMF [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].32

Figura 4.13 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em DMF [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].33

Figura 4.14 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em EtOH [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].33

Figura 4.15 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em EtOH [inserido: gráficos de Absλ_{máx} e Emλ_{máx} vs tempo (min)].34

Figura 4.16 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em DMSO [inserido: gráficos de Absλ_{máx}

e $Em_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].	34
Figura 4.17 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em DMSO [inserido: gráficos de $Abs_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $Em_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].	35
Figura 4.18 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em CH_2Cl_2 [inserido: gráficos de $Abs_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $Em_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].	35
Figura 4.19 - Espectros de RMN 1H (400 MHz) do complexo Ru-4Apy em 0, 10 e 20 min de irradiação (λ_{irr} 450 nm) em CD_3CN .	37
Figura 4.20 - Espectros de RMN 1H (400 MHz) do complexo Ru-4Apy em 0, 10 e 20 min de irradiação (λ_{irr} 450 nm) em CD_3CN (zoom em 5.10 a 4.45 ppm e 1.65 a 1.20 ppm).	38
Figura 4.21 - Estrutura otimizada (esquerda) e mapa de contorno dos orbitais moleculares HOMO-LUMO (direita) para o complexo Ru-4Apy.	39
Figura 4.22 - Composição dos orbitais moleculares (em porcentagem) para o complexo Ru-4Apy (B3LYP/LanL2DZ).	40
Figura 4.23 - Espectros de absorção na região do UV-Vis: teórico e experimental do complexo Ru-4Apy em CH_3CN .	42
Figura 4.24 - Espectros de absorção na região do UV-Vis teórico (esquerda) para os complexos Ru-4Apy, Ru-Mono e Ru-Bis e experimental (direita) da fotólise do complexo Ru-4Apy em CH_3CN .	43
Figura 4.25 - Estrutura otimizada para o complexo Ru-Mono em CH_3CN .	44
Figura 4.26 - Composição dos orbitais moleculares (em porcentagem) para o complexo Ru-Mono (B3LYP/LanL2DZ).	44

Figura 4.27 - Estrutura otimizada para o complexo Ru-Bis em CH ₃ CN.	46
Figura 4.28 - Composição dos orbitais moleculares (em porcentagem) para o complexo Ru-Bis (B3LYP/LanL2DZ).	46
Figura 4.29 - Densidade de spin (para o primeiro estado tripleto) para o complexo Ru-4Apy.	48
Figura 4.30 - Espectros de emissão para o complexo Ru-4Apy variando os ângulos de polarização da luz no estado sólido (esquerda) e em solução (direita) de HOEtOH/MeOH.	49
Figura 4.31 - Espectros de emissão para o complexo Ru-4Apy variando a temperatura no ângulo de polarização da luz 0-0 (esquerda) e 0-90 (direita) em HOEtOH/MeOH.	50
Figura 4.32 - Espectros de emissão para o complexo Ru-4Apy variando a temperatura no ângulo de polarização da luz 90-0 (esquerda) e 90-90 (direita) em HOEtOH/MeOH.	50
Figura 4.33 - Espectro de absorção (esquerda) e emissão (direita) do complexo Ru-4Apy em tampão acetato (pH 2-5) e fosfato (pH 6-8).	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Análise elementar para o complexo Ru-4Apy.....	18
Tabela 4.2 - Dados dos espectros de RMN ¹ H (400 MHz) dos complexos Ru-Cl e Ru-4Apy em (CD ₃) ₂ CO. Com detalhes de δ _H , mult., J e N _H	20
Tabela 4.3 - Valores dos E _{ox} e E _{red} para os complexos polipiridínicos de Ru(II).	22
Tabela 4.4 - Valores de comprimento de onda máximo (λ _{máx}), absorvidade molar (ε) e transições eletrônicas dos complexos e dos ligantes em CH ₃ CN.	24
Tabela 4.5 - Valores de rendimento quântico de emissão (φ _{em}) do complexo Ru-4Apy em vários solventes.....	27
Tabela 4.6 - Valores de rendimento quântico de substituição (φ _{subs}) final em 450 e 518 nm de irradiação para o complexo Ru-4Apy e para os complexo polipiridínicos de Ru(II) análogos em 420 nm em CH ₃ CN.	30
Tabela 4.7 - Valores de rendimento quântico de substituição (φ _{subs}) em 450 e 518 nm de irradiação para o complexo Ru-4Apy em H ₂ O, EtOH e DMF.	36
Tabela 4.8 - Transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) para o complexo Ru-4Apy em CH ₃ CN. Calculado por TD-DFT. (f → força do oscilador). ...	41
Tabela 4.9 - Transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) para o complexo Ru-Mono em CH ₃ CN. Calculado por TD-DFT. (f → força do oscilador)....	45
Tabela 4.10 - Transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) para o complexo Ru-Bis em CH ₃ CN. Calculado por TD-DFT. (f → força do oscilador).....	47
Tabela 4.11 - Valores de GAP _{HOMO-LUMO} para os complexos polipiridínicos de Ru(II).	47
Tabela 4.12 - Energias previstas para o complexo Ru-4Apy.	48
Tabela 4.13 - Valores de anisotropia (r) do complexo Ru-4Apy no estado sólido e em solução (variando a temperatura) em HOEtOH/MeOH (95:5).....	51

RESUMO

AS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS, FOTOQUÍMICAS, FOTOFÍSICAS E ELETROQUÍMICAS DO COMPLEXO DE Ru(II) cis -[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺, EM QUE tbbpy = 4,4'-DITERT-BUTIL-2,2'-BIPIRIDINA E 4Apy = 4-AMINOPIRIDINA. Este trabalho envolve a síntese e caracterização do complexo cis -[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ em que a tbbpy = 4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridina e 4Apy = 4-Aminopiridina, determinação das propriedades espectroscópicas, fotoquímicas e fotofísicas. A caracterização por medidas de análise elementar (C,H,N) confirmou a fórmula mínima proposta (teórico: %C 49,51; %H 5,42; %N 10,04; experimental: %C 49,20; %H 5,95; %N 9,80). A geometria cis -[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ foi obtida por medidas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). O complexo apresenta absorção intensa na região do UV com comprimento de onda máximos em 246 nm ($\epsilon = 3,54 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$), 294 nm ($\epsilon = 6,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$), 332 ($\epsilon = 1,54 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) e uma absorção intensa no visível com máximo em 490 nm ($\epsilon = 9,31 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$). O espectro de emissão em CH₃CN apresenta um máximo em 658 nm que é independente do comprimento de onda de excitação. O voltamograma cíclico apresenta uma par redox em 1,08 V e 0,98 V, referente ao processo de oxidação e redução do rutênio. O complexo é estável no estado sólido e pouco solúvel em meio aquoso (pH 2 a 8). A irradiação com luz contínua de 450 e 518 nm resultou na dissociação das duas 4Apy em meio aquoso e em solventes orgânicos e na supressão da emissão do complexo. A comparação dos cálculos computacionais com os dados experimentais obtidos contribuíram relevantemente para a compreensão das propriedades fotoquímicas e fotofísica do complexo cis -[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺, observando uma similaridade satisfatória e informações compatíveis com relação ao estado tripleto de menor energia responsável pela emissão, em que é proveniente de uma transição eletrônica ³MLCT, apresentando E₀₋₀ de 660 nm, similar com a emissão observada experimental em 658 nm.

ABSTRACT

THE SPECTROSCOPIC, PHOTOCHEMICAL, PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE Ru(II) *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺, WHERE tbbpy = 4,4'-DITERT-BUTYL-2,2'-BIPYRIDINE AND 4Apy = 4-AMINOPYRIDINE. This work involves the synthesis and characterization of the *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ complex where tbbpy = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine and 4Apy = 4-Aminopyridine, determination of spectroscopic, photochemical and photophysical properties. The characterization by elementary analysis measures (C,H,N) confirmed the minimum proposed formula (theoretical: %C 49.51; %H 5.42; %N 10.04; experimental: %C 49.20; %H 5.95; %N 9.80). The *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ geometry was obtained by hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H NMR) measurements. The complex presents intense absorption in the UV region with maximum wavelength at 246 nm ($\epsilon = 3.54 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$), 294 nm ($\epsilon = 6.11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$), 332 ($\epsilon = 1.54 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$) and intense absorption in the visible with maximum at 490 nm ($\epsilon = 9.31 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$). The emission spectrum in CH₃CN has a maximum at 658 nm which is independent of the excitation wavelength. The cyclic voltamogram shows a redox pair at 1.08 V and 0.98 V, referring to the oxidation process and reduction of ruthenium. The complex is stable in the solid state and slightly soluble in aqueous medium (pH 2 to 8). The irradiation with continuous light of 450 and 518 nm resulted in the dissociation of the two 4Apy in aqueous medium and in organic solvents and in the suppression of the emission of the complex. The comparison of computational calculations with the experimental data obtained contributed relevantly to the understanding of the photochemical and photophysical properties of the *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ complex, observing a satisfactory similarity and compatible information regarding the triplet state of lower energy responsible for the emission, in which it comes from an electronic ³MLCT transition, presenting an E₀₋₀ of 660 nm, similar to the experimental emission observed at 658 nm.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Complexos Polipiridínicos de Ru(II)	1
1.2 - Ligantes Polipiridínicos	3
1.3 - Ligantes Aminopiridinas.....	5
1.4 - Propriedades Fotoquímicas	6
2 - OBJETIVOS	9
2.1 - Objetivo Geral	9
2.2 - Objetivos Específicos	9
3 - PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1 - Reagentes	10
3.2 - Sínteses.....	10
3.2.1 - Síntese do Complexo <i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	11
3.3 - Métodos e Equipamentos	12
3.3.1 - Atmosfera Inerte	12
3.3.2 - Análise Elementar	12
3.3.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ¹ H.....	12
3.3.4 - Medidas Eletroquímicas	12
3.3.5 - Espectroscopia UV-Vis.....	13
3.3.6 - Espectroscopia de Luminescência	13
3.3.6.1 - Estado Estacionário.....	13
3.3.6.2 - Rendimento Quântico de Emissão	13
3.3.7 - Fotólise Contínua.....	14
3.3.7.1 - Actinometria	14
3.3.7.2 - Rendimento Quântico de Substituição	16
3.3.8 - Cálculos Computacionais	16

3.3.9 - Anisotropia	17
3.3.10 - Estabilidade do Complexo pelo pH	17
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 - Síntese dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II)	18
4.2 - Análise Elementar	18
4.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H	19
4.4 - Medidas Eletroquímicas	21
4.5 - Espectroscopia UV-Vis	23
4.6 - Espectroscopia de Luminescência	25
4.6.1 - Estado Estacionário	25
4.6.2 - Rendimento Quântico de Emissão	27
4.7 - Propriedades Fotoquímicas	28
4.7.1 - Fotólises Contínuas	28
4.7.1.1 - Fotólise Contínua Acompanhada pela Técnica de UV-Vis e Luminescência	28
4.7.1.2 - Fotólise Contínua Acompanhada pela Técnica de RMN ^1H	37
4.8 - Cálculos Computacionais	39
4.9 - Anisotropia	49
4.10 - Estabilidade do Complexo pelo pH	52
5 - CONCLUSÃO	53
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Complexos Polipiridínicos de Ru(II)

O elemento químico de rutênio (Ru), foi descoberto por Karl Ernst Claus em 1844, que é localizado no oitavo grupo e quinto período da tabela periódica, classificado como um metal de transição de número atômico 44 e massa molar de $101,07 \text{ g.mol}^{-1}$. Apresenta uma variável faixa de oxidação de -2 a +8. Porém, a maior parte da química inorgânica do rutênio é preferencialmente estudada nos estados de oxidação +2 e +3¹.

Para o estado de oxidação Ru^{2+} a configuração eletrônica é $[\text{Kr}] 4d^6$. Nesse estado de oxidação à formação de complexos de baixo spin, proveniente do campo forte do ligante e de alta estabilidade, devido ao preenchimento de todos os orbitais $d\pi$ (t_{2g}). Os íons de Ru^{2+} funcionam como um ácido de Lewis (receptor de elétrons), devido a possuir orbitais d vazios ou semipreenchidos, demonstrando compatibilidade em realizar ligações com moléculas ou ânions apresentando pelo menos um par de elétrons não ligantes por exemplo os ligantes polipiridínicos, que funcionam como uma base de Lewis (doador de elétrons)². Proporcionando até a realizações de ligações hexa-coordenadas, assumindo uma geometria octaédrica como demonstrado na Figura 1.1.

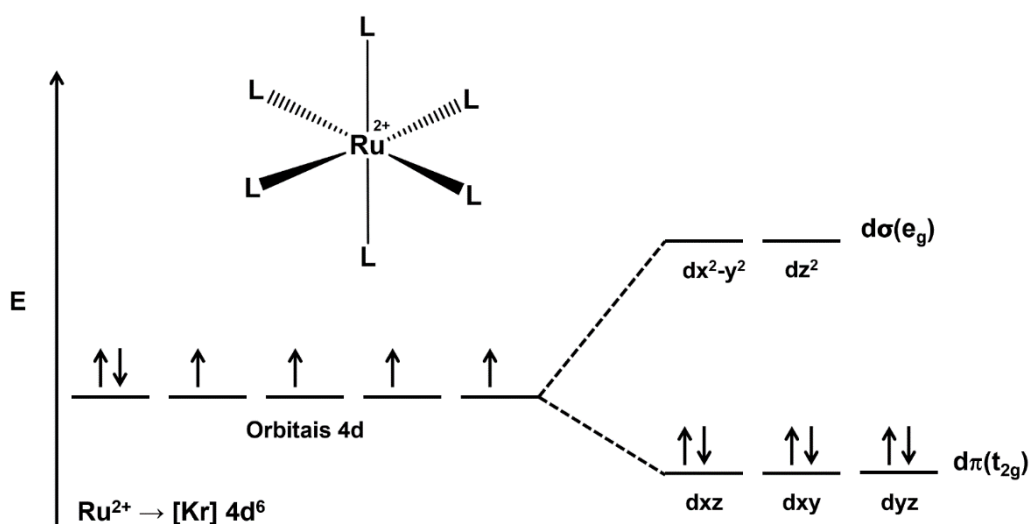


FIGURA 1.1 - Estrutura da geometria octaédrica e distribuição eletrônica dos orbitais 4d para os complexos de Ru^{2+} .

Um composto de partida muito utilizado de Ru^{3+} para as sínteses dos complexos é o sal de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, usado para a formação dos complexos precursores polipiridínicos de rutênio (II), como por exemplo o *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$.

O rutênio pode formar complexos estáveis com várias classes de ligantes, como imidazóis, fenóis, carboxilatos e haletos, entretanto, os complexos com ligantes polipiridínicos são recentemente uma classe muito estudada devido as suas propriedades catalíticas, fotoquímicas e fotofísicas⁶⁻⁹. A maioria desses complexos possuem excelente reatividade, capacidade de atuar como sondas biomoleculares e propriedades de fotossensibilização para a terapia fotodinâmica (PDT)¹⁰⁻¹².

Os complexos polipiridínicos de rutênio são especialmente marcantes quando no seu estado excitado, atuando em processos fotoquímicos de transferência eletrônica e apresentando propriedades luminescentes¹³.

Outras características importantes dos complexos de rutênio é a significativa cinética de troca de ligante, importante na aplicação biológica, visto que muitos nem atingem o alvo biológico para a efetiva atuação farmacológica e acabam sofrendo modificações. Alguns interagem com macromoléculas, por exemplo as proteínas, ou pequenos compostos doadores S e/ou água. Apresentam propriedades redox, que favorecem o controle ativo no meio biológico, podendo reduzir e oxidar, como por exemplo, o Ru^{3+} e Ru^{4+} que podem ser reduzido pela glutatona, o ascorbato e as proteínas de transferência, e o Ru^{2+} que pode ser oxidado pelo oxigênio molecular e pela enzima citocromo oxidase. Além da característica da baixa toxicidade no meio biológico, proveniente da possível capacidade do rutênio de mimetizar o ferro ao se ligar a várias biomoléculas, incluindo a transferrina sérica e a albumina³.

Diante disso, foram coordenados ao centro metálico de Ru^{2+} os ligantes polipiridínicos: 4,4'-tert-butil-2,2'-bipiridina (tbbpy), escolhido devido as suas contribuições que proporcionará ao complexo, por exemplo, hidrofobicidade, propriedade de grande importância na biodistribuição do fármaco no organismo; interações no meio biológico, com as interações π - π e hidrofóbicas, a contribuição na propriedade de luminescente do complexo, devido a diminuição vibracional, já que os ligantes polipiridínicos restringem o movimento do complexo, favorecendo os processos de emissão radiativa e além da coordenação de duas moléculas do ligante 4-Aminopiridina (4Apy), por suas propriedades farmacológicas. A combinação desses ligantes fornecem ao complexo as propriedades esperadas para a realização dos estudos e objetivos propostos. O grande diferencial com relação aos complexos

análogos já estudado pelo grupo de pesquisa está justamente na presença de dois substituinte tert-butil (posição 4,4') na bpy, com características doadora de elétrons, podendo favorecer os estados excitados dissociativos frente aos estados excitados emissivos e além da possibilidade das diferentes propriedades que pode apresentar.

1.2 - Ligantes Polipiridínicos

Os ligantes polipiridínicos podem ser considerados como todas as moléculas que possuem como principal característica o “grupo piridínico”, isto é, dois ou mais anéis de piridina ligados (mas não fundidos)¹⁴, que são capazes de realizar ligações coordenadas a centros metálicos. São de grande interesse principalmente pelas suas propriedades estruturais e químicas, como por exemplo: rigidez, planaridade, aromaticidade, basicidade e o efeito quelato. Isso os tornam ligantes excepcionais para a química inorgânica de compostos de coordenação, especialmente por proporcionar as propriedades luminescentes¹⁵.

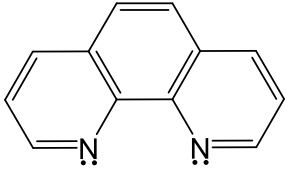
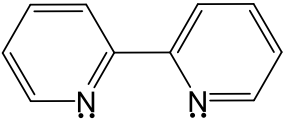
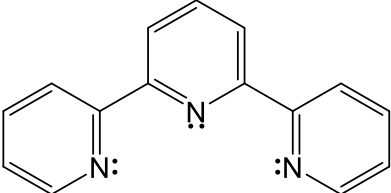
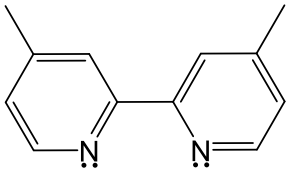
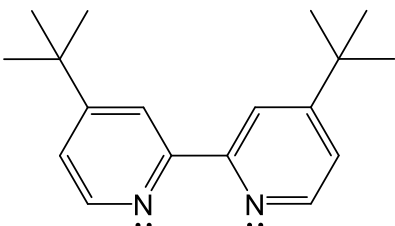
A 1,10-fenantrolina (phen), é uma molécula de baixa fluorescência, seu efeito quelante é melhor que a 2,2'-bipiridina (bpy), isso devido a sua estrutura conter um anel benzênico a mais, sendo muito utilizada para fazer diversos complexos^{16,17}. Outra propriedade importante da phen é a sua estrutura plana, que induz intercalação ou ligação de sulco com DNA ou RNA¹⁸.

A 2,2'-bipiridina (bpy) e seus derivados¹⁹ tem sido amplamente utilizado como ligantes quelantes, formando uma variedade de complexos metálicos²⁰⁻²⁴, devido à sua facilidade de funcionalização e estabilidade redox²⁵. Além disso, pode ser usada como pontes para interconectar centros metálicos em um arranjo espacial bem definido^{26,27}.

A 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) atua como um doador N3 tridentado, na química metalossupramolecular recebe destaque, pois a presença de dois anéis quelantes por ligante torna a espécie $\{M(\text{terpy})_2\}$ mais estável do que as espécies $\{M(\text{bpy})_3\}$, de acordo com Keene et al. Apud²⁸⁻³⁰, os complexos à base de bpy induzem a quiralidade no centro do metal e a separação dos enantiômeros no complexo polimetálico pode ser complicada, o que não ocorre utilizando o terpy.

No Quadro 1 é apresentado as estruturas moleculares e os pKa's dos frequentes ligantes polipiridínicos utilizados para a formação de complexos metálicos, ressaltando os ligantes bpy e os seus derivados com substituintes metila e tert-butila

na posição 4,4', pois ao decorrer do trabalho serão feitas algumas comparações com relações as suas propriedades e a influência dos grupos substituintes.

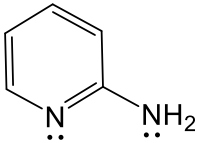
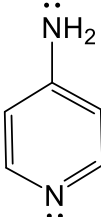
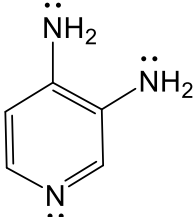
		
phen $pK_a = 4,91^{31}$	bpy $pK_a = 4,34^{31}$	terpy $pK_a = 4,72^{31}$
		
mebpy $pK_a = 4,92^{32,33}$	tbbpy $pK_a = 5,15 \pm 0,30^{34}$ (Previsto)	

QUADRO 1 - Estruturas moleculares e pK_a 's dos ligantes polipiridínicos, phen, bpy, terpy, mebpy e tbbpy.

Com relação as diversas propriedades dos ligantes polipiridínicos esse trabalho utiliza a tbbpy, investigando sua versatilidade como ligante e as suas contribuições para com as propriedades dos complexos polipiridínicos de rutênio (II).

1.3 - Ligantes Aminopiridinas

Os ligantes aminopiridinas (Quadro 2) são aminas terciárias N-heterocíclicas que atuam no sistema biológico, bloqueando os canais de K^+ , mantendo a ação pré-sináptica^{35,36}. Como consequência, o fluxo de íons Ca^{2+} é aumentado, levando a um aumento no deslocamento do neurotransmissor³⁷. Devido à capacidade de facilitar a transmissão nervosa, estas drogas são administradas para restaurar os efeitos da relaxação muscular e anestésicos³⁸. Em adição, testes *in vitro* com algumas aminopiridinas demonstraram que essas drogas são eficientes para o tratamento de esclerose múltipla³⁹, epilepsia⁴⁰, botulismo⁴¹, lesões graves na medula espinhal⁴¹ e Alzheimer⁴³. As moléculas 4-Aminopiridina (4Apy) e 3,4-Diaminopiridina (3,4Apy), em particular, já se encontra em comercialização como FAMPYRA[®] (fampridine) e FIRDAPSE[®] (amifampridine) para o tratamento de esclerose múltipla⁴⁴ e síndrome miastênica de Lambert-Eaton⁴⁵.

		
2Apy pKa = 6,9 ⁴⁶	4Apy pKa = 9,1 ⁴⁷	3,4Apy pKa = 9,08 ⁴⁸

QUADRO 2 - Estruturas moleculares e pKa's dos ligantes aminopiridinas, 2Apy, 4Apy e 3,4Apy.

O ligante 4Apy apresenta valor de pKa = 9,1 e nas condições fisiológicas 98% desta substância encontra-se totalmente protonada formando um monócation. Como consequência, o tempo de retenção da 4Apy no organismo é curto (2-3 horas)⁴⁷. Desta forma, apesar das melhoras comportamentais expressivas detectadas em vários pacientes, em muitos casos a dose máxima permitida não tóxica é insuficiente para produzir o máximo recobrimento benéfico⁴⁹. Este inconveniente faz com que sua administração seja efetuada sob rigoroso controle clínico⁵⁰.

Este fato estimula a procura por novas estratégias para a entrega

seletiva e controlada desta droga no organismo humano. Nosso grupo de pesquisa vem trabalhando no desenvolvimento de complexos de metais de transição com potencial uso terapêutico⁵¹. Neste contexto, uma das estratégias do nosso interesse é preparar complexos de metais de transição apresentando na esfera de coordenação biomoléculas e promover a liberação seletiva e controlada da mesma pela irradiação com luz visível.

1.4 - Propriedades Fotoquímicas

De acordo com Neumann e Quina⁵², a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental. Assim, a fotoquímica engloba os estudos: de processos de criação de estados excitados, da dinâmica de relaxação e da redistribuição de energia, estados excitados da molécula, dos diversos processos de luminescência, de todos os processos não radiativos que desativam o estado excitado, dos mecanismos de transferência de energia e das transformações químicas sofridas pelo estado excitado que resultam em novas espécies químicas.

Grotthuss-Draper constituíram a primeira lei da fotoquímica, estabelecendo que a luz deve ser absorvida por um sistema para causar uma mudança química⁵³.

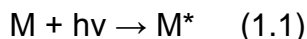
Stark-Einstein constituíram a segunda lei da fotoquímica, em que para um quantum de luz absorvido por um sistema químico somente uma molécula é ativada em uma reação fotoquímica⁵³.

Lambert-Beer estabelece uma lei em que há uma relação exponencial entre a fração de radiação absorvida por uma substância e a concentração da substância, e que esta fração de radiação absorvida é independente da intensidade da radiação incidente⁵⁴.

A absorção de um fóton de luz por uma molécula resulta em um estado de maior energia do que o estado inicial, conhecido como estado excitado. A liberação do excesso de energia absorvida acontece por emissão de fluorescência, proveniente do estado excitado singleto, por emissão de fosforescência, do estado excitado tripleto, por um processo de relaxação não radiativa ou por uma reação química⁵⁵.

A fotoexcitação de um composto de coordenação M segue a mesma

ideologia dos compostos orgânicos e consiste na absorção de energia ($h\nu$) proveniente da luz, gerando uma espécie no estado excitado, designado M^* :



Os processos que ocorrem no estado excitado é representado pelo diagrama de Jablonski (Figura 1.2), constituído para os complexos metálicos a partir de seus orbitais moleculares. Os orbitais moleculares do complexo são o resultado da combinação linear dos orbitais moleculares do ligante com os orbitais do metal, incluindo seus orbitais d. As transições eletrônicas de um complexo metálico a partir de seu estado fundamental podem resultar em estados excitados centrado no metal (MC), de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), ou do ligante para o metal (LMCT) ou transições intraligantes (IL)¹³. Assim, os complexos metálicos tendem a possuir processos fotoquímicos mais complicados que as moléculas orgânicas, não só pela variedade da natureza das transições e dos estados excitados, mas também como pela multiplicidade dos estados fundamental e excitado, podendo distinguir-se do singlete e do tripleto.

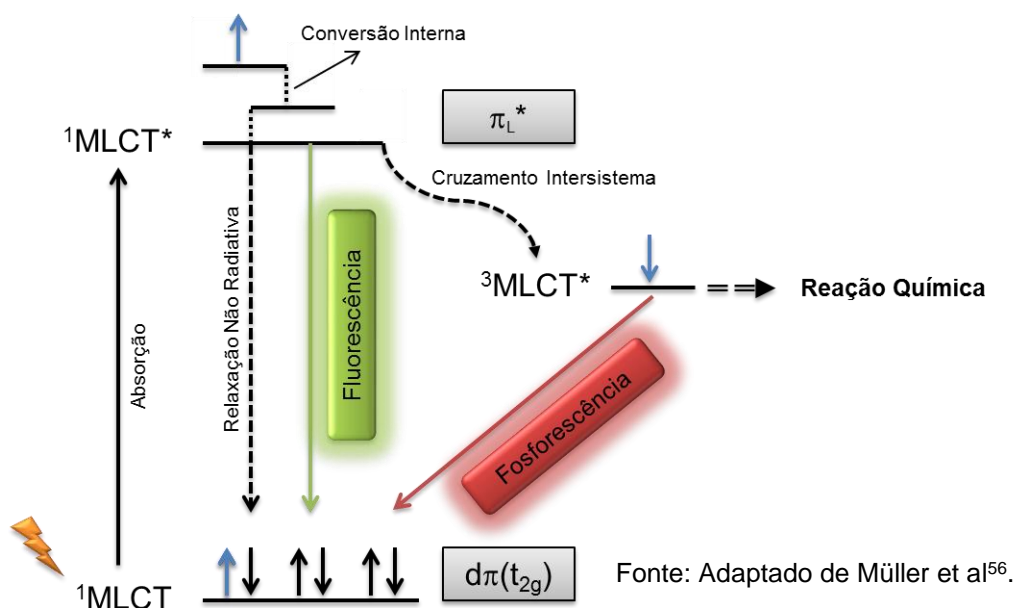


FIGURA 1.2 - Representação do diagrama de Jablonski para os complexos de Ru(II).

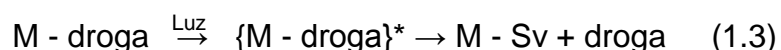
A eficiência dos vários processos mencionados acima pode ser medida através de rendimentos quânticos (ϕ_i), que descrevem a fração de moléculas envolvidas em cada etapa em relação ao total de fótons absorvidos^{53,60}:

$$\phi_i = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas em um processo } i}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad (1.2)$$

As reações fotoquímicas são aquelas em que o reagente se encontra no estado excitado. Elas podem levar a produtos diferentes de reações realizadas no escuro ou com o aumento da temperatura. As reações fotoquímicas em compostos de coordenação podem ser divididas em intramoleculares, como por exemplo, a fotodissociação e a fotoisomerização e intermoleculares, como as reações fotoredox e as de fotosubstituição⁶¹.

Em transferências eletrônicas induzidas por luz uma espécie no estado excitado transfere elétrons a uma molécula receptora. As reações fotoredox de compostos de coordenação tornam essa classe de compostos promissora para aplicação em fotocatalise, por exemplo, para a separação da água e redução de dióxido de carbono. O complexo de rutênio com a 2,2'-bipiridina $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é um exemplo clássico na fotoquímica inorgânica e em reações fotoredox. Quando o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ absorve radiação na região da sua banda de transferência de carga do metal para o ligante, ocorre a formação do complexo excitado, $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. O estado excitado singleto formado sofre inicialmente um cruzamento intersistema, gerando um estado tripleto, que é o responsável pelo longo tempo de vida deste complexo. O estado excitado $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pode participar em reações onde atua como oxidante envolvendo a formação de um intermediário de Ru(I) e como redutor formação um intermediário de Ru(III)⁶².

Em geral, a fotoreação é o mecanismo de maior frequência para os compostos de coordenação, resultando na dissociação dos ligantes, isso devido a excitação de um elétron da ligação com o metal para um orbital antiligante. Neste caso, a combinação de um fármaco com o metal, possibilita a sua atuação como uma molécula carregador, liberando a droga por um processo de substituição fotoquímica⁶³:



As reações de fotosubstituição em compostos de coordenação foram as que receberam maior atenção no início do desenvolvimento desta área e abrem perspectivas para o desenvolvimento de novas gerações de drogas mais seletivas e eficazes.

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades espectroscópicas fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas do complexo polipiridínico de rutênio (II) *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺.

2.2 - Objetivos Específicos

- Verificar a estabilidade deste complexo em meio aquoso em diferentes valores de pH utilizando as técnicas espectroscópicas de absorção no UV-Vis e de luminescência.
- Investigar as propriedades fotoquímicas destes complexos determinando o rendimento quântico de liberação da Apy em diferentes comprimentos de onda, dentro da faixa de absorção de cada complexo em meio aquoso e em vários outros solventes.
- Investigar as propriedades fotofísicas destes complexos determinando o rendimento quântico de emissão em meio aquoso e em vários outros solventes.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes

Todos os reagentes usados foram de procedência Aldrich. Tricloreto de Rutênio (III) tri-hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), cloreto de lítio (LiCl), 4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridina (tbbpy), 4-Aminopiridina e hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6).

Perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), de procedência Aldrich. Para preparo de soluções aquosas foi utilizada água Milli-Q, obtida do sistema de purificação de água modelo Simplicity, da Millipore. Os solventes usados neste trabalho foram acetonitrila (ACN, CH_3CN), clorofórmio (CHCl_3), dimetilsulfóxico (DMSO) e dimetilformamida (DMF) ambos de grau super puro (99%) de procedência Aldrich, acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), diclorometano (CH_2Cl_2), metanol (MeOH) e acetronitrila (CH_3CN) grau HPLC, de procedência Tédia. Para a realização das sínteses utilizou-se também etilenoglicol (HOEtOH) e álcool etílico (EtOH) de procedência Tédia (HPLC).

3.2 - Sínteses

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte com gás de nitrogênio (N_2). O complexo de partida *cis*- $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2]$ foi preparado partindo-se do tricloreto de rutênio (III) tri-hidratado com a 4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridina, a partir de adaptações nos procedimentos descritos na literatura⁹³⁻⁹⁵, onde 200 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,76 mmol) e 265 mg de LiCl (6,25 mmol) foi dissolvido em 20 mL de etilenoglicol previamente desaerado, sob atmosfera inerte por aproximadamente 15 minutos. Em seguida adicionou-se 431 mg de 4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridina (1,60 mmol). A solução permaneceu em refluxo, agitação e atmosfera inerte por seis horas. A solução roxa escura formada é então filtrada e posteriormente realizada a separação por fase líquida em acetato de etila/água (2:1), para remover o excesso da formação de $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3]^{2+}$, em seguida a solução de acetato de etila e purificada por coluna cromatográfica com sílica gel 60, utilizando como solvente: acetato de etila/metanol (10:1). Posteriormente a solução roxa escura final obtida após a purificação é rotaevaporada e seca a vácuo, obtendo o composto sólido. Rendimento de 69% (377 mg).

3.2.1 - Síntese do Complexo *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂](PF₆)₂

A síntese foi realizada⁹⁶ dissolvendo-se 150 mg (0,21 mmol) do precursor *cis*-[Ru(tbbpy)₂Cl₂] em uma mistura de 1:1 etanol/água (aproximadamente 20 mL) desaerado, em seguida adicionou-se 42 mg (0,44 mmol) do ligante 4-Aminopiridina (4Apy). A mistura reacional foi mantida sob refluxo, agitação magnética e atmosfera inerte (N₂) durante oito horas. Posteriormente adicionou-se 69 mg (0,42 mmol) de hexafluorofosfato de amino (NH₄PF₆), o precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada e seco a vácuo, obtendo o sólido. Rendimento de 60% (143 mg). Análise Elementar (CHN): Valores calculados para C₄₆H₆₀F₁₂N₈P₂Ru: C, 49,51%; H, 5,42%; N, 10,04%. Valores encontrados: C, 49,20%; H, 5,95%; N, 9,80%. A Figura 3.1 mostra o esquema de síntese para a obtenção dos complexos.

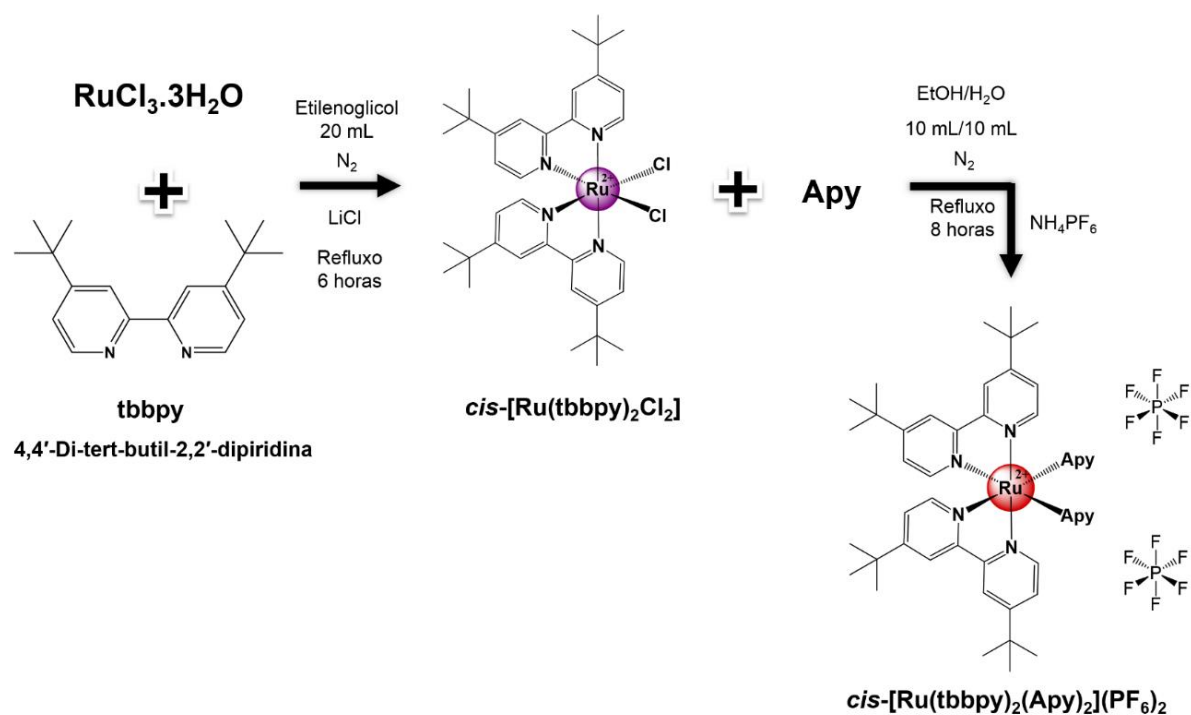


FIGURA 3.1 - Esquema de síntese para obtenção dos complexos Ru-Cl e Ru-4Apy.

3.3 - Métodos e Equipamentos

3.3.1 - Atmosfera Inerte

As sínteses, os estudos de fotólise contínua (acompanhada pela técnica UV-Vis e RMN ^1H), espectroscopia de absorção eletrônica (UV-Vis), luminescência e voltametria foram realizados sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99%).

3.3.2 - Análise Elementar

Para a determinação da porcentagem (%) de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi utilizado um analisador de C, H e N modelo EA 1108 da FISON, na Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H (RMN ^1H) foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz pertencente ao laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.4 - Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e pulso diferencial) foram realizadas utilizando-se o potenciostato/galvanostato $\mu\text{AUTOLAB}$, modelo Type III, usando cela eletroquímica de vidro, com capacidade para 5 mL, e três eletrodos: um fio de Ag/AgCl como eletrodo de pseudo-referência; e os eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de discos de platina de 1,5 mm e 4 mm de diâmetro, respectivamente. Usou-se solução 0,1 mol.L $^{-1}$ de PTBA como eletrólito suporte em solventes orgânicos. As concentrações preparadas dos complexos foram na ordem de 10 $^{-3}$ mol.L $^{-1}$.

3.3.5 - Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro de feixe simples UV-Vis-HP KAIK XA (HP Hewlett Packard 8453). Usou-se celas de quartzo de caminho ótico de 10 mm e 3 mL de capacidade.

3.3.6 - Espectroscopia de Luminescência

3.3.6.1 - Estado Estacionário

Os espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 450$ e 518 nm) foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro Shimadzu Modelo RF-5301PC (lâmpada de alta pressão de xenônio de 150 W e uma fotomultiplicadora do tipo R928). As larguras das fendas utilizadas foram de 3 nm de excitação e 5 nm de emissão.

3.3.6.2 - Rendimento Quântico de Emissão

O rendimento quântico de emissão (ϕ_{em}) de um composto, é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por este composto. Equação 3.1:

$$\phi_{em} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de fótons emitidos}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} \quad (3.1)$$

Podendo ser determinado por comparação com uma solução do composto padrão conhecido na literatura⁹⁹ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹) num certo solvente $\{\phi_{em} [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ em $\text{CH}_3\text{CN} = 0,062\}$ usando a Equação 3.2¹⁰⁰:

$$\phi_{em} = \phi_{std} \times \frac{A_{std}}{A_0} \times \frac{I_0}{I_{std}} \times \left(\frac{n}{n_{std}}\right)^2 \quad (3.2)$$

Em que A_{std} , A_0 são os valores de absorbância do padrão e da amostra do composto de interesse, respectivamente, num mesmo comprimento de onda (436 nm, no caso do uso como padrão o $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, I_{std} , I_0 são as intensidade de emissão

integradas do padrão e do composto, respectivamente, e n , n_{std} são os índices de refração do solvente usado nas amostras do composto e do padrão, respectivamente. O termo $(n/n_{std})^2$ pode ser desprezado quando o solvente usado em ambas as amostras (padrão e composto) é o mesmo.

3.3.7 - Fotólise Contínua

As medidas de fotólise contínua foram realizadas utilizando-se fonte de 200 Watts, com lâmpada de Xenônio, em um trem ótico da Oriel modelo 69911, em fonte de alimentação universal, utilizando um filtro ótico de 450 nm e em um sistema de LED comercial contendo 18 LEDs SMD 5050 no comprimento de onda de 518 nm, conectadas em circuito paralelo. Acompanhou-se a fotólise pela técnica de espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis e luminescência (emissão e excitação) e RMN ^1H . As soluções do complexo foram preparadas em concentrações na ordem de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ previamente desaeradas e devido à baixa solubilidade em meio aquoso utilizou-se três gotas de DMSO.

3.3.7.1 - Actinometria

As intensidades de luz incidente nas fotólises a 450 e 518 nm foram medidas através da actinometria usando o actinômetro⁹⁷ Ferrioxalato de Potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. O ferrioxalato de potássio é um actinômetro bastante sensível para a faixa de comprimento de ondas de 253 até 577 nm. Para a determinação da intensidade de luz pipetou-se 3 mL da solução do actinômetro com a concentração adequada para o comprimento de onda de irradiação e a solução foi irradiada em uma cela de 1 cm de caminho ótico por 3 min. Uma alíquota de 2 mL da solução de actinômetro irradiada foi adicionada a um balão volumétrico de 10 mL contendo 2,5 mL de tampão acetato, e 1 mL de uma solução 0,2% de phen. A solução foi diluída para 10 mL com água destilada. Preparou-se um branco seguindo o mesmo procedimento, exceto que a solução de actinômetro não foi adicionada. As duas soluções foram mantidas no escuro por uma hora e após esse tempo foram medidas as suas respectivas absorbâncias no comprimento de onda de 510 nm.

A intensidade da luz incidente (I_i) foi calculada pela Equação 3.3:

$$I_i = \frac{V_1 \times V_3 \times \Delta Abs}{\phi_{Fe^{2+}} \times t \times V_2 \times l \times \epsilon_{Fe^{2+}} \times f} \quad (3.3)$$

Em que,

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL);

V_2 = volume da alíquota de solução de actinômetro irradiada para análise (mL);

V_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico o qual V_2 foi diluído (mL);

ΔAbs = diferença da absorbância a 510 nm da solução irradiada e da absorbância a 510 nm da solução não irradiada;

$\phi_{Fe^{2+}}$ = rendimento quântico de formação de Fe^{2+} no comprimento de onda da luz irradiada;

f = fração da luz absorvida pela solução irradiada no comprimento de onda de irradiação;

t = tempo de irradiação da solução do actinômetro (s);

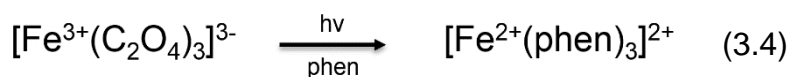
l = caminho ótico da cela usada (cm);

$\epsilon_{Fe^{2+}}$ = coeficiente de extinção molar do complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$ a 510 nm ($1,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$);

I_i = intensidade da luz incidente ($\text{einsten} \cdot \text{s}^{-1}$).

Os valores encontrados para as intensidades das lâmpadas usadas nos experimentos de fotólise contínua em solução de CH_3CN foram $2,90 \times 10^{-9}$ e $2,50 \times 10^{-8}$ $\text{einsten} \cdot \text{s}^{-1}$ (λ_{irr} 450 e 518 nm, respectivamente).

Quando a solução de $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ é fotolisada, os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} , sofrendo a seguinte reação final Equação 3.4:



O produto $[Fe(C_2O_4)_2]$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} são determinados pela absorbância a 510 nm, correspondente ao complexo produzido pela adição de phen. Os íons Fe^{3+} também formam um complexo com a phen, mas este não absorve em 510 nm.

3.3.7.2 - Rendimento Quântico de Substituição

O rendimento quântico de substituição (ϕ_{subs}) foi calculado pela Equação 3.5⁹⁸:

$$\phi_{\text{subs}} = \frac{\Delta\text{Abs} \times V}{I_i \times f \times \Delta t \times \Delta\epsilon} \quad (3.5)$$

Em que,

ΔAbs = variação da absorbância no $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção escolhido para cada complexo;

V = volume da cela espectrofotométrica (3 mL);

I_i = intensidade da luz incidente no comprimento de onda de irradiação;

f = fração da luz absorvida no comprimento de onda de irradiação;

Δt = variação do tempo de irradiação (s);

$\Delta\epsilon$ = diferença do valor de ϵ (absortividade molar) do foto-produto e do reagente inicial no comprimento de onda de irradiação e assumindo reação 1:1.

3.3.8 - Cálculos Computacionais

Todos os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 (G09)¹⁰¹, empregando o método de DFT com três parâmetros híbrido-funcional Becke's e gradiente corrigido de correlação funcional Lee-Yang-Parr's (B3LYP). A base utilizada foi LanL2DZw¹⁰²⁻¹⁰⁵. As geometrias dos complexos no estado fundamental foram primeiramente otimizadas em fase gasosa, certificando-se da ausência de frequências negativas. Os estados tripletos de menor energia foram calculados utilizando UB3LYP. O solvente acetonitrila foi incluído utilizando o modelo de polarização contínua (PCM)^{106,107}. O critério de convergência SCF foi empregado em todos os cálculos. As transições eletrônicas foram obtidas utilizando TD-DFT, com 30 estados excitados¹⁰⁸⁻¹¹². Os cálculos computacionais foram realizado pela Prof^a. Dr^a. Inara de Aguiar.

3.3.9 - Anisotropia

Os estudos de anisotropia foram realizados no estado sólido e em solução, o complexo foi solubilizado em uma mistura de etilenoglicol/metanol (95:5), utilizando celas de quartzo de caminho ótico de 10 mm e 3 mL de capacidade. As medidas foram obtidas no espectrofluorímetro acoplado a um polarizador e um banho maria com etilenoglicol. No estado sólido é acoplado um suporte apropriado.

Para calcular o grau de polarização da emissão conhecido como anisotropia (r), usou-se a Equação 3.6¹¹³:

$$r = \frac{I_{90/90} - I_{90/0}}{I_{90/90} + 2 \times I_{90/0}} \quad (3.6)$$

Em que,

$I_{90/90}$ = intensidade de emissão com os ângulos 90°/90°;

$I_{90/0}$ = intensidade de emissão com os ângulos 90°/0°.

3.3.10 - Estabilidade do Complexo pelo pH

A estabilidade do complexo em meio a variação do pH foram realizadas em soluções tampão de acetato com concentrações de 0,1 mol.L⁻¹ de pH 2 a 5 e tampão fosfato a 0,05 mol.L⁻¹ de pH 7,4 e 0,1 mol.L⁻¹ de pH 6 e 8. Devido à baixa solubilidade em meio aquoso utilizou-se três gotas de DMSO. Os pHs foram medidos em um pH-metro Micronal B474 devidamente calibrado.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Síntese dos Complexos Polipiridínicos de Ru(II)

A síntese do complexo Ru-Cl (precursor) requisiu um maior trabalho, pois à competição com a formação do complexo $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3]^{2+}$, e para favorecer a formação do Ru-Cl utilizou-se um excesso de LiCl, sendo necessária a purificação por coluna cromatográfica, para obter um composto sólido de coloração roxo escuro e de rendimento de 69% com alto grau de pureza. Para a síntese do complexo Ru-4Apy procedeu-se em uma mistura de água e etanol, realizando ao final a lavagem com água, conseguindo um composto sólido de coloração vermelha com rendimento de 60% com alto grau de pureza.

4.2 - Análise Elementar

Através da análise elementar do complexo Ru-4Apy, verificou-se o grau de pureza. A Tabela 4.1 exibe os resultados obtidos.

<i>cis</i>-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂](PF₆)₂			
C₄₆H₆₀F₁₂N₈P₂Ru	%C	%H	%N
Composição Teórica	49,51	5,42	10,04
Composição Experimental	49,20	5,95	9,80
Erro Absoluto	0,31	0,53	0,24

TABELA 4.1 - Análise elementar para o complexo **Ru-4Apy**.

Comparando os resultados experimentais e teóricos da composição de C, H e N para o complexo Ru-4Apy, observa-se concordância considerando a diferença entre o valor teórico e experimental dentro do limite permitido, determinando assim a sua fórmula molecular: C₄₆H₆₀F₁₂N₈P₂Ru.

4.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H

Com a técnica de RMN ^1H foram possíveis a elucidação das estruturas dos complexos, comprovando a coordenação dos ligantes tbbpy no complexo precursor (Ru-Cl) e a subsequente substituição dos cloretos e coordenação dos ligantes 4Apy no complexo Ru-4Apy.

O espectro de RMN ^1H do complexo Ru-4Apy obtido em $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ apresentam sinais característicos dos ligantes 4Apy com deslocamento e também com os sinais deslocados dos ligantes tbbpy, quando comparado com o espectro de RMN ^1H do complexo Ru-Cl, evidenciando a coordenação. O sinal referente ao próton do grupo N-H da 4Apy foi observado no espectro do complexo com um relevante deslocamento, devido a subsequente coordenação ao íon metálico Ru^{2+} . A Figura 4.1 apresenta o desenho da molécula Ru-4Apy com os respectivos prótons codificados e na Figura 4.2 são exibidos os espectros dos complexos Ru-Cl (em roxo) e Ru-4Apy (em vermelho), facilitando a comparação dos prótons com os respectivos sinais atribuídos. Na Tabela 4.2 são apresentados com mais detalhes os dados dos espectros, como o deslocamento químico (δ_{H}), a multiplicidade (mult.), a constante de acoplamento (J) e o número de prótons equivalentes (N_{H}).

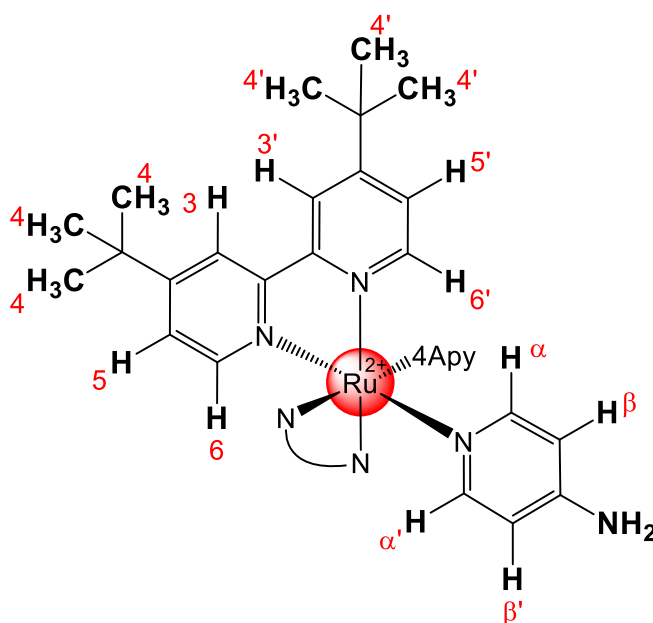


FIGURA 4.1 - Desenho da molécula **Ru-4Apy** com os respectivos prótons codificados.

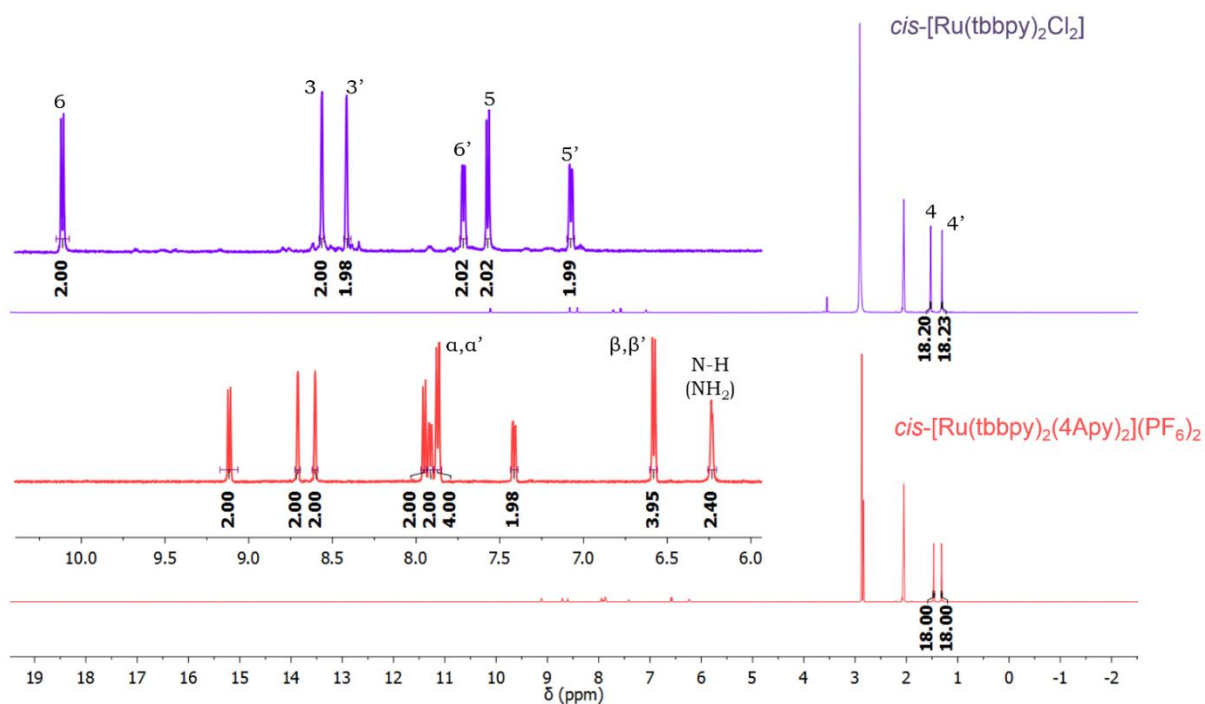


FIGURA 4.2 - Espectros de RMN ¹H (400 MHz) dos complexos **Ru-Cl** e **Ru-4Apy** em (CD₃)₂CO.

Complexos, δ_H (mult., J, N_H)

H	<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ Cl ₂]	<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂
6	10.11 (d, J= 6.0 Hz, 2H)	9.12 (d, J=6.0 Hz, 2H)
5	7.57 (d, J= 6.1, 2H)	7.95 (d, J= 6.0 Hz, 2H)
4	1.53 (s, 18H)	1.47 (s, 18H)
3	8.56 (s, 2H)	8.71 (s, 2H)
3'	8.42 (s, 2H)	8.60 (s, 2H)
4'	1.31 (s, 18H)	1.32 (s, 18H)
5'	7.08 (dd, J= 6.2,1.7 Hz, 2H)	7.42 (dd, 6.2, 1.9 Hz, 2H)
6'	7.72 (dd, J= 6.0, 1.6 Hz, 2H)	7.92 (dd, J= 6.0, 2.0 Hz, 2H)
α,α'		7.87 (d, J= 6.4 Hz, 4H)
β,β'		6.58 (d, J=6.3 Hz, 4H)
N-H(NH ₂)		6.23 (s, 4H)

TABELA 4.2 - Dados dos espectros de RMN ¹H (400 MHz) dos complexos **Ru-Cl** e **Ru-4Apy** em (CD₃)₂CO. Com detalhes de δ_H, mult., J e N_H.

4.4 - Medidas Eletroquímicas

Com a realização da voltametria cíclica e de pulso diferencial foram possíveis as obtenções dos potenciais redox do centro metálico de rutênio (II) para os complexos Ru-Cl e Ru-4Apy. Foram então comparados com os complexos polipiridínicos de rutênio (II) análogos⁹⁶, para verificar a diferença nos valores dos potenciais e correlacionar com o caráter doador de elétrons do grupo substituinte tert-butil na bpy.

No voltamograma cíclico e de pulso diferencial do complexo Ru-4Apy observou-se um deslocamento de maior potencial de oxidação e redução, se comparado ao complexo precursor Ru-Cl. Isso de fato está relacionado com a substituição de dois cloretos no precursor pelos ligantes 4Apy. Os cloretos são bons doadores σ e π , enquanto os átomos de nitrogênio dos ligantes 4Apy apresentam fraco caráter doador de densidade eletrônica. Dessa forma ocorre uma diminuição da densidade eletrônica do rutênio, conduzindo a um aumento dos potenciais. A substituição de um ou dois cloretos por um outro ligante que tenha a capacidade de deixar o centro metálico mais deficiente em elétrons, seja por efeito de retrodoação ou menor capacidade de doação σ e π , acarreta no aumento dos potenciais do centro metálico.

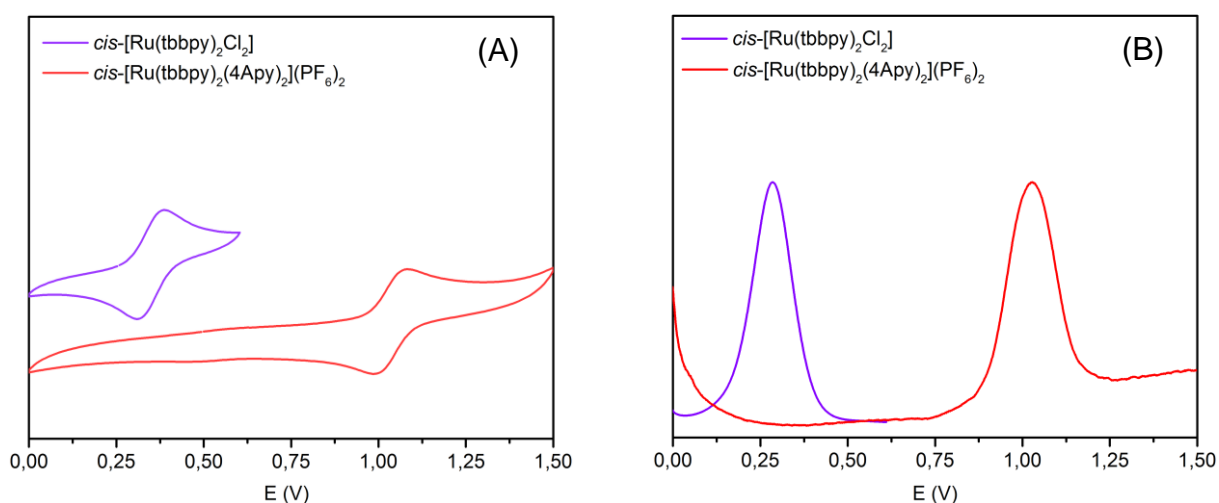


FIGURA 4.3 - (A) Voltamograma cíclico e (B) de pulso diferencial dos complexos **Ru-Cl e Ru-4Apy** em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA (Perclorato de tetrabutilamônio) em CH_3CN . [Complexos] = $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Eletrodo de referência Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 m.V.s^{-1} .

Na Figura 4.3 é apresentado o voltamograma cíclico e de pulso diferencial do Ru-Cl e Ru-4Apy. O processo de oxidação $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ para o complexo Ru-4Apy é observado em 1,08 V e o de redução $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ em 0,98 V, diferentemente do precursor Ru-Cl que apresenta um processo reversível em 0,38 V e 0,30 V.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores dos potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) para os complexos polipiridínicos de Ru(II) análogos.

Quando comparados os E_{ox} e E_{red} , observa-se que os grupos substituintes (na posição 4,4') na bpy, metil-bpy e tert-butil-bpy conduz a uma diminuição dos potenciais, os grupos substituintes alquilas favorecem o aumento da densidade eletrônica no centro metálico de Ru(II). De forma que os potenciais redox seguem a ordem $\text{bpy} > \text{mebpy} > \text{tbbpy}$.

Complexos	E_{ox} (V)	E_{red} (V)
<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ Cl ₂]	0,38	0,30
<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	1,08	0,98
<i>cis</i> -[Ru(mebpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	1,14	1,01
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	1,21	1,13

TABELA 4.3 - Valores dos E_{ox} e E_{red} para os complexos polipiridínicos de Ru(II).

4.5 - Espectroscopia UV-Vis

A partir da técnica de espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível foram possíveis observar e atribuir as bandas referentes as transferências de carga do metal para o ligante (MLCT), a banda centrada no metal (MC) e as bandas referentes as transições eletrônicas intraligantes (IL).

Os espectros de absorção eletrônica UV-Vis dos ligantes e complexos (Figura 4.4) mostram absorções distintas, na região de 240-296 nm e outro na região de 340-550 nm.

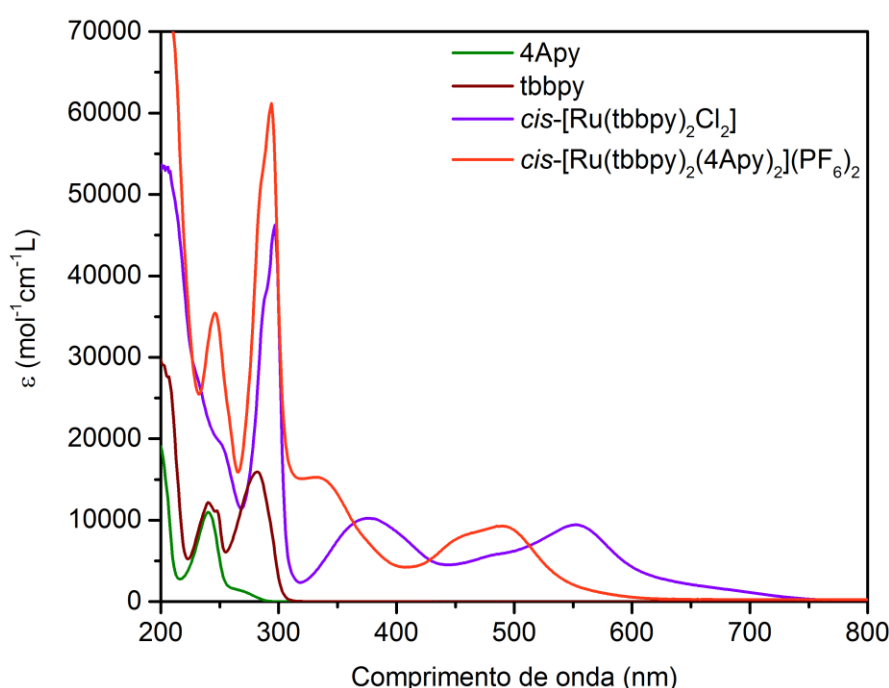


FIGURA 4.4 - Espectros de absorção eletrônica dos complexos e dos ligantes em CH₃CN.

Os espectros da 4Apy e tbbpy apresentam bandas em 240, 264 (ombro), 282 nm, as quais são atribuídas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático¹²⁰.

No complexo precursor Ru-Cl na região de 297 nm observa-se a transição $\pi_{(tbbpy)} \rightarrow \pi^*_{(tbbpy)}$ referente a banda IL e em 376 nm e 553 nm foram observadas as transições das bandas MLCT, as quais referem-se as transições dos orbitais $d\pi_{(Ru)} \rightarrow \pi^*_{(tbbpy)}$.¹²¹

Para o complexo Ru-4Apy na região de 246 nm e 294 nm foram

observadas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ referente as bandas IL dos ligantes (4Apy e tbbpy, respectivamente) e em 332 nm (ombro) e 490 nm as transições referente as bandas MLCT.

A banda em 332 nm também pode ser atribuída como uma transição eletrônica MC ($d\pi_{(Ru)} - d\sigma^*_{(Ru)}$), ocorrendo a transferência de elétrons entre os orbitais do centro metálico.¹³

Na Tabela 4.4 são apresentados e comparados os valores de comprimento de onda máximo ($\lambda_{m\acute{a}x}$), absorvidade molar (ϵ) e transições eletrônicas para os complexos e os ligantes.

Compostos	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$)	Transições
4-Aminopiridina (4Apy)	240	$1,10 \times 10^4$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	264 (sh)	$7,88 \times 10^3$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
4,4'-Di-tert-butil-2,2'-bipiridina (tbbpy)	240	$1,10 \times 10^4$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	282	$1,59 \times 10^4$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
<i>cis</i>-[Ru(tbbpy)₂Cl₂]	297	$4,62 \times 10^4$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	376	$1,01 \times 10^4$	MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$)
	553	$9,38 \times 10^3$	MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$)
<i>cis</i>-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂](PF₆)₂	246	$3,54 \times 10^4$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	294	$6,11 \times 10^4$	IL ($\pi \rightarrow \pi^*$)
	332 (sh)	$1,54 \times 10^4$	MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$) MC ($d\pi \rightarrow d\sigma^*$)
	490	$9,31 \times 10^3$	MLCT ($d\pi \rightarrow \pi^*$)

TABELA 4.4 - Valores de comprimento de onda máximo ($\lambda_{m\acute{a}x}$), absorvidade molar (ϵ) e transições eletrônicas dos complexos e dos ligantes em CH₃CN.

4.6 - Espectroscopia de Luminescência

4.6.1 - Estado Estacionário

Com a espectroscopia de luminescência foi possível verificar a propriedade luminescente do complexo Ru-4Apy, que quando excitado a 450 e 518 nm (λ_{ex}) apresenta uma banda de emissão intensa e larga (Figura 4.5) com um máximo ao redor de 660 nm ($\sim 15.000\text{ cm}^{-1}$). O espectro de excitação para o complexo apresenta uma alta similaridade com a banda de MLCT do complexo, evidenciando que a emissão apresentada é de um mesmo estado excitado. Os espectros de emissão não dependem dos comprimentos de onda de excitação (350 a 520 nm), porém a emissão é mais intensa quando se excita na região do visível evidenciando que a emissão ocorre de um estado excitado de menor energia proveniente da transição eletrônica da MLCT.

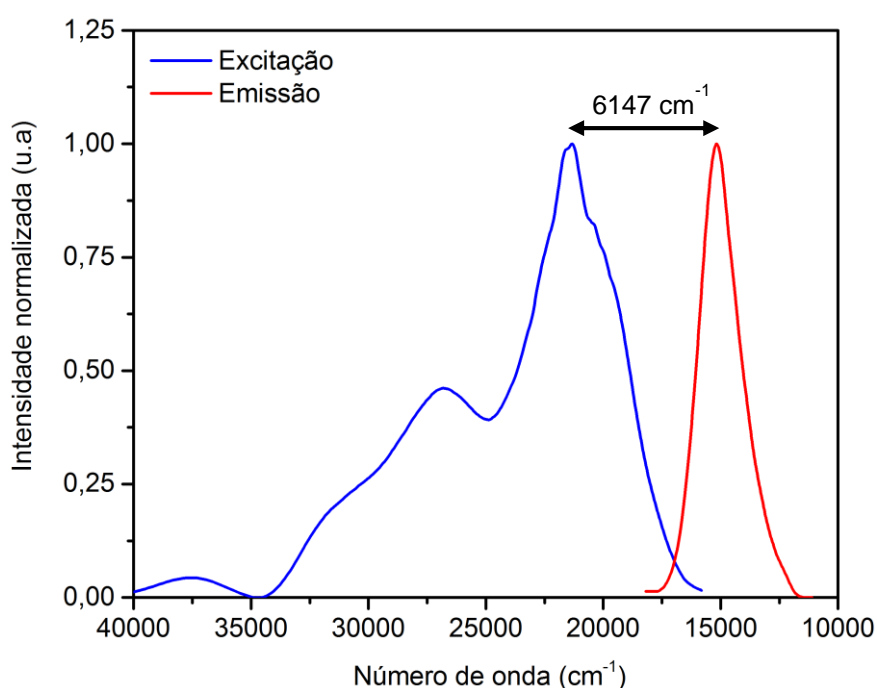


FIGURA 4.5 - Espectro de excitação e emissão para o complexo **Ru-4Apy** em CH_3CN .

A diferença entre os comprimentos de onda da intensidade máxima de excitação e emissão é denominado como deslocamento de Stokes, no espectro para o complexo Ru-4Apy pode-se observar um grande deslocamento de Stokes de 190 nm (6147 cm^{-1}), favorecendo a detecção de emissão em aplicações biológicas e evitando problemas como a autoabsorção.

Na Figura 4.6 é apresentado um gráfico da emissão de uma solução desaerada do complexo Ru-4Apy em função da sua concentração, na intenção de obter a concentração máxima para a realização dos estudos das propriedades espectroscópicas. Pois quando a concentração se torna muito alta ocorre a diminuição da emissão por fatores de supressão, podendo então influenciar nos estudos.

Dois fatores que são responsáveis pela diminuição da emissão em concentrações altas são a auto-supressão e a auto-absorção.

A auto-supressão é resultado de colisões entre moléculas excitadas, ocorrendo uma transferência de energia não radiativa, provavelmente semelhante à transferência para moléculas do solvente na conversão externa. De modo que, a auto-supressão aumente com a concentração pela maior probabilidade de colisões.

Outro fator responsável seria a auto-absorção, ocorrendo quando os comprimentos de onda de emissão se sobrepõe a uma banda de absorção. A fluorescência é então diminuída conforme a emissão é emitida e reabsorvida por outras moléculas em solução. Porém muito improvável a ocorrência desse fator devido ao considerável deslocamento de Stokes.

Obtendo então a concentração máxima de $109 \mu\text{mol.L}^{-1}$, sem a perda de emissão proveniente de fatores de supressão.

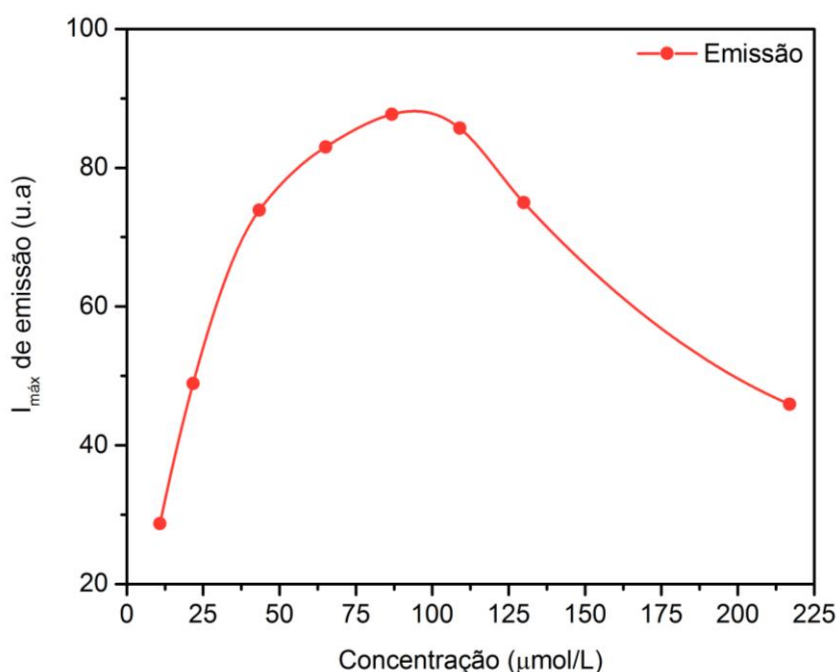


FIGURA 4.6 - Gráfico da emissão x concentração do complexo **Ru-4Apy** em CH_3CN .

4.6.2 - Rendimento Quântico de Emissão

Usando a Equação 3.2 calculou-se os valores de rendimento quântico de emissão (ϕ_{em}) para o complexo Ru-4Apy em vários solventes. Os valores são mostrados na Tabela 4.5.

Solventes	Polaridade (água 100)	Viscosidade (25 °C cP)	ϕ_{em}
Solventes Polares Próticos			
H ₂ O	100	0,89	0,0031
MeOH	76,2	0,60	0,0064
EtOH	65,4	1,08	0,0080
Solventes Polares Apróticos			
ACN	46	0,38	0,0039
DMF	40,4	0,82	0,0067
DMSO	44,4	2,00	0,0107
Solvente Não Polar			
CHCl ₃	25,9	0,57	0,0090

TABELA 4.5 - Valores de rendimento quântico de emissão (ϕ_{em}) do complexo **Ru-4Apy** em vários solventes.

A uma variação bem considerável do rendimento quântico de emissão quando se altera os solventes como observado na Tabela 4.5 e tal efeito pode estar associado com o caráter prótico, aprótico, não polar, polaridade e viscosidade do solvente, de forma que a diminuição da polaridade e o aumento da viscosidade acarreta um maior rendimento quântico de emissão, devido ao aumento dos processos radiativos em detrimento aos não radiativos, por isso que em DMSO a um maior rendimento quântico de emissão.

4.7 - Propriedades Fotoquímicas

4.7.1 - Fotólises Contínuas

4.7.1.1 - Fotólise Contínua Acompanhada pela Técnica de UV-Vis e Luminescência

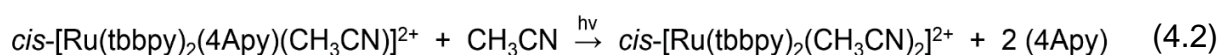
O complexo Ru-4Apy é termicamente estável em soluções na ausência de luz e apresenta elevada fotoreatividade. A reatividade fotoquímica é dependente somente do ligante 4Apy.

Quando soluções do complexo em CH₃CN foram submetidas a fotólises contínuas e acompanhada por espectroscopia de absorção UV-Vis, o resultado forneceu mudanças espectrais que foram consistentes com a substituição de uma molécula do ligante 4Apy por uma molécula de solvente, em um processo reacional de duas etapas:

1ª Etapa



2ª Etapa



As Figuras 4.7-4.9 mostra as mudanças espectrais obtidas quando as soluções do complexo Ru-4Apy em acetonitrila de concentração na ordem de 1×10^{-5} mol.L⁻¹) foram irradiadas com luz de 450 e 518 nm, $I_i = 2,90 \times 10^{-9}$ e $2,50 \times 10^{-8}$ einstein.s⁻¹ respectivamente. Os espectros de absorção e emissão mostram um decaimento progressivo das bandas características de absorção a 490 nm com um deslocamento para a região do azul a 450 nm e a diminuição da intensidade de emissão a 660 nm (Figura 4.8). Fotólise exaustiva leva a um espectro sem alteração no final. Após a finalização das fotólises e repouso da solução não foi observado a volta ao reagente de partida.

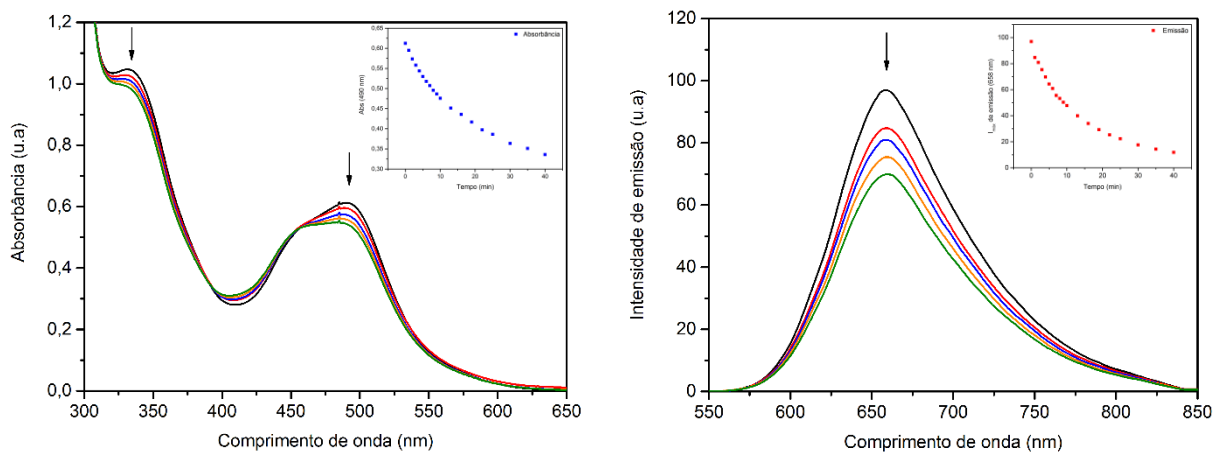


FIGURA 4.7 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. 1^a Etapa. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **CH₃CN** [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{\text{máx}}$ e Em $\lambda_{\text{máx}}$ vs tempo (min)].

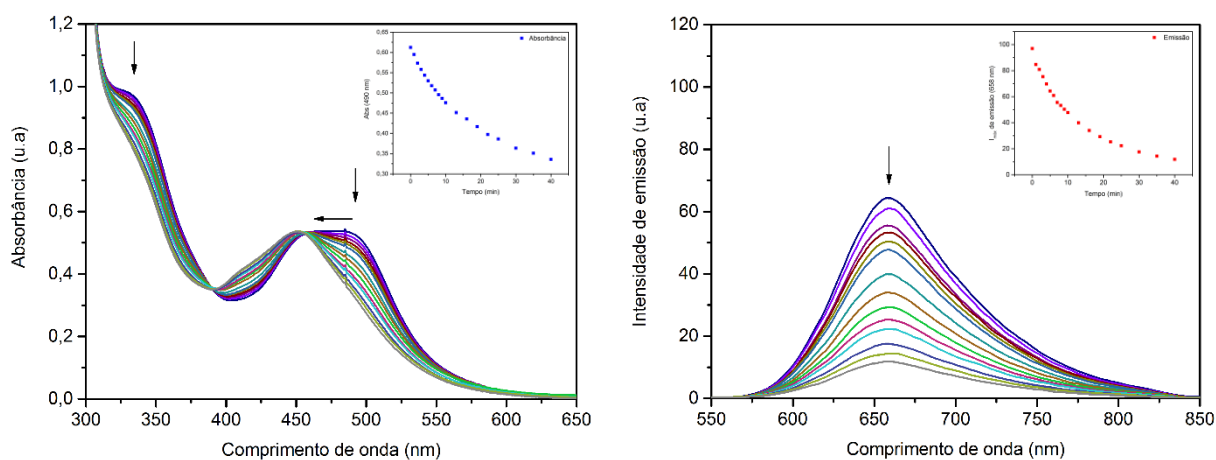


FIGURA 4.8 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. 2^a Etapa. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **CH₃CN** [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{\text{máx}}$ e Em $\lambda_{\text{máx}}$ vs tempo (min)].

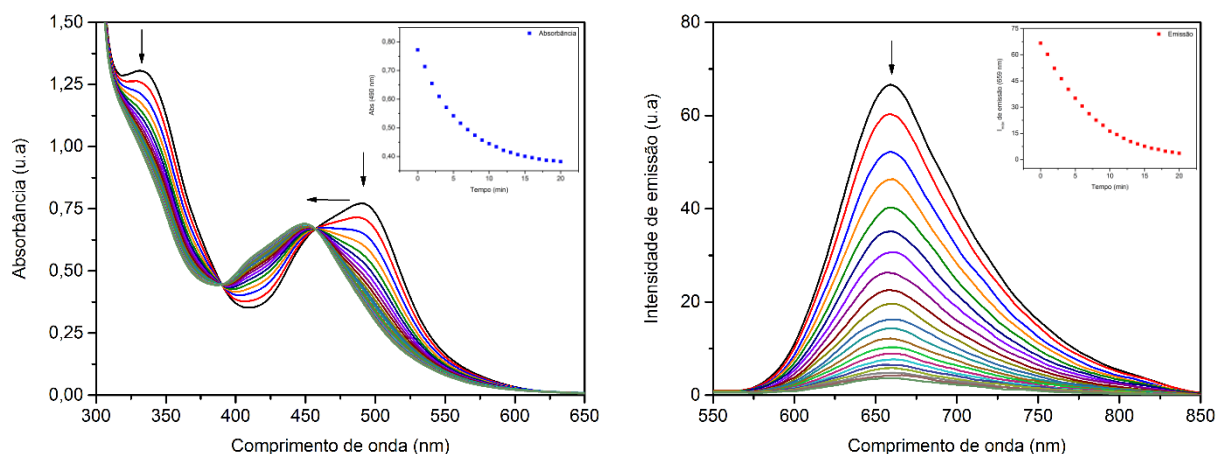


FIGURA 4.9 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em CH_3CN [inserido: gráficos de $\text{Abs}_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $\text{Em}_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].

Na intenção de investigar o rendimento da fotoreatividade do complexo Ru-4Apy, realizou-se o cálculo de rendimento quântico de substituição do ligante 4Apy (ϕ_{subs}) a partir dos dados espectrais (UV-Vis) e absortividade molar dos produtos formados e reagente.

Os valores de rendimento quântico de substituição (ϕ_{subs}) da fotoreatividade do complexo Ru-4Apy foram determinados pela Equação 3.5. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.6 e comparados com os complexo polipiridínicos de Ru(II) análogos⁹⁶.

Complexos	$\phi_{\text{subs}} (\lambda_{\text{irr}} \text{ 450 nm})$	$\phi_{\text{subs}} (\lambda_{\text{irr}} \text{ 518 nm})$
<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	(1 ^a) 0,431	(1 ^a) 0,071
	(2 ^a) 0,061	(2 ^a) 0,016
	$\phi_{\text{subs}} (\lambda_{\text{irr}} \text{ 420 nm})$	
<i>cis</i> -[Ru(mebpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	0,152	
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	0,145	

TABELA 4.6 - Valores de rendimento quântico de substituição (ϕ_{subs}) em 450 e 518 nm de irradiação para o complexo Ru-4Apy e para os complexo polipiridínicos de Ru(II) análogos em 420 nm em CH_3CN .

Observa-se na Tabela 4.6 uma diferença nos rendimentos quânticos de

substituição da primeira e segunda etapa reacional, consistente com a saída rápida de uma 4Apy e posteriormente a saída lenta da segunda. Quando comparados com os complexos polipiridínicos de Ru(II) análogos, observa-se um maior rendimento quântico de substituição para o complexo Ru-4Apy, proveniente da possível contribuição do grupo substituinte tert-butil na bpy devido ao maior deslocamento de densidade eletrônica para o centro metálico.

Com o propósito de verificar o comportamento fotoquímico do complexo em outros solventes, também foram realizadas fotólises contínuas em H₂O, EtOH, DMSO, DMF e CH₂Cl₂, os resultados mostraram mudanças espectrais com uma alteração mais significativa na banda por volta de 330 nm para os solventes H₂O, EtOH e DMF, para os solventes DMSO e CH₂Cl₂ foi observado uma diminuição subsequente de ambas as bandas na região de 330 e 490 nm. A diminuição da intensidade de emissão foram observadas para todos os solventes citados.

A proposta das alterações observadas nos espectros de absorção para os dois grupos de solventes está relacionada com a substituição do ligante 4Apy por moléculas dos solventes mais suscetível a coordenação e que absorvem na mesma região em 490 nm e para os demais ocorre o processo de fotodecomposição.

Com o intuito de verificar a influência dos solventes no rendimento da fotoreatividade do complexo Ru-4Apy por volta de 330 nm, determinou-se o rendimento quântico de substituição do ligante 4Apy para os solventes H₂O, EtOH e DMF. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.7.

As mudanças espectrais para o complexo Ru-4Apy variando os solventes podem ser observados nas Figuras 4.10-4.18.

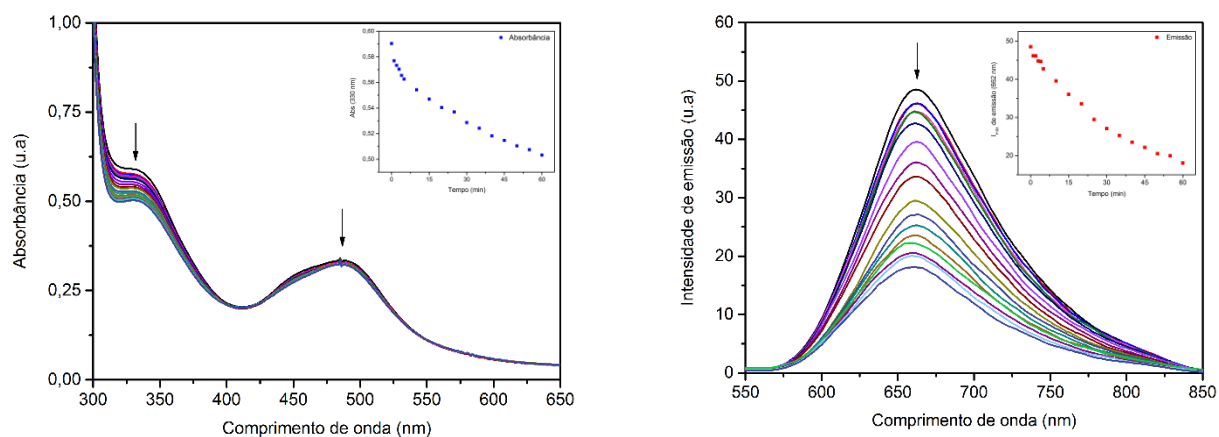


FIGURA 4.10 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em H₂O [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{m\acute{a}x}$ e Em $\lambda_{m\acute{a}x}$ vs tempo (min)].

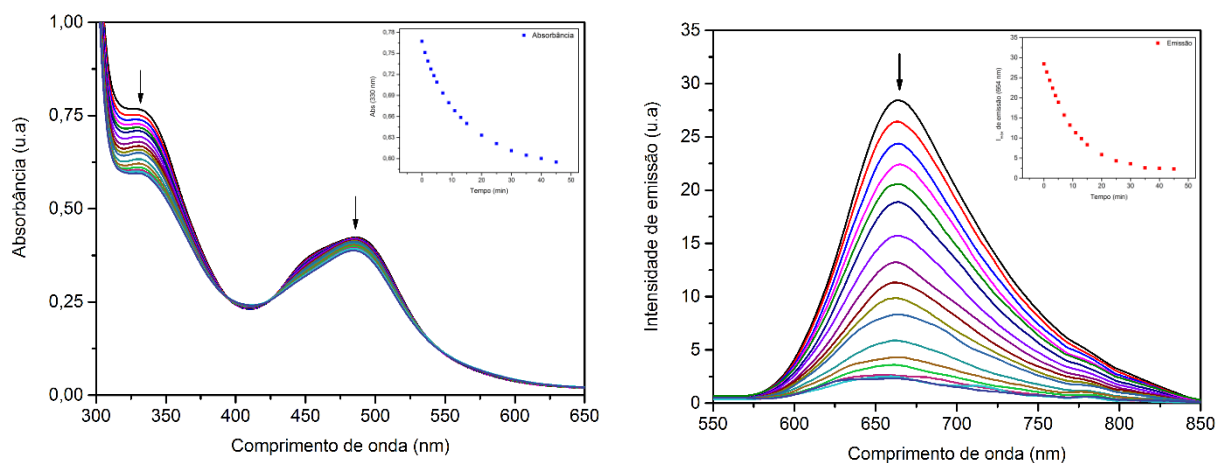


FIGURA 4.11 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **H₂O** [inserido: gráficos de $\text{Abs}_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $\text{Em}_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].

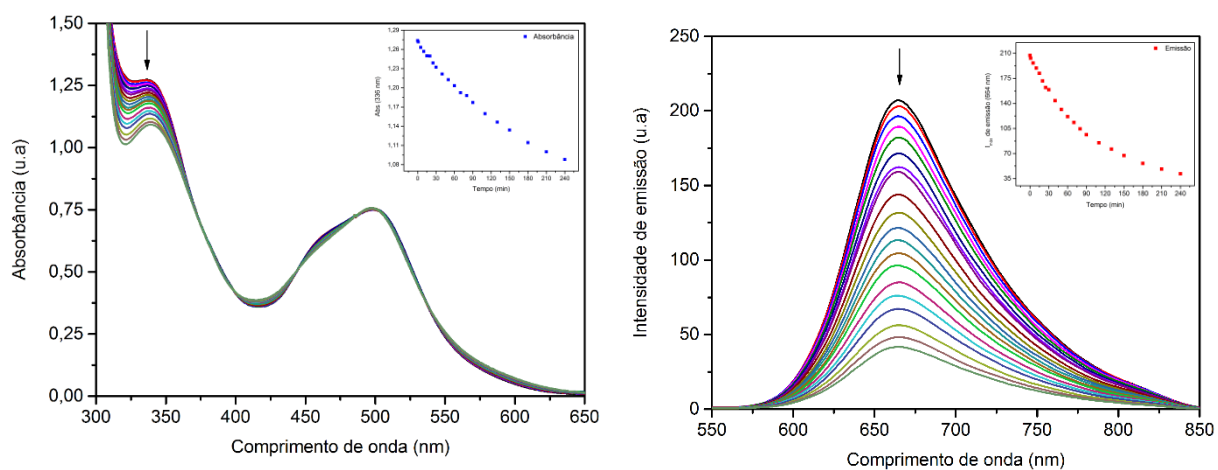


FIGURA 4.12 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **DMF** [inserido: gráficos de $\text{Abs}_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $\text{Em}_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].

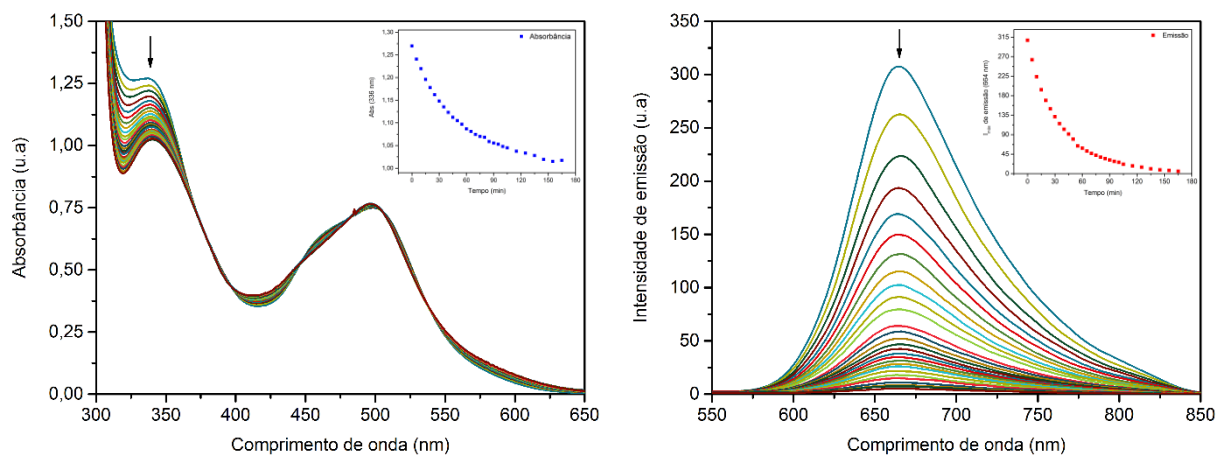


FIGURA 4.13 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **DMF** [inserido: gráficos de $\text{Abs}_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $\text{Em}_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].

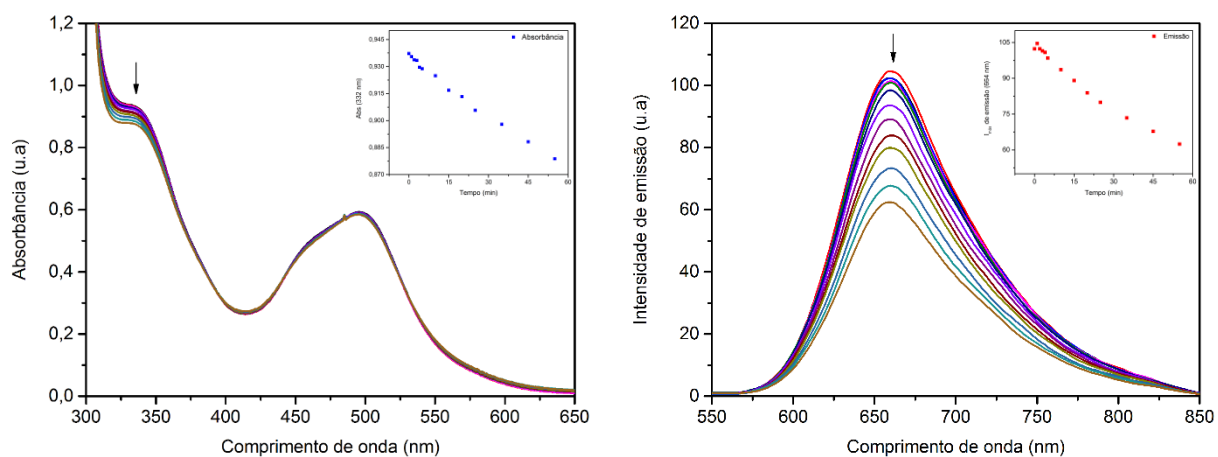


FIGURA 4.14 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **EtOH** [inserido: gráficos de $\text{Abs}_{\lambda_{\text{máx}}}$ e $\text{Em}_{\lambda_{\text{máx}}}$ vs tempo (min)].

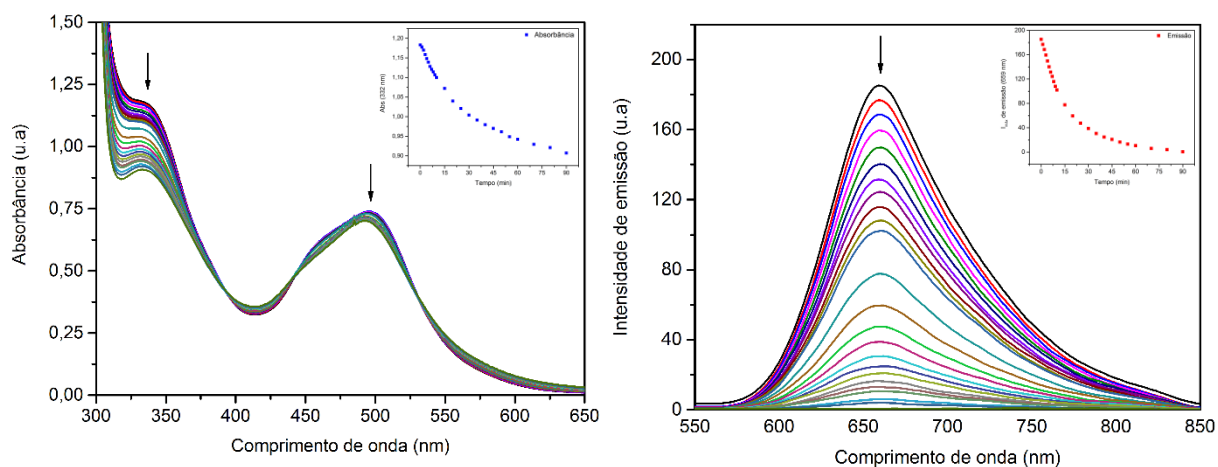


FIGURA 4.15 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **EtOH** [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{\text{máx}}$ e Em $\lambda_{\text{máx}}$ vs tempo (min)].

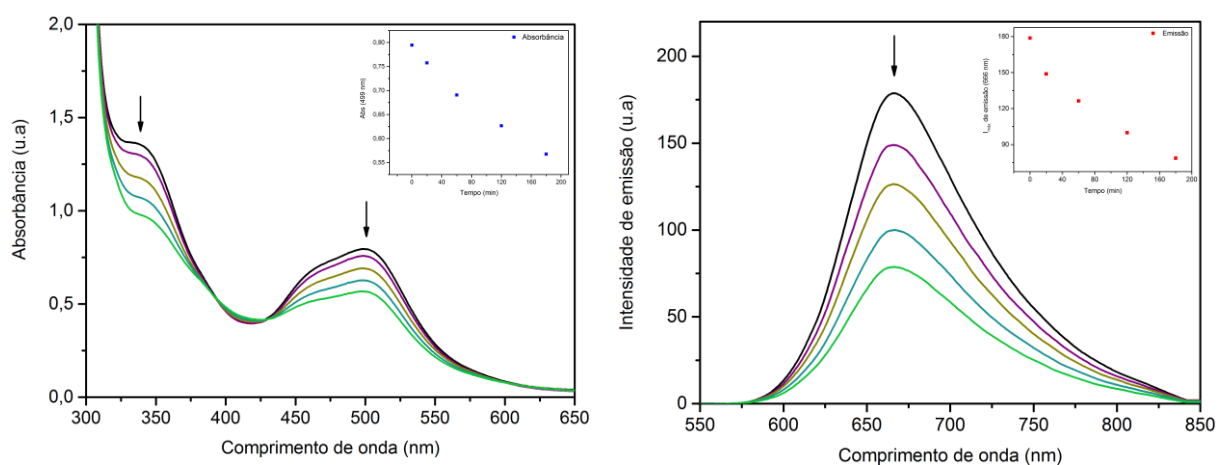


FIGURA 4.16 - Fotólise contínua em λ_{irr} 450 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **DMSO** [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{\text{máx}}$ e Em $\lambda_{\text{máx}}$ vs tempo (min)].

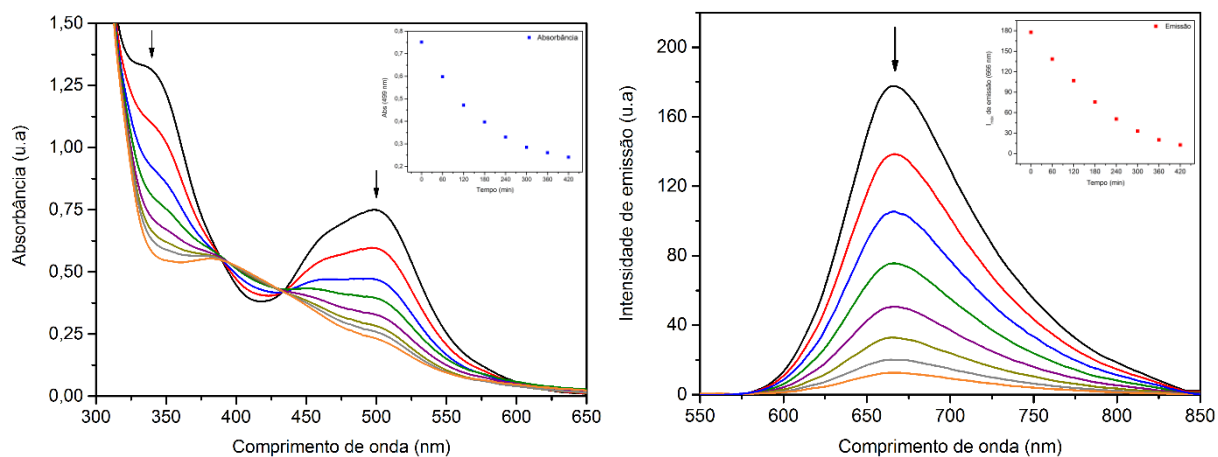


FIGURA 4.17 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **DMSO** [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{\text{máx}}$ e Em $\lambda_{\text{máx}}$ vs tempo (min)].

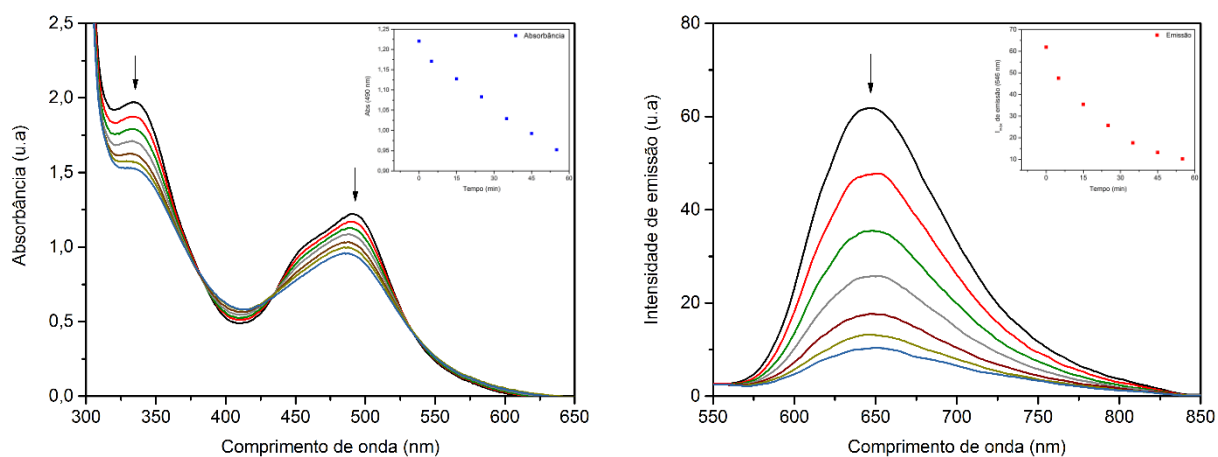


FIGURA 4.18 - Fotólise contínua em λ_{irr} 518 nm. Espectros de absorção (esquerda) e emissão (direita) para o complexo Ru-4Apy em **CH₂Cl₂** [inserido: gráficos de Abs $\lambda_{\text{máx}}$ e Em $\lambda_{\text{máx}}$ vs tempo (min)].

Solventes	$\phi_{\text{subs}} (\lambda_{\text{irr}} \text{ 450 nm})$	$\phi_{\text{subs}} (\lambda_{\text{irr}} \text{ 518 nm})$
H ₂ O	0,055	0,022
EtOH	0,044	0,0062
DMF	0,013	0,0084

TABELA 4.7 - Valores de rendimento quântico de substituição (ϕ_{subs}) final em 450 e 518 nm de irradiação para o complexo **Ru-4Apy** em H₂O, EtOH e DMF.

Como observado na Tabela 4.7 a uma alteração significativa nos rendimentos quânticos de substituição final referente a banda por volta de 330 nm, proveniente da mudança dos solventes e dos comprimentos de onda de irradiação, provavelmente tais alterações podem estar associada as interações e propriedades dos solventes, por exemplo: polaridade e viscosidade.

4.7.1.2 - Fotólise Contínua Acompanhada pela Técnica de RMN ^1H

A fotólise em 450 nm do complexo Ru-4Apy em CD_3CN resultou em espectros de RMN ^1H com evidências da formação do produto *cis*- $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(4\text{Apy})(\text{CD}_3\text{CN})]^{2+}$, de modo que, ocorreu a liberação de um ligante 4Apy da esfera de coordenação do centro metálico Ru(II) e posteriormente a ligação de uma molécula do solvente (Equação 4.1). A Figura 4.19 mostram os espectros obtidos do complexo em 0 min, 10 min e 20 minutos de fotólise em 450 nm.

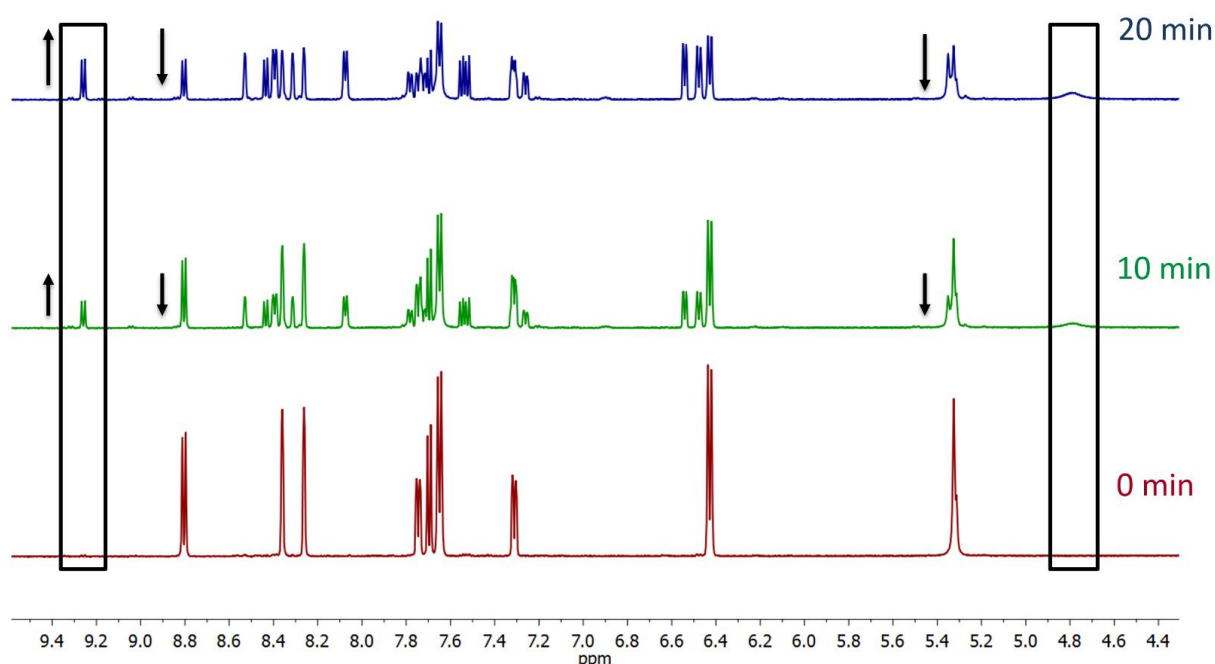


FIGURA 4.19 - Espectros de RMN ^1H (400 MHz) do complexo **Ru-4Apy** em 0, 10 e 20 min de irradiação (λ_{irr} 450 nm) em CD_3CN .

O sinal em 8.80 ppm referente ao H6 do ligante tbbpy diminui de intensidade e um novo sinal em 9.26 ppm aparece durante a fotólise evidenciando a mudança da natureza σ -doadora do ligante *trans*, isto é, do ligante 4Apy versus CD_3CN . O sinal em 5.33 ppm referente ao H do grupo NH_2 na posição 4 do ligante 4Apy decresce em intensidade e um novo sinal aparece em 4.79 ppm (melhor visualizado na Figura 4.20) referente ao ligante livre. Isto evidencia a troca de um ligante 4Apy por uma molécula do solvente na esfera de coordenação do centro metálico.

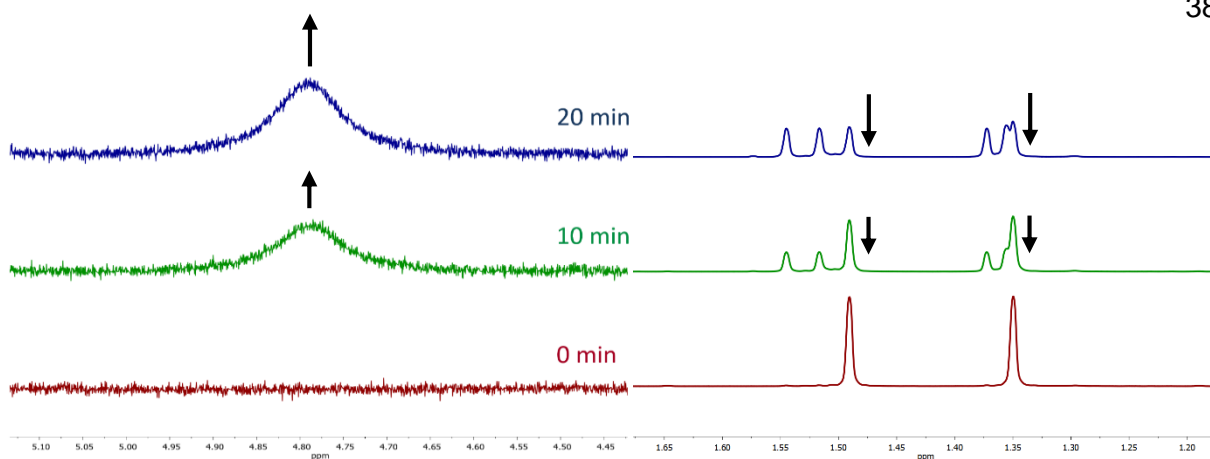


FIGURA 4.20 - Espectros de RMN ^1H (400 MHz) do complexo **Ru-4Apy** em 0, 10 e 20 min de irradiação (λ_{irr} 450 nm) em CD_3CN (zoom em 5.10 a 4.45 ppm e 1.65 a 1.20 ppm).

São observados também os sinais em 1.49 e 1.35 ppm referente ao H4 e H4' do grupo tert-butil do ligante tbbpy com a subsequente diminuição da intensidade e o aparecimento de novos sinais em 1.54, 1.52 e 1.37 ppm durante a fotólise, proveniente da mudança da natureza do ligante, influenciando na interação desses prótons.

4.8 - Cálculos Computacionais

Com o propósito de obter uma maior compreensão dos resultados fotoquímicos e fotofísicos exibidos para o complexo Ru-4Apy um estudo da natureza dos orbitais moleculares e dos estados excitados foram realizados para corroborar com os dados obtidos.

Com base nos cálculos computacionais foram possíveis as obtenções das estruturas otimizadas, mapas de contorno, composição dos orbitais moleculares, espectro teórico e de absorção na região do UV-Vis e densidade de spin (estado tripleto) para o complexo Ru-4Apy e produtos da reação fotoquímica.

Analisando o mapa de contorno (Figura 4.21) observa-se que o HOMO é composto por 71% de Ru, 20% de 4Apy e LUMO por 98% de tbbpy, com diferença de energia ($GAP_{HOMO-LUMO}$) entre os orbitais de 3,02 eV.

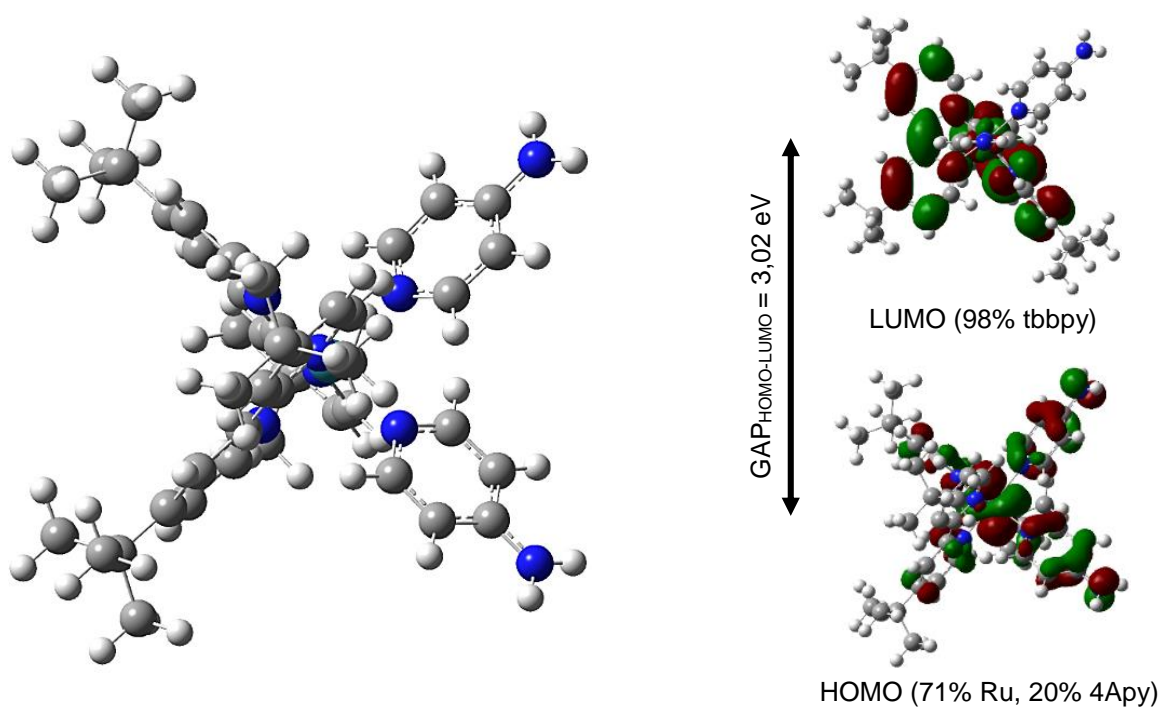


FIGURA 4.21 - Estrutura otimizada (esquerda) e mapa de contorno dos orbitais moleculares HOMO-LUMO (direita) para o complexo **Ru-4Apy**.

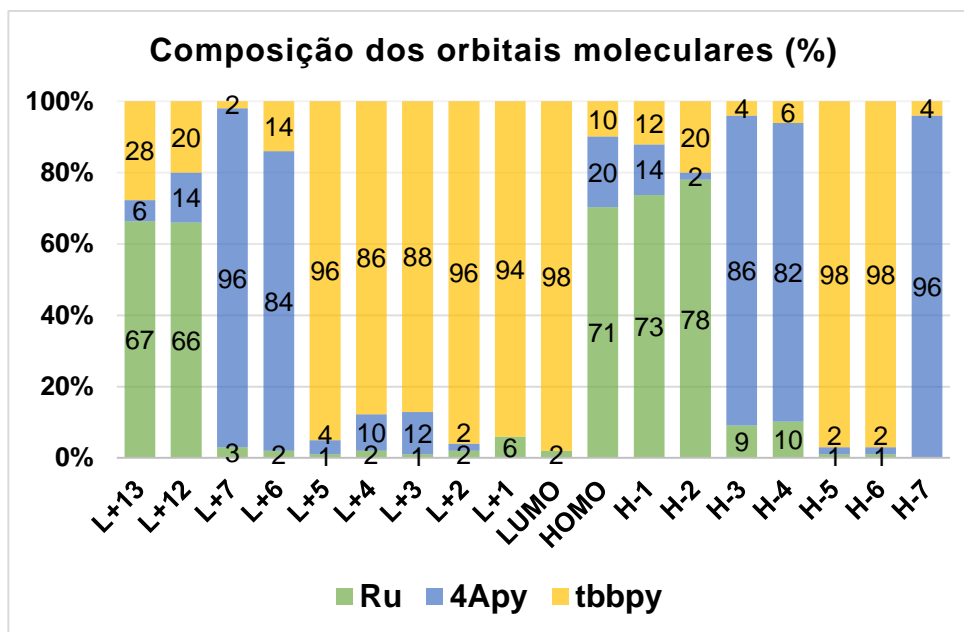


FIGURA 4.22 - Composição dos orbitais moleculares (em porcentagem) para o complexo **Ru-4Apy** (B3LYP/LanL2DZ).

Para o complexo Ru-4Apy observa-se na composição dos orbitais moleculares (Figura 4.22) a predominância dos orbitais $4d_{Ru}$ nos HOMO's e π_{tbbpy} nos LUMO's. Tendo em vista os orbitais moleculares HOMO, HOMO-1 até HOMO-7 o HOMO é o orbital de maior mistura entre os orbitais do Ru (71%) e dos ligantes 4Apy (20%) e tbbpy (10%). Os orbitais HOMO-1 e HOMO-2, também são formados predominantemente por orbitais do Ru, e portanto, também serão esses os orbitais envolvidos nas transições MLCT e MC.

Os orbitais LUMO+12 e LUMO+13 são predominantemente composto por orbitais $4d_{Ru}$, evidenciando uma possibilidade de transições eletrônicas centradas no metal para o complexo Ru-4Apy ocorrendo entre os orbitais moleculares HOMO(0,-1,-2) e LUMO's(+12,+13).

Na Tabela 4.8 são apresentadas as transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) e as atribuições para o complexo Ru-4Apy em CH_3CN .

λ (nm)	f	Simetria	Transições eletrônicas	Atribuição
571	0.0108	Singleto-A	HOMO→LUMO (98%)	MLCT
466	0.1681	Singleto-A	H-2→LUMO (91%)	MLCT
435	0.0541	Singleto-A	H-2→L+1 (80%)	MLCT
416	0	Tripleto-A	HOMO→L+2 (32%), HOMO→L+12 (55%)	MLCT/MC
405	0	Tripleto-A	HOMO→L+13 (62%)	MC
393	0.0125	Singleto-A	HOMO→L+2 (95%)	MLCT
356	0.1102	Singleto-A	HOMO→L+4 (84%)	MLCT
355	0.0476	Singleto-A	HOMO→L+5 (91%)	MLCT
346	0.049	Singleto-A	H-2→L+2 (21%), H-1→L+3 (12%), H-1→L+13 (12%), HOMO→L+12 (41%)	MLCT/MC
345	0.0389	Singleto-A	H-2→L+2 (38%), H-1→L+4 (28%), HOMO→L+12 (16%)	MLCT
335	0.0052	Singleto-A	H-2→L+3 (10%), H-2→L+13 (11%), H-1→L+5 (53%)	MLCT
332	0.0037	Singleto-A	H-3→LUMO (63%), HOMO→L+6 (13%)	IL'
331	0.0070	Singleto-A	H-2→L+12 (14%), H-1→L+6 (24%), H-1→L+13 (20%), HOMO→L+12 (15%)	MLCT/MC
330	0.0029	Singleto-A	H-3→LUMO (28%), H-2→L+3 (16%), HOMO→L+6 (31%)	ML'CT

TABELA 4.8 - Transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) para o complexo Ru-4Apy em CH₃CN. Calculado por TD-DFT. (f → força do oscilador).

Como observado na Tabela 4.8 os cálculos por TD-DFT demonstram uma concordância das transições eletrônicas previstas quando comparado com os dados experimentais. Podendo observar predominantemente transições eletrônicas MLCT, destacando a transição (Ru→tbbpy) em 466 nm (f = 0.1681) que pode ser comparada a absorção experimental de maior intensidade 490 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 9,31 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$).

Em 416 e 405 nm são previstas as transições eletrônicas do tipo MLCT/MC e MC, favorecendo o processo de substituição de um ligante 4Apy pela

absorção de luz na região do visível, contribuindo com a população dos estados de MLCT (responsável pela emissão do complexo) e MC (responsável pela dissociação do ligante 4Apy).

As transições previstas em 330, 331 e 332 nm são do tipo ML'CT, MC e IL', caso seja irradiado com luz próxima dessa região, espera-se que, ocorra uma diminuição da população dos estados ML'CT e MC, devido à proximidade de uma transição IL', ocorrendo a competição pela luz absorvida.

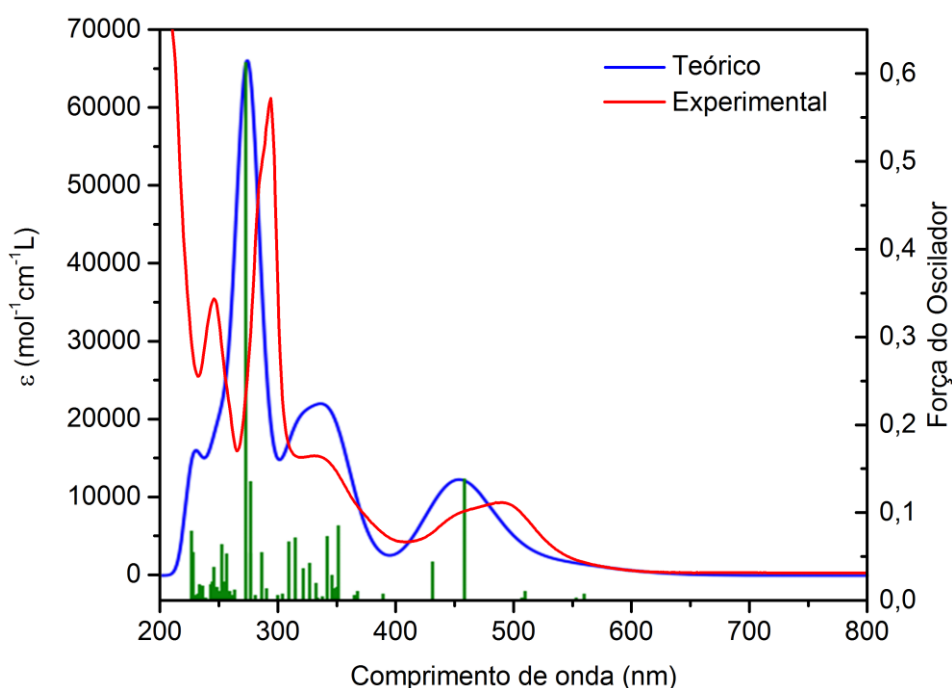


FIGURA 4.23 - Espectros de absorção na região do UV-Vis: teórico e experimental do complexo **Ru-4Apy** em CH₃CN.

Relacionando os espectros teórico e experimental (Figura 4.23) observa-se uma similaridade satisfatória, tais dados são de grande importância, pois corroboram com os resultados fotoquímicos experimentais.

Para compreender melhor os deslocamentos dos máximos de absorção observados experimentalmente nas fotólises do complexo Ru-4Apy em CH₃CN, também foram realizados os estudos da natureza dos orbitais moleculares e dos estados excitados para os complexos *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)(CH₃CN)]²⁺ (**Ru-Mono**) e *cis*-[Ru(tbbpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ (**Ru-Bis**), obtendo os espectros teóricos de absorção na região do UV-Vis, as estruturas otimizadas e as composições dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, como observa-se nas Figuras 4.24-4.28.

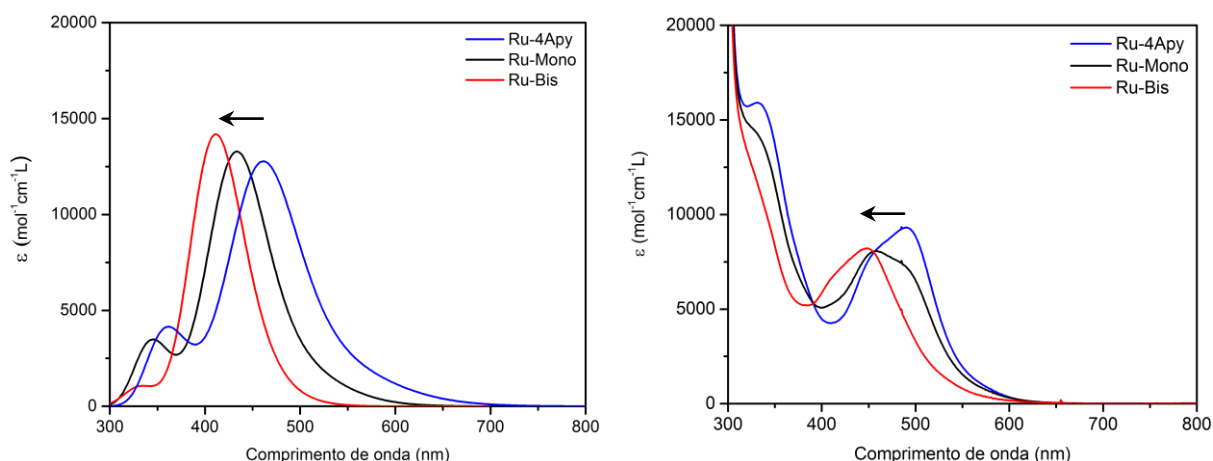


FIGURA 4.24 - Espectros de absorção na região do UV-Vis teórico (esquerda) para os complexos **Ru-4Apy**, **Ru-Mono** e **Ru-Bis** e experimental (direita) da fotólise do complexo Ru-4Apy em CH₃CN.

Comparado os espectros teóricos e experimental da fotólise do complexo Ru-4Apy (Figura 4.24) observa-se similaridade referente aos deslocamentos dos máximos de absorção. Estes deslocamentos são melhores explicados alisando a composição dos orbitais moleculares (Figuras 4.26 e 4.28) e as transições eletrônicas previstas (Tabela 4.9 e 4.10) para os complexos Ru-Mono e Ru-Bis, observando a baixa composição dos orbitais moleculares do ligante CH₃CN e conseqüentemente a mínima contribuição nas transições eletrônicas, predominando assim as transições MLCT (Ru→tbbpy).

Para o complexo Ru-Mono observa-se uma transição eletrônica de maior força em 437 nm (0.1752), de alta concordância com o experimental observado em 458 nm, proveniente da substituição de uma 4Apy, para o complexo Ru-Bis é observado em 413 nm (0.1887) e experimentalmente em 449 nm, devido a subsequente substituição da segunda 4Apy.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores da energia de separação entre o HOMO-LUMO para os complexos polipiridínicos análogos, em que observa-se uma maior energia para os complexos na seguinte ordem tbbpy > mebpy > bpy, indicando que os grupos substituintes alquila levam ao decréscimo das energias dos orbitais π do metal.

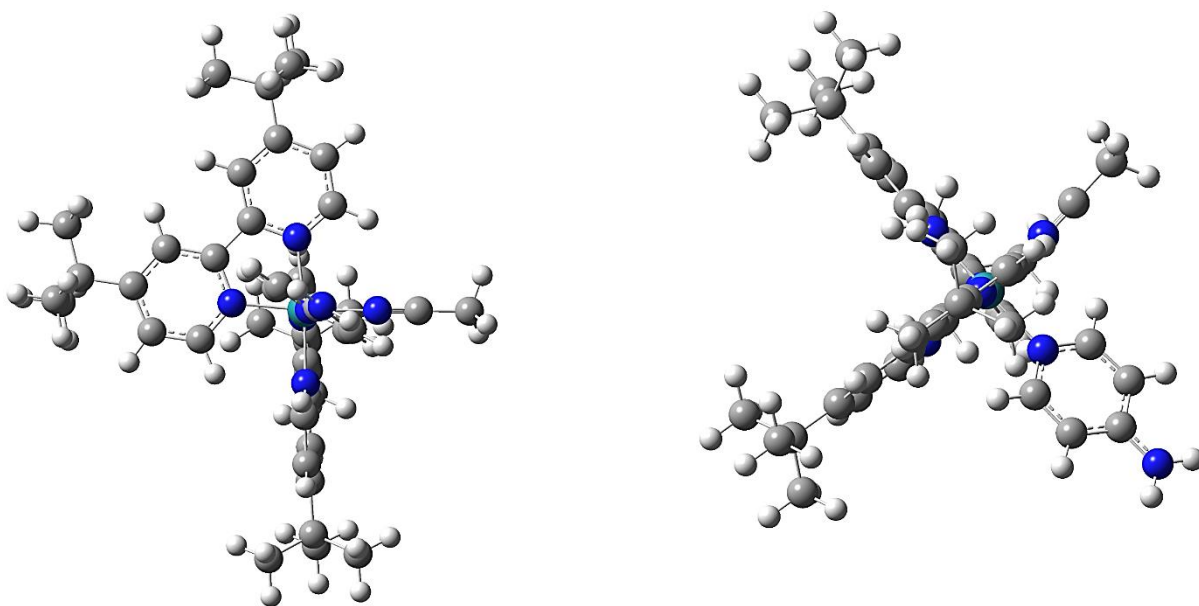


FIGURA 4.25 - Estrutura otimizada para o complexo **Ru-Mono** em CH₃CN.

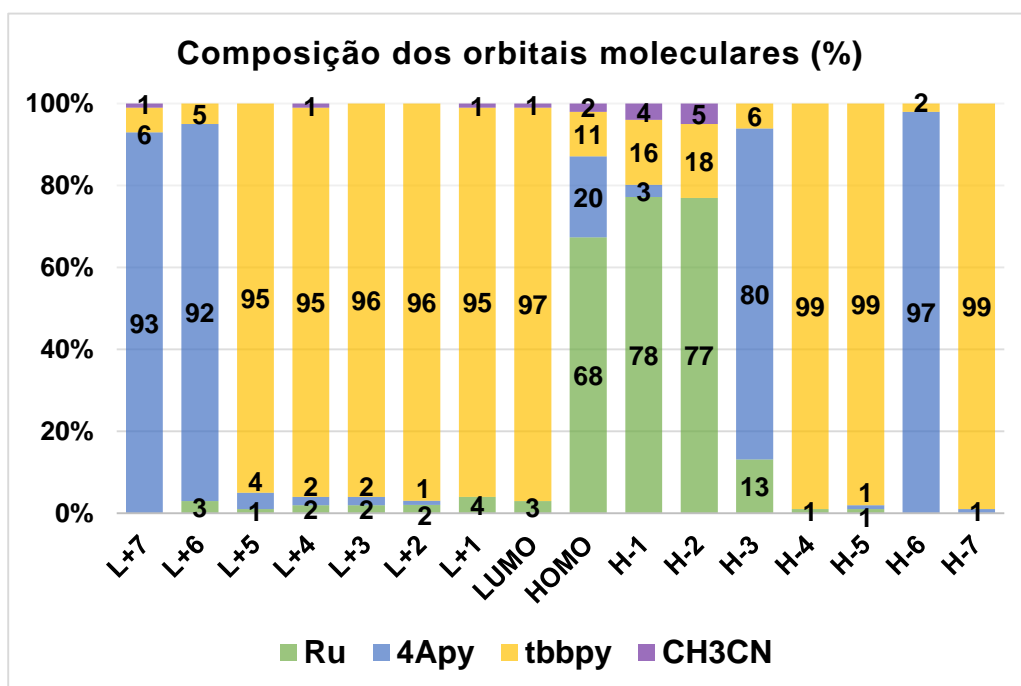


FIGURA 4.26 - Composição dos orbitais moleculares (em porcentagem) para o complexo **Ru-Mono** (B3LYP/LanL2DZ).

λ (nm)	f	Simetria	Transições eletrônicas	Atribuição
565	0	Tripleto-A	HOMO→LUMO (70%), HOMO→L+1 (21%)	MLCT
540	0	Tripleto-A	HOMO→LUMO (21%), HOMO→L+1 (67%)	MLCT
525	0.0025	Singleto-A	HOMO→LUMO (83%), HOMO→L+1 (14%)	MLCT
513	0	Tripleto-A	H-2→LUMO (10%), H-1→LUMO (64%), H-1→L+1 (12%)	MLCT
507	0.0199	Singleto-A	HOMO→LUMO (13%), HOMO→L+1 (80%)	MLCT
498	0	Tripleto-A	H-2→L+1 (18%), H-1→L+1 (61%)	MLCT
477	0	Tripleto-A	H-2→LUMO (22%), H-2→L+1 (49%), H-1→LUMO (24%)	MLCT
468	0.007	Singleto-A	H-2→LUMO (25%), H-1→LUMO (45%), H-1→L+1 (22%)	MLCT
465	0	Tripleto-A	H-2→LUMO (62%), H-2→L+1 (20%), H-1→L+1 (13%)	MLCT
461	0.0007	Singleto-A	H-1→LUMO (28%), H-1→L+1 (69%)	MLCT
437	0.1752	Singleto-A	H-2→LUMO (71%), H-1→LUMO (12%)	MLCT
413	0.052	Singleto-A	H-2→L+1 (76%), H-1→LUMO (11%)	MLCT
397	0	Tripleto-A	H-5→LUMO (40%), H-4→LUMO (12%)	LLCT
389	0	Tripleto-A	H-4→L+1 (39%)	IL
368	0.0102	Singleto-A	HOMO→L+2 (94%)	MLCT
348	0.017	Singleto-A	HOMO→L+3 (86%)	MLCT
342	0.0079	Singleto-A	H-1→L+2 (63%), HOMO→L+4 (26%)	MLCT

TABELA 4.9 - Transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) para o complexo **Ru-Mono** em CH₃CN. Calculado por TD-DFT. (f → força do oscilador).

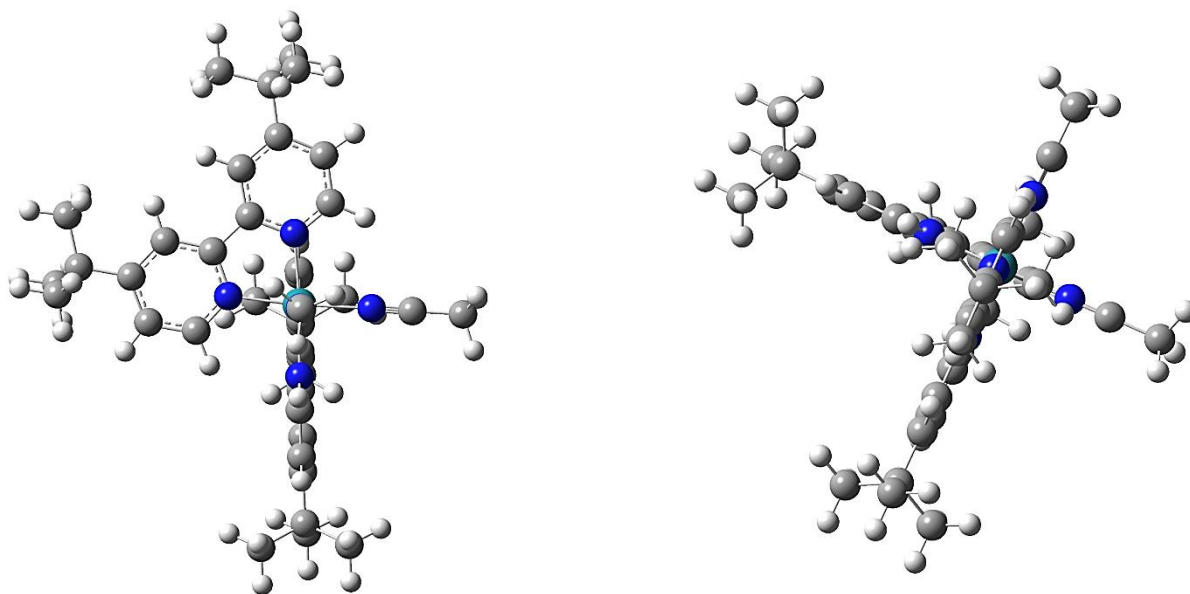


FIGURA 4.27 - Estrutura otimizada para o complexo **Ru-Bis** em CH₃CN.

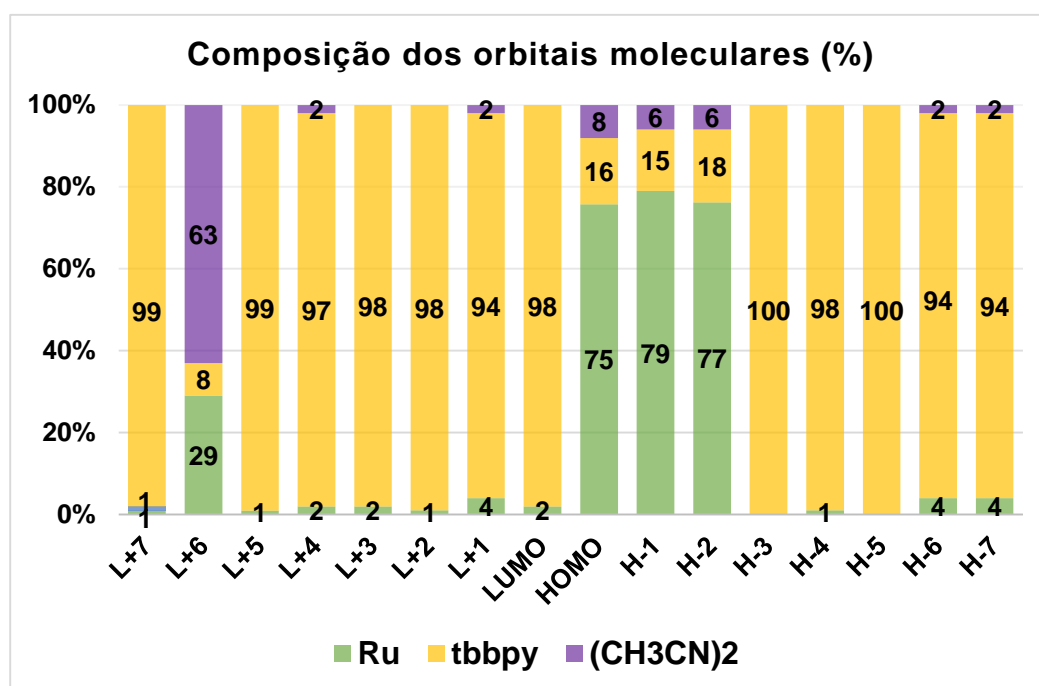


FIGURA 4.28 - Composição dos orbitais moleculares (em porcentagem) para o complexo **Ru-Bis** (B3LYP/LanL2DZ).

λ (nm)	f	Simetria	Transições eletrônicas	Atribuição
497	0	Tripleto-A	HOMO→L+1 (86%)	MLCT
493	0	Tripleto-A	HOMO→LUMO (82%)	MLCT
469	0	Tripleto-A	H-2→L+1 (36%), H-1→LUMO (54%)	MLCT
465	0	Tripleto-A	H-2→LUMO (21%), H-1→L+1 (67%)	MLCT
457	0.0134	Singleto-A	HOMO→LUMO (96%)	MLCT
455	0.0047	Singleto-A	HOMO→L+1 (90%)	MLCT
442	0	Tripleto-A	H-2→L+1 (59%), H-1→LUMO (36%)	MLCT
435	0	Tripleto-A	H-2→LUMO (75%), H-1→L+1 (22%)	MLCT
434	0.0069	Singleto-A	H-2→LUMO (18%), H-1→L+1 (80%)	MLCT
430	0.0002	Singleto-A	H-2→L+1 (20%), H-1→LUMO (79%)	MLCT
413	0.1887	Singleto-A	H-2→LUMO (78%), H-1→L+1 (18%)	MLCT
395	0.0453	Singleto-A	H-2→L+1 (68%), H-1→LUMO (18%)	MLCT
386	0	Tripleto-A	H-4→L+1 (32%), H-3→LUMO (40%)	IL
384	0	Tripleto-A	H-4→LUMO (30%), H-3→L+1 (30%)	IL
336	0.0107	Singleto-A	HOMO→L+2 (86%)	MLCT
323	0.0013	Singleto-A	H-1→L+2 (53%)	MLCT
320	0.0015	Singleto-A	H-1→L+2 (35%), HOMO→L+3 (30%)	MLCT

TABELA 4.10 - Transições eletrônicas previstas (spin-permitido e proibido) para o complexo **Ru-Bis** em CH₃CN. Calculado por TD-DFT. (f → força do oscilador).

Complexos	GAP _{HOMO-LUMO} (eV)
<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂	3,55
<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy)(CH ₃ CN)](PF ₆) ₂	3,19
<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	3,02
<i>cis</i> -[Ru(mebpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	2,98
<i>cis</i> -[Ru(bpy) ₂ (4Apy) ₂](PF ₆) ₂	2,95

TABELA 4.11 - Valores de GAP_{HOMO-LUMO} para os complexos polipiridínicos de Ru(II).

Com os cálculos da densidade de spin (Figura 4.29) e das energias previstas (Tabela 4.12) para o complexo Ru-4Apy, foram possíveis obter informações compatíveis com relação ao estado tripleto de menor energia responsável pela emissão, em que é proveniente de uma transição eletrônica $^3\text{MLCT}$, apresentando E_{0-0} de 660 nm, similar com a emissão observada experimental em 658 nm.

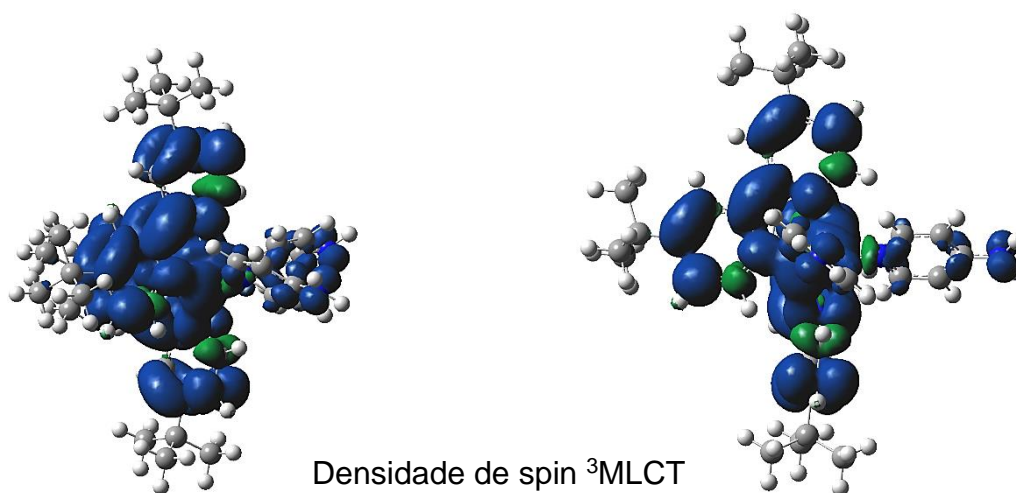


FIGURA 4.29 - Densidade de spin (para o primeiro estado tripleto) para o complexo Ru-4Apy.

Energias	<i>cis</i> -[Ru(tbbpy) ₂ (4Apy) ₂] ²⁺
S0	-2320.38
ZPE(S0)	0.995472
T1 (UB3LYP)	-2320.31
ZPE (T1/UB3LYP)	0.99267
S0 (T1/UB3LYP)	-2320.38
E_{Vertical}	1.83 (eV)
$E_{\text{Adiabatic}}$	1.95 (eV)
E_{0-0}	1.88 (eV)
E_{0-0} (nm)	660 nm
E_{exp}	658 nm

TABELA 4.12 - Energias previstas para o complexo Ru-4Apy.

4.9 - Anisotropia

O complexo Ru-4Apy ao ser excitado por uma luz polarizada apresenta emissão de luz também polarizada. O grau de polarização dessa emissão é conhecido como anisotropia (r). Tal fenômeno ocorre devido a existência de momentos de absorção e de emissão posicionados em direções específicas da estrutura do complexo quando excitado. Em solução, as moléculas do complexo no estado fundamental se encontram todas orientadas aleatoriamente. Quando expostas a luz polarizada, são excitadas aquelas que possuem componentes dos momentos de transições orientados na mesma direção do vetor elétrico da luz incidente, isto é, a população no estado excitado não está orientada de forma aleatória^{113,122}.

Na Figura 4.30 são observados os espectros de emissão do complexo Ru-4Apy no estado sólido e em solução (25 °C) de acordo com os ângulos de polarização da luz.

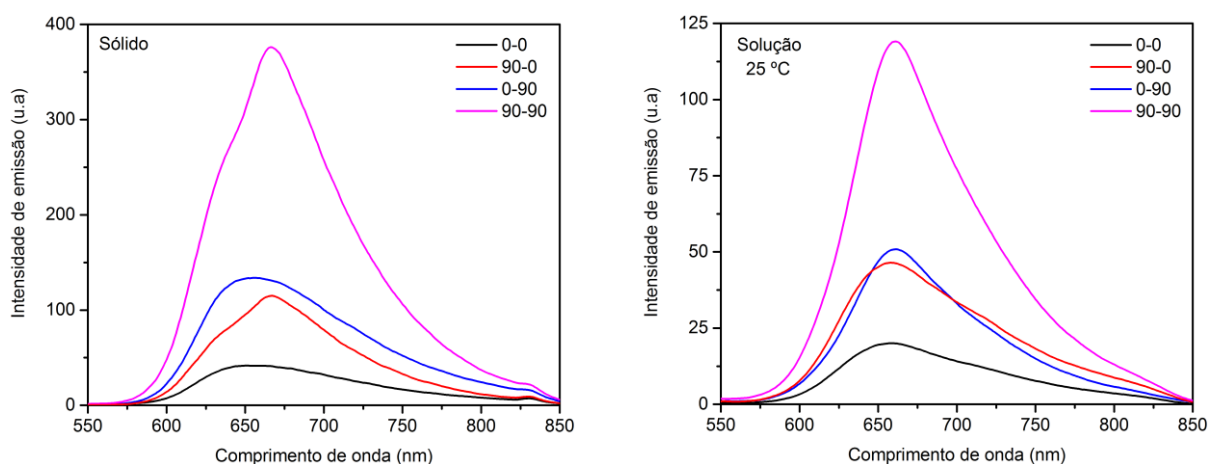


FIGURA 4.30 - Espectros de emissão para o complexo **Ru-4Apy** variando os ângulos de polarização da luz no estado sólido (esquerda) e em solução (direita) de HOEtOH/MeOH.

Alguns dos fatores que possivelmente diminuiria a anisotropia de fluorescência seria a baixa viscosidade do solvente, o tamanho pequeno da molécula e o sistema inserido, de modo a favorecer a difusão rotacional. Nas Figuras 4.31 e 4.32 são observados os espectros de emissão do complexo em etilenoglicol/metanol (95:5) com variações na temperatura e conforme os ângulos de polarização da luz.

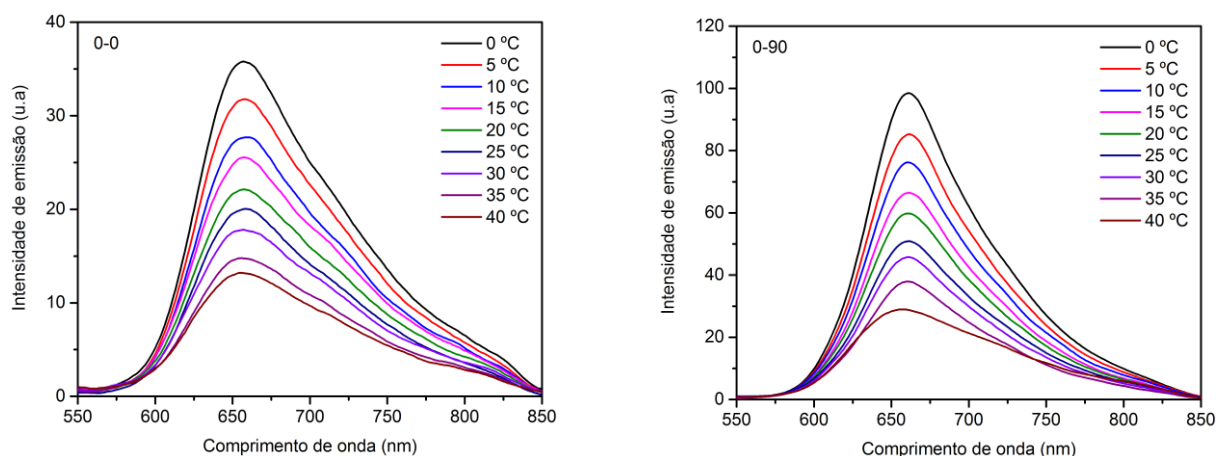


FIGURA 4.31 - Espectros de emissão para o complexo **Ru-4Apy** variando a temperatura no ângulo de polarização da luz 0-0 (esquerda) e 0-90 (direita) em HOEtOH/MeOH.

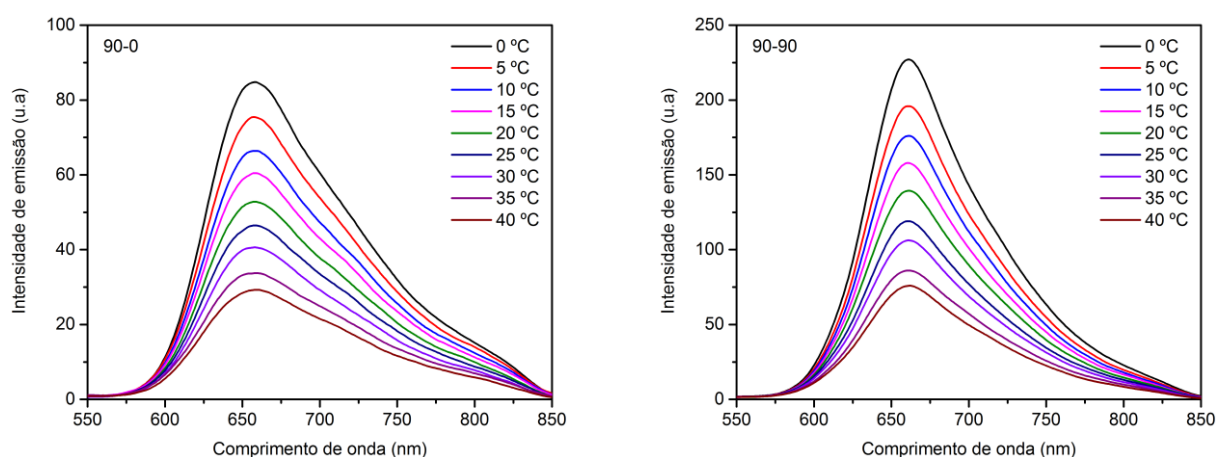


FIGURA 4.32 - Espectros de emissão para o complexo **Ru-4Apy** variando a temperatura no ângulo de polarização da luz 90-0 (esquerda) e 90-90 (direita) em HOEtOH/MeOH.

O aumento da temperatura favorece os processos não radiativos, ocorrendo a perda de energia por relaxação vibracional e a subsequente diminuição da intensidade de emissão.

Na intenção de obter o grau de polarização da emissão do complexo Ru-4Apy, realizou-se o cálculo da anisotropia (r) pela Equação 3.6. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.13.

<i>cis</i>-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂](PF₆)₂	r
Sólido	0,374
Solução (40 °C)	0,346
Solução (35 °C)	0,340
Solução (30 °C)	0,350
Solução (25 °C)	0,342
Solução (20 °C)	0,353
Solução (15 °C)	0,349
Solução (10 °C)	0,354
Solução (5 °C)	0,348
Solução (0 °C)	0,359

TABELA 4.13 - Valores de anisotropia (r) do complexo **Ru-4Apy** no estado sólido e em solução (variando a temperatura) em HOEtOH/MeOH (95:5).

Comparando os valores de anisotropia do complexo Ru-4Apy no estado sólido e em solução de etilenoglicol/metanol, nota-se que não a uma alteração significativa, indicando que o grau de polarização em solução se equipara ao do estado sólido. Isto pode estar relacionado a elevada viscosidade do etilenoglicol, de modo que restringem os movimentos de rotação das moléculas do complexo e desfavorece a difusão rotacional que a causa mais comum da despolarização, mesmo variando a temperatura entre 0-40 °C não houve alteração significativa na anisotropia.

A anisotropia de fluorescência tem sido amplamente adotada em vários ensaios de triagem para o desenvolvimento de drogas e estudos farmacológicos, se usada em combinação com drogas marcadas com fluorescência pode permitir a determinação do grau de interação de uma droga com seu alvo. Quando usada para microscopia de imagem de dois fótons, oferece a capacidade de quantificar a interação droga-alvo intracelularmente com alta resolução temporal e espacial¹¹³.

4.10 - Estabilidade do Complexo pelo pH

A fluorescência ou a fosforescência de um complexo com ligantes aromáticos com substituintes ácidos ou básicos no anel seriam provavelmente influenciado pelo pH. Tanto o comprimento de onda como a intensidade de emissão supostamente seriam diferentes para as formas ionizada e não ionizada do ligante, considerando também uma possível quebra da ligação coordenada e a conseqüente perda da emissão. Tais mudanças na emissão estaria associada a formação de diferentes espécies ressonantes, relacionadas as formas básica e ácida da molécula¹²³.

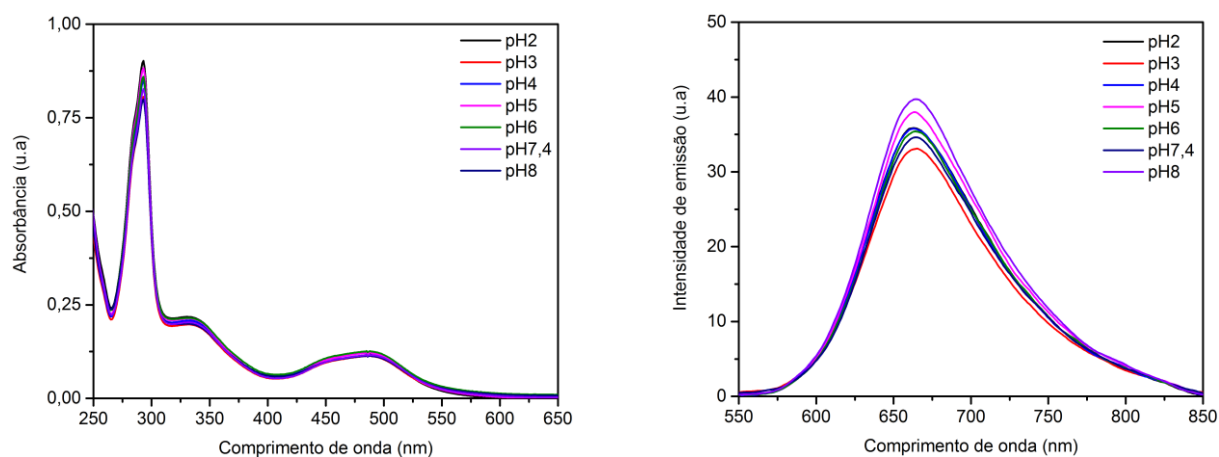


FIGURA 4.33 - Espectro de absorção (esquerda) e emissão (direita) do complexo **Ru-4Apy** em tampão acetato (pH 2-5) e fosfato (pH 6-8).

Como observado na Figura 4.33 o complexo Ru-4Apy permaneceu com sua propriedade luminescente e apresentou ser estável em pH 2 a 8, sem qualquer alteração indicativa nos espectros de absorção e emissão de uma possível ionização ou liberação do ligante, o que é importante para aplicação no meio biológico, já que o metalofármaco percorrerá vários meios de diferentes pH e não perderá sua propriedade química.

5 - CONCLUSÃO

O complexo *cis*-[Ru(tbbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ foi obtido a partir do RuCl₃.3H₂O com a tbbpy e 4Apy em refluxo por 8 horas, obtendo-se um produto estável no escuro, solúvel em solventes orgânicos. Apresentando absorção e emissão na região do UV-Vis e quando irradiado com luz no UV-Vis leva a liberação das duas aminopiridinas, sendo que o processo fotoquímico pode ser acompanhado por absorção e emissão, os resultados obtidos indicam o potencial como agente teranóstico.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HOLDER, A. A.; LILGE, L.; BROWNE, W. R.; LAWRENCE, M. A. W.; BULLOCK JR, J. L. Ruthenium Complexes: Photochemical and Biomedical Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2018. p. 324.
- SHRIVER, D.; WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, F. Inorganic Chemistry. 6^a ed. Oxford, Oxford University Press, 2014. p. 901.
- ALLARDYCE, C.S.; Dyson, P.J. Ruthenium in medicine: current clinical uses and future prospects. *Platinum Metals Rev.* v. 45, p. 62-69, 2001.
- ZENG, L.; GUPTA, P.; CHEN, Y.; WANG, E.; JI, L.; CHAO, H.; CHEN, Z.-S. The development of anticancer ruthenium (II) complexes: from single molecule compounds to nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5771–5804. 2017.
- MISHRA, A. K.; MISHRA, L. Ruthenium Chemistry. Pan Stanford Publishing, 2018. p. 399.
- MEDLYCOTT, E. A.; HANAN, G. S. Designing tridentate ligands for ruthenium(II) complexes with prolonged room temperature luminescence lifetimes. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 133–142.
- GILL, M. R.; THOMAS, J. A. Ruthenium(II) polypyridyl complexes and DNA from structural probes to cellular imaging and therapeutics. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 3179–3192.
- SALASSA, L. *Eur. J. Polypyridyl Metal Complexes with Biological Activity. Inorg. Chem.* 2011, 4931–4947.
- LI, G.; SUN, L.; JI, L.; CHAO, H. Ruthenium(II) complexes with dppz: from molecular photoswitch to biological applications. *Dalton Trans.* 2016, 45, 13261–13276.
- DOLMANS, D. E. J. G. J.; FUKUMURA, D.; JAIN, R. K. Photodynamic therapy for cancer. *Nature Reviews Cancer*, 2003, 3(5), 380–387.
- LO, K. K.-W., CHOI, A. W.-T., & LAW, W. H.-T. Applications of luminescent inorganic and organometallic transition metal complexes as biomolecular and cellular probes. *Dalton Transactions*, 2012, 41(20), 6021.
- LEE, S. Y., KIM, C. Y., & NAM, T.-G. Ruthenium Complexes as Anticancer Agents: A Brief History and Perspectives. *Drug Design, Development and Therapy*, 2020, 14, 5375–5392.
- CAMPAGNA, S.; PUNTORIERO, F.; NASTASI, F.; BERGAMINI, G.; Balzani, V. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. *Topics in Current Chemistry*, 2007, 280, 117–214.
- BURSTALL, F. H. Researches on the polypyridyls. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 312, 1662. 1938.
- ACCORSI, G., LISTORTI, A., YOOSAF, K., & ARMAROLI, N. 1,10-Phenanthrolines: versatile building blocks for luminescent molecules, materials and metal complexes. *Chemical Society Reviews*, 38(6), 1690. 2009.
- OLIVEIRA, R. M. M., de Souza Daniel, J. F., & Carlos, R. M. Synthesis, spectroscopic characterization and biological activity of cis-[Ru(hesperidin)(1,10'-phenanthroline)2](PF₆) complex. *Journal of Molecular Structure*. 1031, 269–274. 2013.
- OLIVEIRA, R. M. M. Novos complexos de Ru(II) e Mg(II) com flavonóides: atividade tóxica, sítios ativos e mecanismos de ação. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2012. Tese de doutorado, 160 p.

18. HAYASHI, K.; AKUTSU, H.; OZAKI, H.; SAWAI, H. *Chem. Commun.* 1386. 2004.
19. DONNICI, C. L.; OLIVEIRA, I. M. F. de; TEMBA, E. S. C.; CASTRO, M. C. R. de. Métodos sintéticos para preparação de 2,2'-bipiridinas substituídas. *Quím. Nova* [online]. vol.25, n.4, p.668-675. 2002.
20. HUA, S.-A.; CATTANEO, M.; OELSCHLEGEL, M.; HEINDL, M.; SCHMID, L.; DECHERT, S.; MEYER, F. Electrochemical and Photophysical Properties of Ruthenium(II) Complexes Equipped with Sulfurated Bipyridine Ligands. *Inorganic Chemistry*. 2020.
21. CERFONTAINE, S.; WEHLIN, S. A. M.; ELIAS, B.; TROIAN-GAUTIER, L. Photostable Polynuclear Ruthenium(II) Photosensitizers Competent for Dehalogenation Photoredox Catalysis at 590 nm. *Journal of the American Chemical Society*. 2020.
22. LI, M.; SHETH, S.; XU, Y.; SONG, Q. Ru(II)-bipyridine complex as a highly sensitive luminescent probe for Cu²⁺ detection and cell imaging. *Microchemical Journal*. 2020.
23. CARDOSO, C. R.; LIMA, M. V. S.; CHELESKI, J.; PETERSON, E. J.; VENÂNCIO, T.; FARRELL, N. P.; CARLOS, R. M. Luminescent Ruthenium Complexes for Theranostic Applications. *Journal of Medicinal Chemistry*, 57(11), 4906–4915. 2014.
24. CARDOSO, C. R. Complexos de rutênio bioativos: síntese, caracterização e ensaios biológicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado. 107 p.
25. KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chemical Reviews*, 100(10), 3553–3590. 2000.
26. DE AGUIAR, I.; INGLEZ, S. D.; CARLOS, R. M. Synthesis, spectroscopic characterization, photochemical and photophysical properties of mono- and tetranuclear Ru(II) and Mn(I) complexes with 4,4'-bipyridine ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 44, 70–78. 2014.
27. AGUIAR, I. de. Reações de transferência de elétrons fotoinduzidas em complexos binucleares: em direção a fotossíntese artificial. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2013. Tese de doutorado. 159 f.
28. ADELOYE, A.; AJIBADE, P. Towards the Development of Functionalized Polypyridine Ligands for Ru(II) Complexes as Photosensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Molecules*, 19(8), 12421–12460. 2014.
29. KEENE, F.R. Isolation and characterization of stereoisomers in di- and trinuclear complexes. *Chem. Soc. Rev.* 1998, 27, 185–194.
30. FLETCHER, N.C.; KEENE, F.R. New synthetic route to monocarbonyl polypyridyl complexes of ruthenium: Their stereochemistry and reactivity. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 2293–2302.
31. BRETTI, C.; CREA, F.; DE STEFANO, C.; SAMMARTANO, S. Solubility and activity coefficients of 2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline and 2,2',6',2''-terpyridine in NaCl(aq) at different ionic strengths and T=298.15K. *Fluid Phase Equilibria*, 272(1-2), 47–52. 2008.
32. SANTIAGO, M. O.; FILHO, C. L. D.; MOREIRA, I. DE S.; CARLOS, R. M.; QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A. Photochemical isomerization of trans- to cis-[RuCl₂(dppb)(4,4'-X₂-2,2'-bipy)] (X=H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -OSMe, -Cl, -OMe) complexes. *Polyhedron*, 22(24), 3205–3211. 2003.
33. RIBEIRO, P. E. A.; DONNICI, C. L.; DOS SANTOS, E. N. Cationic rhodium(I) complexes containing 4,4'-disubstituted 2,2'-bipyridines: A systematic variation on

- electron density over the metal centre. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691(9), 2037–2043. 2006.
34. Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2021 ACD/Labs).
 35. MOLGO, J.; LEMEIGNAM, M.; PERADEJORDI, F.; LECHAT, P.J. *Pharmacol.* 1985, 16, 109-144.
 36. Kirsch, G. E.; Narahashi, T.; *Biophys. J.* 1978, 22, 507-512.
 37. MOLGO, J.; LEMEIGNAM, M.; LECHAT, P.; PERADEJORDI, F. *Eur. J. Méd. Chem.* 1985, 20, 149-153.
 38. (a) LUNDH, H.; NILSSON, O.; ROSEN, I. *Neurology*, 1984, 34, 1324-1330; (b) CARLSSON, C.; ROSEN, I.; NILSSON, E.; *Acta. Anaesthesiol. Scand.* 1993, 27, 87-90.
 39. SCHWID, S. R.; PETRIE, M. D.; MCDERMOTT, M. P.; TIERNEY, D. H.; MASO, D. H.; GOODMAN, A. D. *Neurology*, 1997, 48, 817-821.
 40. MCEVOY, K. M.; WINDEBANK, N.; DAUBE, J. R.; LOW, P. A. *Engl. J. Med.* 1989, 321, 1567-1571.
 41. SEGAL, J. L.; BRUNNEM, S. R. 4-Aminopyridine improves pulmonary function in quadriplegic humans with longstanding spinal cord injury. *Pharmacotherapy*. 1997, 17, 415-423.
 42. SELLIN, L. C. The action of botulinum toxin. *Med. Biol.* 1981, 59, 11-20.
 43. DAVIDSON, M.; ZEMISHLANY, J. H.; MOHS, R. C. *Biol. Psychiatry* 1988, 23, 485-490.
 44. MEJUTO, B.; CASTELLANO, P.; CASTRO, C.; LOPEZ, L. M. Assessment of the efficacy and safety of fampridine. *Farm Hosp.*, vol.41, n.2, p. 283-291. 2017.
 45. YOON, C. H.; OWUSU-GUHA, J.; SMITH, A.; BUSCHUR, P. Amifampridine for the Management of Lambert-Eaton Myasthenic Syndrome: A New Take on an Old Drug. *Annals of Pharmacotherapy*. 2019, 1-8.
 46. KIRK-OTHEMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4ed. Vol 1. John Wiley and Sons. New York, NY. 1991, p. 645.
 47. HAYES, K. C. *CNS Drug Rev. The Use of 4-Aminopyridine (Fampridine) in Demyelinating Disorders*. *CNS Drug Reviews*, Vol. 10, No. 4, 2004, 295-316.
 48. KIRSCH, G. E.; NARAHASHI, T. 3,4-Diaminopyridine A Potent New Potassium Channel Blocker. *Biophys. J. Biophysical Society*. 1978.
 49. (a) BLIGHT, A. R.; TOOMBS, J. P.; BAUER, M. S.; WIDNER, W. R. J. *Neurotrauma*, 1991, 8, 103-109. (b) vAN DER BRUGGEN, M. A. M.; HUISMAN, H. B. M.; BECKERMAN, H.; BERTELSMANN, F. W. *J. Neurol.* 2001, 248, 665-671. (c) STORK, C. M. *Clin. Toxicol.* 1994, 32, 583-587.
 50. (a) TACCOLA, G.; NISTRÌ, A. *Neuroscience*, 2005, 132, 1187-1197. (b) GUEST, J D.; HIESTER, E. D.; BUNGE, R. P. *Exp. Neurology*, 2005, 192, 384-393. c) PROUS, JR. *Drugs Fut.* 2004, 29, 253-317.
 51. (a) CARLOS, R. M.; CARDOSO, D. R.; CASTELLANO, E.E.; OSTI, R.Z.; CAMARGO, A.J.; MACEDO, L.G.; FRANCO, D.W. *J. Am. Chem Soc.* 2004, 8, 2546-2555. (b) CARLOS, R. M.; FERRO, A. A.; SILVA, H. A.; GOMES, M. G.; BORGES, S. S. S.; FORD, P. C.; TFOUNI, E.; FRANCO, D.W.; *Inorg. Chim. Acta*, 2003, 357, 1381- 1388.
 52. NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 25, Supl. 1, 34-38, 2002.
 53. ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. *Fundamentals of Photochemistry (Revised Edition)*. Calcutta, India: New Age International Limited, Publishers, 1991. p. 371.
 54. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC, *Compendium of Chemical*

- Terminology Gold Book. "Beer-Lambert Law". Version 2.3.3, 2014.
55. TURRO, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. Sausalito, CA: University Science Books, 1991. p. 628.
 56. MÜLLER, A. V.; GONÇALVES, M. R.; LUIZ D. RAMOS, L. D.; POLO, A. S.; FRIN, K. P. M. A importância do estado excitado ³MLCT de compostos de Ru(II), Re(I) e Ir(III) no desenvolvimento de fotossensores, oleds e fotorredução de CO₂. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 2, 200-213, 2017.
 57. KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*. 9 (1): 14-19. 1950.
 58. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Gold Book. "Regra de Kasha". Version 2.3.3, 2014.
 59. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Gold Book. "Regra de Kasha-Vavilov". Version 2.3.3, 2014.
 60. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Gold Book. "Rendimento Quântico". Version 2.3.3, 2014.
 61. STOCHEL, G.; BRINDELL, M.; MACYK, W.; STASICKA, Z.; SZACIOWSKI, K. *Bioinorganic Photochemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2009. p. 382.
 62. PRIER, C. K.; RANKIC, D. A.; MACMILLAN, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 2013, 113, 5322–5363.
 63. CARLOS, R. M. A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 7, 1686-1694, 2007.
 64. FORD, P. C. *Chem. Sci*, 2016, 7, 2964-2986.
 65. (a) BRYNE, G. J. A.; AUST. J. Hosp. Pharm. 1998, 28, 261. (b) TREVISAN, M. T. S.; BEZERRA, M. Z. B.; SANTIAGO, G. M. P.; FEITOSA, C. M.; VERPOORTE, R., BRAZ FILHO, R.; *Quim. Nova*. 2006, Vol. 29, No. 3, 415-418.
 66. PERRY, E. K. *British Medicinal Bulletin*. 1986, 42, 63.
 67. SALIERNO, M.; MARCECA, E.; PETERKA, D. S.; YUSTE, R.; ETCHENIQUE, R. *J. Inorg. Biochem.* 2010, 104, 418-22.
 68. SALIERNO, M.; FAMELI, C.; ETCHENIQUE, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 11125-28.
 69. ZAYAT, L.; NOVAL, M. G.; CAMPI, J.; CALERO, C. I.; CALVO, D. J.; ETCHENIQUE, R. *ChemBioChem*, 2007, 8, 2035-38.
 70. BRINDELL, M.; KULIS, E.; ELMROTH, S. K. C.; URBANSKA, K.; STOCHEL, G. *J. Med. Chem.* 2005, 48, 7298-04.
 71. INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; CAMILO, M. R.; DANIEL, J. F. S.; SANTOS, E. D. A.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* 2010, 21, 157-168.
 72. ZAYAT, L.; CALERO, C.; ALBORES, P.; BARALDO, L.; ETCHENIQUE, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 882-883.
 73. LIU, Y.; TURNER, D. B.; SINGH, T. N.; ANGELES-BOZA, A. M.; CHOUAI, A.; DUNBAR, K. R.; TURRO, C. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 26–7.
 74. GARNER, R. N.; JOYCE, L. E.; TURRO, C. *Inorg. Chem*, 2011, 50, 4384–91.
 75. SALASSA, L.; GARINO, C.; SALASSA, G.; GOBETTO, R.; NERVI, C. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9590–9597.
 76. SALASSA, L.; BORFECCHIA, E.; RUIU, T.; GARINO, C.; GIANOLIO, D.; GOBETTO, R.; SADLER, P. J.; CAMMARATA, M.; WULFF, M.; LAMBERTI, C. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 11240–11248.
 77. ZAYAT, L.; SALIERNO, M.; ETCHENIQUE, R. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 1728–1731.

78. SALASSA, L.; GIANOLIO, D.; GARINO, C.; SALASSA, G. B.; RUIU, T.; NERVI, C.; GOBETTO, R.; BIZZARRI, R.; SADLER, P. J.; LAMBERTI, C. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009, 190.
79. SALASSA, L. G. C.; SALASSA, G.; NERVI, C.; GOBETTO, R.; LAMBERTI, C.; GIANOLIO, D.; BIZZARRI, R.; SADLER, P. J. *INORG. CHEM.* 2009, 48, 1469–1481.
80. NIKOLENKO, V.; YUSTE, R.; ZAYAT, L.; BARALDO, L. M.; ETCHENIQUE, R. *Chem. Commun.* 2005, 1752.
81. GARINO, C.; GOBETTO, R.; NERVI, C.; SALASSA, L.; ROSENBERG, E.; ROSS, J. B. A.; CHU, X.; HARDCASTLE, K. I.; SABATINI, C. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 8752–8762.
82. (a) ERSHOV, A. YU.; SHASHKO, A. D.; SIZOVA, O. V.; IVANOVA, N. V.; BUROV, S. V.; KUTEIKINA-TEPLYAKOVA, A. V. *RUSS. J. Gen. Chem.* 2003, 73, 135–140. (b) SIZOVA, O. V.; ERSHOV, A. YU.; IVANOVA, N. V.; SHASHKO, A. D.; KUTEIKINA-TEPLYAKOVA, A. V. *RUSS. J. Coord. Chem.* 2003, 29, 494–500.
83. WACHOLTZ, W. F.; AUERBACH, R. A.; SCHMEHL, R. H. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 227–234.
84. INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F.; SIMIONI, A. R.; TEDESCO, A. C.; DANIEL, J. F. S.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS, R. M. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5744–5753.
85. SUEN, H. F.; WILSON, S. W.; POMERANTZ, M.; WALSH, J. L. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 786–791.
86. (a) ALARY, F.; HEULLY, J.; BIJEIRE, L.; VICENDO, P. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3154–65. (b) Borg, O. A.; Godinho, S. S. M. C.; Lundqvist, M. J.; Lunell, S.; Persson, P. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 4470–76.
87. CHEN, J.; CHI, Y.; CHEN, K.; CHENG, Y.-M.; CHUNG, M.-W.; YU, Y.-C.; LEE, G.-H.; CHOU, P.-T.; SHU, C.-F. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 823–32.
88. GOØTTLE, A. J.; DIXON, I. M.; ALARY, F.; HEULLY, J. L.; BOGGIOPASQUA, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9172.
89. ALARY, F.; BOGGIO-PASQUA, M.; HEULLY, J.-L.; MARSDEN, C. J.; VICENDO, P. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 5259–5266.
90. (a) CARLOS, R. M.; CARDOSO, D. R.; CASTELLANO, E.E.; OSTI, R.Z.; CAMARGO, A.J.; MACEDO, L.G.; FRANCO, D.W. *J. Am. Chem Soc.* 2004, 8, 2546-2555. (b) CARLOS, R. M.; FERRO, A. A.; SILVA, H. A.; GOMES, M. G.; BORGES, S. S. S.; FORD, P. C.; TFOUNI, E.; FRANCO, D.W.; *Inorg. Chim. Acta* 2003, 357, 1381- 1388.
91. (a) CAMILO, M.R.; CARDOSO, R.C.; CARLOS, R.M.; LEVER, A. B.P. *Inorg. Chem.* 2014, 537, 3694-3708. (b) OLIVEIRA, R.M.M.; DE SOUZA DANIEL, J.F.; DE AGUIAR, I.; DAS GRÇAS, F.S.F.M.; BATISTA, F.; FERNANDES, J.; CARLOS, ROSE M. J. *Inorg. Biochem.*, 2013,129, 35-42. (c) CARDOSO, C. R.; AGUIAR, I.; CAMILO, M. R.; LIMA, M. V. S.; ITO, A. S.; BAPTISTA, M. S.; PAVANI, C.; VENÂNCIO, T.; CARLOS, R. M. *Dalton trans.*, 2012, 41, 6726. (d) OLIVEIRA, R.M.M. ; DE SOUZA DANIEL, J.F.; CARLOS, R. M.; *J. Mol. Struct.*, 2012, 1031, 269-274. (e) DORO, F.G.; PEPE, I.M.; GALEMBECK, S.E.; CARLOS, R.M.; DA ROCHA, Z.N.; BERTOTTI, M.; TFOUNI, E. *Dalton Trans*, 2011, 40: 24, 6420-6432. (f) SILVA, D. E. S.; CALI, M. P.; PAZIN, W. P.; CARLOS-LIMA, E.; TREVISAN, M. T. S.; VENÂNCIO, T.; ARCISIO-MIRANDA, M.; ITO, A. S.; CARLOS, R. M. *J. Med. Chem.* 2016, 59, 9215-9227.
92. MITAL, M.; ZIORA, Z. Biological applications of Ru(II) polypyridyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2018, 375, 434-458.

93. HADDA, T. B.; BOZECT, H. L. Preparation and characterization of ruthenium complexes with the new 4,4',4"-tri-tert-butylterpyridine ligand and with 4,4'-di-tert-butylbipyridine. *Polyhedron*. 1988, Vol. 7, No. 7, 575-577.
94. VIALA, C.; COUDRET, C. An expeditious route to cis-Ru(bpy)₂C₁₂ (bpy = 2,2'-bipyridine) using carbohydrates as reducers. *Inorganica Chimica Acta*. 2006, Vol. 359, 984–989.
95. SHALAN, H.; COLBERT, A.; NGUYEN, T. T; KATO, M.; CHERUZEL, L. Correlating the para-Substituent Effects on Ru(II)-Polypyridine Photophysical Properties and on the Corresponding Hybrid P450 BM3 Enzymes Photocatalytic Activity. *Inorg. Chem.* 2017, Vol. 56, 6558–6564.
96. CAMILO, M. R. Compostos de metais de transição neuroativos: investigações fotoquímicas, fotofísicas, físico-químicas e citotoxicidade para drogas neuroativas em fase III. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado, 97 p.
97. RABEK, J. F. "Photochemistry" in "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", Wiley&Sons, New York, 1967, Part 2.
98. RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. - Fotopolimerização: princípios e métodos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 4, p. 276-286, 2003.
99. CASPAR, J. V.; MEYER, T. J. "Photochemistry of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+) ion (Ru(bpy)₃²⁺). Solvent effects.". *J. Am. Chem. Soc.* 105, p. 5583-5590, 1983.
100. BARGAWI, K. R.; LLOBET, A.; MEYER, T. J. "Synthetic design of MLCT excited states. Ligand-substituted, mono-2,2'-bipyridine complexes of ruthenium(II)". *J. Am. Chem. Soc.* 110, p. 7751-7759, 1988.
101. Gaussian 09, Revision A.02, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. Jr.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MoOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
102. BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.* 98, p. 5648–5652, 1993.
103. HAY, P. J.; WADT, W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms scandium to mercury". *J. Chem. Phys.* 82, p. 270–283, 1985.
104. HAY, P. J.; WADT, W. R. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for potassium to gold including the outermost core orbitals". *J. Chem. Phys.* 82, p. 299–310, 1985.
105. WADT, W. R.; HAY, P. J. "Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements sodium to bismuth". *J. Chem.*

- Phys. 82, p. 284–298, 1985.
106. MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. "Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects". *Chem. Phys.* 55, p. 117-129, 1981.
 107. MIERTUS, S.; TOMASI, J. "Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes". *Chem. Phys.* 65, p. 239- 245, 1982.
 108. STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M.J. "An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules". *J. Chem. Phys.*, 109, p. 8218-8224, 1998.
 109. GRIMME, S.; "Calculation of the electronic spectra of large molecules". *Rev. Comput. Chem.*, 20, p. 153–218, 2004.
 110. BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. "Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory". *Chem. Phys. Lett.*, 256, p. 454-464, 1996.
 111. CASIDA, M. E.; JAMORSKI, C. CASIDA, K. C.; SALAHUB, D. R. "Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold". *J. Chem. Phys.*, 108, p. 4439-4449, 1998.
 112. VLCEK, A.; ZALIS, S. "Modeling of charge-transfer transitions and excited states in d6 transition metal complexes by DFT techniques". *Coord. Chem. Rev.*, 251, p.258–287, 2007.
 113. VINEGONI, C.; FERUGLIO, P. F.; BRAND, C.; LEE, S.; NIBBS, A. E.; STAPLETON, S.; SHAH, S.; GRYCZYNSKI, I.; REINER, T.; MAZITSCHKE, R.; WEISSLEDER, R. Measurement of drug-target engagement in live cells by two-photon fluorescence anisotropy imaging. *nature protocols*. Vol 12, n 7, 2017.
 114. PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R., *Introdução à Espectroscopia*, Cengage Learning, 2010. p. 716.
 115. NICHOLSON, R.S. "Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics". *Anal. Chem.* 37 (11): 1351–1355. 1965.
 116. DUVALL, S. D.; MCCREERY, R. "Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes". *Anal. Chem.* 71 (20): 4594–4602. 1999.
 117. BOND, A. M.; FELDBERG, S. "Analysis of Simulated Reversible Cyclic Voltammetric Responses for a Charged Redox Species in the Absence of Added Electrolyte". *J. Phys. Chem.* 102 (49): 9966–9974. 1998.
 118. WIGHTMAN, R. M. "Probing Cellular Chemistry in Biological Systems with Microelectrodes". *Science*. 2006, 311 (5767): 1570–1574.
 119. GEIGER, W. E. "Reflections on Future Directions in Organometallic Electrochemistry". *Organometallics*. 2011, volume 30, p. 28-31.
 120. IVANOVA, B. B. et al. *Polyhedron*. 2005, 24, 1624-1630.
 121. WU, Z.; HUANG, R.; XIE, S.; ZHENG, L. *Dalton Trans.* 2011, 40, 8353-8360.
 122. PAZIN, W. M. Anisotropia de fluorescência: aplicações em membranas modelo. Ribeirão Preto, Programa de Pós-graduação em Química – USP, 2012. Dissertação de mestrado. 136 p.
 123. HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise Instrumental*. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.